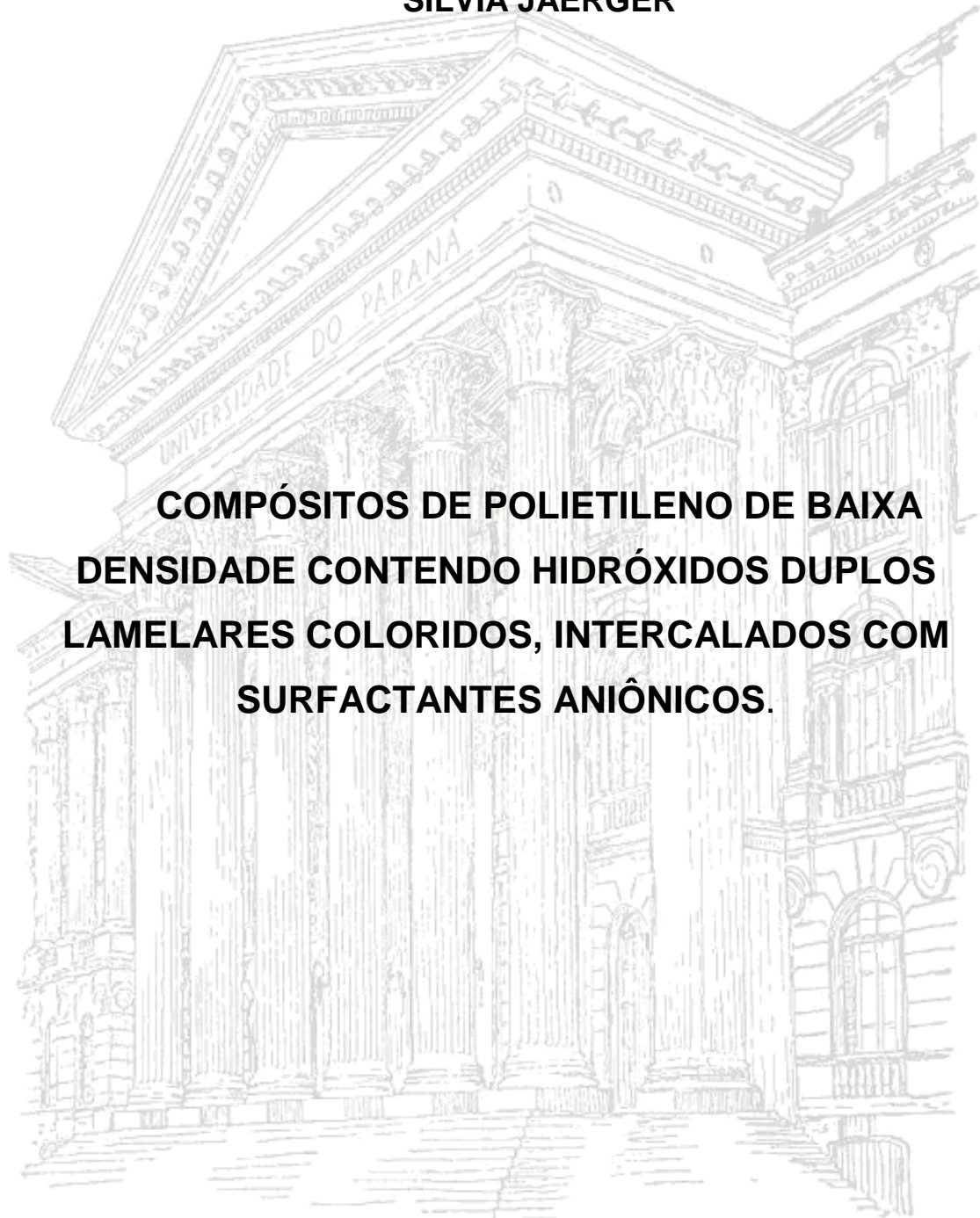


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SILVIA JAERGER



**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES COLORIDOS, INTERCALADOS COM
SURFACTANTES ANIÔNICOS.**

CURITIBA

2017

SILVIA JAERGER

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA
DENSIDADE CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS
LAMELARES COLORIDOS, INTERCALADOS COM
SURFACTANTES ANIÔNICOS.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção de grau de doutor em Química com ênfase em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2017

J22c

Jaeger, Silvia

Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos lamelares coloridos, intercalados com surfactantes aniônicos / Silvia Jaeger. – Curitiba, 2017.

180 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Fernando Wypych .

Bibliografia: p. 147-161.

1. Hidróxidos. 2. Compositos poliméricos. 3. Polietileno. 4. Reologia. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Título.

CDD: 547.03


TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE
CONTENDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES COLORIDOS,
INTERCALADOS COM SURFACTANTES ANIÔNICOS**

por

SILVIA JAERGER

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




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



Prof.^a Dr.^a Liliame Maria Ferrareso Lona
Dep. de Engenharia de Materiais e Bioprocessos – UNICAMP



Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
LACTEC



Prof.^a Dr.^a Sônia Faria Zawadzki
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de julho de 2017.

Dedico este trabalho

Aos meus queridos pais Rita e Raynold, por todo o apoio, amor e por serem exemplos de pessoas.

“Eu faço parte dos que pensam que a Ciência é belíssima. Um cientista em um laboratório não é apenas um técnico, ele é também uma criança diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fada.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

A Deus e seus anjos de luz.

Ao professor Fernando Wypych por sempre exigir o melhor de seus alunos, e com isso contribuir em uma formação de sucesso. Agradeço também pela sua paciência, incentivo, contribuição com seu vasto conhecimento para realização da dissertação de mestrado e desta tese.

Aos professores Dr Gert Heinrich e Dr Udo Wagenchnecht pelo apoio, suporte técnico e o meu aceite para realização do estágio sanduíche no Instituto de Leibniz (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden) na Alemanha.

Ao professor Dr Andreas Leuteritz pela dedicação em me ajudar com todas as dúvidas e paciência ao longo de todo o período de seis meses do estágio sanduíche.

À professora Dr^a Jaísa Fernandes Soares, coordenadora da pós-graduação em química, pelo suporte técnico.

À professora Dr^a Sônia Faria Zawadzi pelas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Aos professores Dr^a Sônia Faria Zawadzi, Dr^a Shirley Nakagaki, Dr Rilton Alves de Freitas pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos amigos do LAQMA, Suélen Crevelim e Roger Borges pelas medidas de difração de raios X.

Agradeço também outros professores pela realização dos experimentos e auxílio nas discussões dos resultados durante o estágio sanduíche: Dr Dieter Jehnichen (WAXS), Dr Mikhail Milanin (FTIR), Dr Ulrich Oertel (UV-Vis), Dr^a Maria auf der Landwehr (MCC), Dr Martin Müller (MCC).

Um agradecimento especial às técnicas Liane Häussler (TGA/DTG) e Frau Ivannov (Reologia, preparação dos filmes, auxílio nos equipamentos de fusão e extrusão) por sempre estarem dispostas a conversar e realizar os experimentos pedidos durante o estágio sanduíche.

Ao centro de microscopia eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná e seus técnicos Deonir Agustini, Luis Gustavo de Matos dos Santos, e o senhor Luís pelas medidas de microscopia das amostras.

À Braskem pela doação do polietileno de baixa densidade (PEBD-608) livre de aditivos.

Aos amigos do LAQMA e do departamento de química Ana Cristina Trindade Cursino, Fábio Lisboa, Eduardo Paiva, Suélen Crevelim da Silva, Roger Borges, Swami Maruyama, Vicente Kupfer, Ravena Maia, Lilian Amaral, Henrique Bortolaz, Karen Mary

Mantovani, Kamila Colombo, Vinicius Kothe, Neffer Harvy, Rodrigo Barbosa Pinto pela amizade e momentos de descontração.

Ao suporte financeiro da CAPES durante a estadia no Brasil e CNPQ (Ciências sem fronteiras) durante o período de estágio sanduíche.

À minha família, mãe Rita de Cássia Jaerger, meu pai Raynold Jaerger, minha irmã amada Stela Jaerger pelos exemplos de pessoas, por todo o apoio, amor incondicional e por se dedicarem a minha educação. Ao meu marido Bruno Bastos por todo amor, amizade, apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.

A todos que colaboraram na realização deste trabalho de forma direta ou indiretamente.

RESUMO

Na presente tese hidróxidos duplos lamelares (HDLs) contendo diversos M^{2+} foram preparados por diversos métodos para a obtenção de um composto lamelar puro e bem cristalino, os quais foram usados como aditivos em matriz polimérica. Na primeira etapa de estudo, os HDLs foram hidrofobizados com a intercalação dos ânions orgânicos dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato. Esses compostos lamelares hidrofóbicos foram caracterizados por diversas técnicas instrumentais, as quais comprovaram a formação de HDLs com boa cristalinidade e empilhamento basal contendo os ânions orgânicos intercalados. Depois de caracterizados, os HDLs verdes (contendo Ni/Al) e rosa (contendo Co/Al) foram utilizados como aditivo funcionais em polietileno de baixa densidade (PEBD) livre de aditivos, em percentagens de 0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0 % (m/m). Amostras com teores de cargas entre 0,2 a 5,0 % apresentaram, em geral, a manutenção do módulo de Young e a resistência à tração, tendendo à redução com a adição de 7% de carga. Os compósitos apresentavam boa homogeneidade de cor e dispersão do aditivo no polímero. A maioria dos nanocompósitos apresentou alongamentos similares, embora o compósito contendo HDL de Ni/Al intercalado com estearato tenha se destacado, com aumento de alongamento de 300%. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X dos nanocompósitos de PEBD indicaram que com baixo teor de aditivo, os cristais dos HDLs foram delaminados/esfoliados na matriz polimérica. Todas as amostras dos compósitos contendo HDL de Co/Al mostraram a formação de um domínio cristalino de alta temperatura no PEBD, induzido pelo aditivo. As propriedades reológicas indicaram em geral a redução do módulo de cisalhamento devido à incompatibilidade entre algumas regiões de HDL e PEBD, promovendo a separação de fases. No entanto, a interação dos HDLs de Ni/Al com a superfície polimérica indicou alta afinidade do HDL com PEBD em comparação com o aditivo contendo HDL de Co/Al, formando redes permanentes. Na segunda etapa de estudo, HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al hidrofílicos e hidrofóbicos foram utilizados como aditivos (2 e 4%) na matriz de PEBD modificado com anidrido maleico. Em geral, os resultados mostraram que os aditivos hidrofóbicos estavam bem dispersos na matriz polimérica, as entalpias de fusão e cristalização foram reduzidas com a adição do aditivo hidrofóbico, indicando boa interação entre a carga e a matriz polimérica, reduzindo o índice de cristalinidade o polímero. Os compósitos, também apresentaram redução da inflamabilidade, conforme indicado pela calorimetria de combustão de microescala.

Palavras-Chaves: hidróxidos duplos lamelares, compósitos coloridos, polietileno de baixa densidade, propriedades mecânicas, reologia.

ABSTRACT

In the present thesis, layered double hydroxides (LDH) containing several M^{2+} were prepared by several methods to obtain a pure crystalline layer compound, which were used as additives in polymer matrix. In the first stage of study, LDHs were hydrophobized with the intercalation of organic anions dodecylsulfate, laurate, palmitate and stearate. These hydrophobic layer compounds were characterized by several instrumental techniques, which proved the formation of LDHs with good crystallinity and basal stacking containing organic anions intercalated. After characterization, green (containing Ni/Al) and pink (containing Co/Al) LDHs were used as functional additive in low density polyethylene (LDPE) free of additives, in percentages of 0.2; 0.5; 2.0; 5.0 and 7.0% (w/w). Samples with filler contents between 0.2 and 5.0% showed, in general, the maintenance of the Young's modulus and the tensile strength, tending to the reduction with the addition of 7% of filler. The composites had good color homogeneity and dispersion of the additive in the polymer. Most of the nanocomposites presented similar stretches, although the composite containing Ni/Al LDH intercalated with stearate was highlighted, with a 300% elongation increase. The X-ray scanning and diffraction electron microscopy results of LDPE nanocomposites indicated that with low additive content, the LDH crystals were delaminated/exfoliated in the polymer matrix. All samples of composites containing Co/Al LDH showed the formation of a high temperature crystalline domain in LDPE, induced by the additive. The rheological properties indicated in general the reduction of the shear modulus due to the incompatibility between some regions of LDH and LDPE, promoting the separation of phases. However, the interaction of Ni/Al LDHs with polymer surface indicated high affinity of LDH with LDPE compared to the additive containing Co/Al LDH, forming permanent networks. In the second stage of study, hydrophilic and hydrophobic Ni/Al, Co/Al and Zn/Al LDHs were used as additives (2 and 4%) in maleic anhydride modified LDPE matrix. In general, the results showed that the hydrophobic additives were well dispersed in the polymer matrix; the enthalpies of melting and crystallization were reduced with the addition of the hydrophobic additive, indicating good interaction between the filler and the polymer matrix, reducing the polymer crystallinity index. The composites also showed reduced flammability, as indicated by the micro scale combustion calorimetric.

Keywords: Layered double hydroxides, colored composites, low density polyethylene, mechanical properties, rheology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES [13].....	30
FIGURA 2: ESTRUTURA DA BRUCITA. VISÃO LATERAL (A) E DA SUPERFÍCIE (B) DA ESTRUTURA [14].....	31
FIGURA 3: VISÃO LATERAL DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO [24]...	32
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIVERSOS POLÍTIPOS DE HDLS. OS ÂNIONS INTERCALADOS FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.....	34
FIGURA 5: HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES ENCONTRADOS NA NATUREZA NA FORMA DOS SEGUINTE MINERAIS: HIDROTALCITA ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$) [33] (A), PIROURITA ($Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}[CO_3]\cdot 4H_2O$) [34] (B) E MANASSEITA ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$) [35](C).....	35
FIGURA 6: RESULTADOS DE MET E DRX DE DIFERENTES ESTADOS DE DSIPERSÃO DE ARGILA EM POLÍMEROS [62].....	40
FIGURA 7: PADRÕES DE RAIOS PARA OS HDLS E NANCOMPÓSITOS: HDL-PSS (A), HDL-PVS (B) E HDL-CO ₃ (C)	41
FIGURA 8: POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO E ESFOLIAÇÃO DO HDL [73].	43
FIGURA 9: ILUSTRAÇÃO E IMAGENS DE MET DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO DA ARGILA ORGANOCLAY/PA6: DESMONTE DA PILHA DE PLAQUETAS PARA EMPILHAMENTOS MENORES (A) E AS PLAQUETAS SÃO SEPARADAS PELO PROCESSO COMBINADO DE DE DIFUSÃO / CISALHAMENTO (B) ADAPTADO DE [63,67].	45
FIGURA 10: CURVAS DE TRAÇÃO PARA O PA6 PUTO EM NANOCOMPÓSITOS DE PA6/HDL COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE CARGA (A); RESISTENCIA AO ESCOAMENTO E MODULO ELÁSTICO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HDL (B) E RESISTÊNCIA A TRAÇÃO E ALONGAMENTO DE RUPTURA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HDL (c). [71].....	46
FIGURA 11: CURVAS TÍPICAS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DO PEBD PURO, FORNECIDAS PELO EQUIPAMENTO.....	47
FIGURA 12: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS [83].....	48

FIGURA 13: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (A), ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADAS (B) DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HDL [90]	51
FIGURA 14: A INFLUÊNCIA DE MATRIZES POLIMÉRICAS POLAR (PE-G-MA) E NÃO POLAR (PE) NO: MÓDULO DE ARMAZENAMENTO VS. FREQUÊNCIA (A) E VISCOSIDADE COMPLEXA VS. FREQUÊNCIA (B) [105].....	53
FIGURA 15: NÍVEIS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS PREDOMINANTES NOS GRUPOS CRMÓFOROS E COMPRIMENTOS DE ONDA TÍPICOS PARA OCORRER A TRANSIÇÃO [122].....	56
FIGURA 16: REPRESENTAÇÕES DA REGRA DE SELEÇÃO DE LAPORTE [123].	58
FIGURA 17: DIAGRAMA DE ENERGIA PARA UM COMPLEXO OCTAÉDRICO COM CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA d^8 E AS TRANSIÇÕES ESPERADAS[124].	59
FIGURA 18: CÉLULA UNITÁRIA ORTORRÔMBICA NAS CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO DO CRISTAL DE POLIETILENO (A) [126] E CADEIA POLIMÉRICA DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (B) [125].	60
FIGURA 19: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DOS HDLS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.....	65
FIGURA 20: IMAGENS DA MICROEXTRUSORA A) E MICROINJETORA B) UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	70
FIGURA 21: FOTOS DIGITAIS DOS CORPOS DE PROVA. COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO HDL DE Ni/Al (A);HDL DE Co/Al(B) E MEDIDAS DO CORPO DE PROVA, CONSIDERANDO ESPESSURA 3,27 MM (C).	70
FIGURA 22: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: HNiAlDU (A), HNiAlDT3 (B), HNiAlLT3 (C) E HNiAlPT3 (D).	75
FIGURA 23: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS.A - HNiU (A), HNiUCL (B), HNiUDT (C), HNiULT (D), HNiUPT (E) E HNiUST (F); B - HCoU (A), HCoUCL (B), HCoUDT (C), HCoULT (D), HCoUPT (E) E HCoUST (F).	77
FIGURA 24: DESENHO ESQUEMÁTICO PARA A INTERCALAÇÃO DO ÂNION DODECILSULFATO HIDRATADO EM UM HDL DE ZN E AL NA RAZÃO MOLAR 2:1.	79

FIGURA 25: ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS: HNiALDU(A), HNiALDT3 (B), HNiALLT3 (C) E HNiALPT3 (D).	81
FIGURA 26: ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS: A – HNIU (A), HNIUCL (B), HNIUDT (C), HNIULT (D), HNIUPT (E) E HNIUST (F); B – HCoU (A), HCoUCL (B) HCoUDT (C), HCoULT (D), HCoUPT (E) E HCoUST (F).	81
FIGURA 27: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTG) PARA: A - HNIU(A), HNIUCL (B), HCoU (C), HCoUCL (D); B - HNIUDT (A), HNIULT (B), HNIUPT (C), HNIUST (D) E C - HCoUDT (A), HCoULT (B), HCoUPT (C), HCoUST (D).	84
FIGURA 28: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA OS COMPOSTOS: HNIUDT (A), HNIULT (B), HNIUPT (C) E HNIUST (D). ..	87
FIGURA 29: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA OS COMPOSTOS: HCoUDT (A), HCoULT (B), HCoUPT (C) E HCoUST (D).	88
FIGURA 30: ANÉIS DE DIFRAÇÃO E DADOS ESTRUTURAIS DO OURO.	88
FIGURA 31: RELAÇÃO DOS VALORES DOS RAIOS DOS ANÉIS DO PADRÃO DE OURO E O INVERSO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR.	88
FIGURA 32: IMAGENS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA PARA OS COMPOSTOS HNIUCL (A), HNIUDT (B), HNIULT (C), HPT (D) E HNIUST (E).	89
FIGURA 33: IMAGENS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA PARA OS COMPOSTOS HCoUCL (A), HCoUDT (B), HCoULT (C), HCoUPT (D) E HCoUST (E).	90
FIGURA 34: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SUPERCÉLULA DE UM HDL COM RAZÃO MOLAR DOS METAIS M ^{II} :M ^{III} IGUAL 2:1. SOMENTE SÃO REPRESENTADOS OS METAIS DA LAMELA PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.	91
FIGURA 35: MÓDULO DE YOUNG VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO.	95
FIGURA 36: TENSÃO MÁXIMA VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO.	96
FIGURA 37: ALONGAMENTO VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO	96
FIGURA 38: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNIUDT, HNIULT, HNIUPT E HNIUST COMO CARGAS.	97
FIGURA 39: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNIUDT, HNIULT, HNIUPT E HNIUST COMO CARGAS.	98

FIGURA 40: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNIUDT, HNIULT, HNIUPT E HNIUST COMO CARGAS.....	98
FIGURA 41:MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS.....	101
FIGURA 42:TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS.....	101
FIGURA 43: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS.....	101
FIGURA 44: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA COMPÓSITOS CONTENDO: A - HNIUDT 0,2% (A),HNIUDT 7,0% (B), HNIULT 0,2 % (C), HNIULT 7,0 % (D), HNIUPT 0,2 % (E), HNIUPT 7,0 % (F), HNIUST 0,2 % (G) E HNIUST 7,0% (H). B - HCoUDT 0,2% (A),HCoUDT 7,0% (B), HCoULT 0,2 % (C), HCoULT7,0 % (D), HCoUPT 0,2 %, (E), HCoUPT 7,0 % (F), HCoUST 0,2 % (G) E HCoUST 7,0% (H).....	102
FIGURA 45: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUAS DERIVADAS (DTG) DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS.A – HNIUDT (A), HNIULT (B), HNIUPT (C), HNIUST (D); B – HCoUDT (A), HCoULT (B), HCoUPT (C), HCoUST (D).....	103
FIGURA 46: CURVAS DE TAXA DE LIBERAÇÃO DE CALOR (HRR) PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DOS HDLS: A- PEBD (A), HNIUDT (B), HNIULT (C), HNIUPT (D) E HNIUST (E). B – PEBD (A), HCoUDT (B), HCoULT (C), HNIUPT (D) E HNIUST (E).	106
FIGURA 47: MÓDULO DE CISALHAMENTO VERSUS FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 0,2-7,0 % DOS HDLS HNIULT (A1,A2) E HNIUST (B1,B2), À 190 °C.....	107
FIGURA 48: CURVAS MESTRE DEG' E G" VERSUS A FREQUÊNCIA USANDO FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO HDL DE NI/AL INTERCALADOS COM: DDS (A1, A2); STE (B1, B2); PAL (C1, C2) E LAU (D1, D2). USANDO COMO REFERENCIA O POLÍMERO PURO.....	108
FIGURA 49: FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL (A_v) USADO DEVIDO AS CARGA HDL DE NI/AL NO PEBD. OS VALORES DE A_v FORAM CALCULADOS BASEADOS NO MODULO DE CISALHAMENTO G' DO PEBD À 190 °C.	110

FIGURA 50: VALORES DE VISCOSIDADE COMPLEXA (η^*) OBTIDOS DAS CURVAS DE G'_{AV} E G''_{AV} PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO HDL DE Ni/AL INTERCALADOS COM DDS (A), STE (B), PAL (C) E LAU (D).....	111
FIGURA 51: MÓDULO DE CISALHAMENTO VERSUS FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO OS HDLS DE Co/AL INTERCALADOS COM LAU (A1, A2)E STE (B1, B2), COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.	112
FIGURA 52: CURVAS MESTRE DE G' E G'' VERSUS A FREQUÊNCIA USANDO FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO HDLS DE Co/AL INTERCALADOS COM DDS(A1,A2), STE (B1, B2), LAU (c1, c2)E PAL (D1, D2).....	113
FIGURA 53: FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL (A_V) USADO DEVIDO AS CARGAS DE HDL DE Co/AL EM PEBD.	114
FIGURA 54: VISCOSIDADE COMPLEXA (η^*) OBTIDAS DE G'_{AV} E G''_{AV} PARA COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL DE Co/AL INTERCALADOS COM DDS (A), STE (B), LAU (C) E PAL (D).	114
FIGURA 55: CURVAS DE DSC PARA: O POLÍMERO PURO PEBD (A) E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS HNIUDT (B), HNIULT (C), HNIUPT (D) E HNIUST (E). * = RELAXAÇÃO DO PEBD.....	115
FIGURA 56: CURVAS DE DSC PARA: O POLÍMERO PURO PEBD (A) E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HCoUDT (B), HCoULT (C), HCoUPT (D) E HCoUST (E). * = RELAXAÇÃO DO PEBD	116
FIGURA 57: CURVAS DE DSC PARA OS COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,2; 0,5E 7,0 % DAS CARGAS: A –HCoUST E B –HCoUPT.....	116
FIGURA 58:IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HNIUDT (A), HNIUST (B), HNIULT (C), HNIUPT (D)	119
FIGURA 59: IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HCoUDT (A), HCoUST (B), HCoULT (C) E HCoUPT (D).....	120
FIGURA 60: IMAGENS DE MET PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HDL DE Ni/AL: HNIUDT (A), HNIUST (B), HNIULT (C), HNIUPT (D);	121

FIGURA 61: IMAGENS DE MET PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HDL DE Co/AL HCoUDT (A), HCoUST (B), HCoULT (c) E HCoUPT (D).....	121
FIGURA 62: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARA OS HDLS: HNIUDT (A), HNIULT (B), HNIUPT (c) E HNIUST (D).	122
FIGURA 63: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARA OS HDLS DE Ni/AL INTERCALADO COM: A - DODECILSULFATO E SEUS COMPOSITOS, B- LAURATO E SEUS COMPÓSITOS, C – PALMITATO E SEUS COMPÓSITOS, D – ESTEARATO E SEUS COMPÓSITOS. SENDO HDL (A), PEBD (B), COMPÓSITOS CONTENDO 0,2 % (c), COMPÓSITOS CONTENDO 2,0 % (D) E COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % (E).	123
FIGURA 64: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARADOS HDLS: HCoUDT (A), HCoULT (B), HCoUPT (c) E HCoUST (D).	125
FIGURA 65: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARA OS HDLS DE Co/AL INTERCALADO COM: A - DODECILSULFATO E SEUS COMPOSITOS, B- LAURATO E SEUS COMPÓSITOS, C – PALMITATO E SEUS COMPÓSITOS, D – ESTEARATO E SEUS COMPÓSITOS. SENDO HDL (A), PEBD (B), COMPÓSITOS CONTENDO 0,2 % (c), COMPÓSITOS CONTENDO 2,0 % (D) E COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % (E).	125
FIGURA 66: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA A:HNI (A), HNiD (B), HNiS (C); B: HCo (A), HCoD (B), HCoS (c); E C: HZNNO ₃ COM (A), HZND ₃ COM (B), HZNS ₃ COM (c).....	127
FIGURA 67: ESPECTROS DE FTIR PARA OS COMPOSTOS A: HNI (A), HNiD (B), HNiS (c); B: HCo (A), HCoD (B), HCoS (c); E C: HZNNO ₃ COM (A), HZND ₃ COM (B), HZNS ₃ COM (c).	129
FIGURA 68:CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTG) PARA: A – HNI (A), HNiD (B), HNiS (c); B – HCo (A), HCoD (B), HCoS (c) C HZNNO ₃ COM (A), HZND ₃ COM (B) E HZNS ₃ COM (c).	131
FIGURA 69: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA OS COMPOSTOSHZNALNO ₃ COM (A), HZNALDDSCOM (B) E HZNALSTCOM (c).....	133
FIGURA 70: IMAGENS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (SAED) PARA HZNALNO ₃ COM (A), HZNALDDSCOM (B) E HZNALSTCOM (c).	133

FIGURA 71: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 4,0 % DAS CARGAS: HNi (A), HNiD (B), HNiS (c), HCo (D), HCoD (E), HCoS (F), HZNNO ₃ COM (G), HZNDcom(I) E HZNSCOM (F).....	135
FIGURA 72: CURVAS DE ANÁLISE TERMICA (TGA/DTG) PARA O PEBD PURO E COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADO CONTENDO 4,0 % DOS HDLSD E Ni/AL, Co/AL E Zn/AL COMO CARGA.	136
FIGURA 73: CURVAS DE DSC PARA: POLÍMERO PURO (A), COMPÓSITOS CONTENDO A,A': 2 % HNiU (B), 4% HNiU (c), 2% HNiUDT (D), 4 % HNiUDT (E), 2 % HNiUST (F), 4 % HNiUST (g); B,B': 2 % CoU (B), 4% CoU (c), 2 % HCoUDT (D), 4 % HCoUDT (E), 2 % HCoUS (F), 4 % HCoUST (G); C,C': 2 % HZNNO ₃ COM (B), 4% HZNNO ₃ COM (C), 2 % HZND COM (D), 4 % HZND COM (E), 2 % HZNSCOM (F), 4 %H ZNSCOM (G). A,B,C= PRIMEIRO RESFRIAMENTO, A',B',C' = SEGUNDO AQUECIMENTO.....	137
FIGURA 74: CURVAS DE TAXA DE LIBERAÇÃO DE CALOR PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADOS CONTENDO 2,0 E 4,0 % DOS HDLS HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS DE: A – Ni/AL, B – Co/AL E C – Zn/AL.	139
FIGURA 75: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HIDROXISSAL DE Zn NA PRESENÇA DE ANATASE (A) E HIDROXISSAL DE Zn INTERCALADO COM O ÍON DODECILSULFATO (B). * PICOS CARACTERÍSTICOS DA ANATASE.....	169
FIGURA 76: PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O MINERAL HIDROZINCITA (HIDROXICARBONATO DE ZINCO) (A) [175] E ANATASE (B) [176].....	170
FIGURA 77: ESPECTRO DE FTIR PARA AS AMOSTRAS: HIDROXISSAL DE Zn INTERCALADO COM CARBONATO (A) E INTERCALADO COM DODECILSULFATO (B). A AMOSTRA ESTÁ NA PRESENÇA DE TEOR DESCONHECIDO DE ANATASE.....	171
FIGURA 78: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) PARA AS AMOSTRAS: HIDROXISSAL DE Zn INTERCALADO COM CARBONATO (A) E INTERCALADO COM DODECILSULFATO (B). A AMOSTRA ESTÁ NA PRESENÇA DE TEOR DESCONHECIDO DE ANATASE.....	171
FIGURA 79: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADOCOM ANIDRIDO MALEICO (A) E APÓS ADIÇÃO DE 1,0 % DO HIDROXISSAL DE Zn CONTENDO ANATASE ANTES (B) E APÓS	

INTERCALAÇÃO COM DDS(c) EHSL PURO, INTERCALADO COM DDS (D).* = AL DO PORTA AMOSTRAS.....	172
FIGURA 80: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DO PEBD (A)E COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 1,0 % DO HIDROXISSAL DE ZN CONTENDO ANATASE, ANTES (B) E APÓS TROCA PELO ÍON DDS (C).	173
FIGURA 81: CURVAS DE DSC: A - CURVA DE FUSÃO E B -CURVA DE CRISTALIZAÇÃO PARA PEBD PURO (A), COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO HIDROXISSAL DE ZN NA PRESENÇA DE ANATASE, ANTES (B) E APÓS TROCA IÔNICA COM DDS (C). OS COMPÓSITOS CONTINHAM 1,0 % DE CARGA.....	174
FIGURA 82: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPOSTO HCUALDT3.	174
FIGURA 83: ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO HCUALDT3.	175
FIGURA 84: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NADDS E HCUALDT3 COMO CARGAS.....	176
FIGURA 85:TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NADDS E HCUALDT3 COMO CARGAS.....	177
FIGURA 86: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NADDS E HCUALDT3 COMO CARGAS.....	178
FIGURA 87: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HCUALDT3 (A), PEBD (B) E COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,5 % DE HCUALDT3 (C), 2,0 % DE HCUALDT3 (D) E 7,0 % DE HCUALDT3 (E).....	179
FIGURA 88: ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS) PARA:HCUALDT3 (A), PEBD, COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO (B), 0,2% (C),0,5 % (D), 2,0%(E), 5,0% (F) E 7,0 % (G) DE HCUALDT3 COMO CARGA...	179

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: pHs LIMITES PARA SÍNTESE DE ALGUNS HDLS [37].....	36
TABELA 2: QUANTIDADES MOLARES DOS ÍONS NA PREPARAÇÃO DOS HDLS.....	65
TABELA 3: IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE HDLS SINTETIZADOS.	68
TABELA 4: COMPÓSITOS PREPARADOS NA EXTRUSORA COM O PEBD FORNECIDO PELA BRASKEM.	69
TABELA 5: COMPÓSITOS PREPARADOS NA EXTRUSORA COM O PEBD CONTENDO ANIDRIDO MALEICO.	71
TABELA 6: DISTANCIAS BASAIS PARA OS HDLS DE Ni/AL E Co/AL, VALORES TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS.....	80
TABELA 7: BANDAS DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.	82
TABELA 8: CÁLCULOS DAS PERCENTAGENS DE RESÍDUO TEÓRICO CONSIDERANDO RAZÃO MOLAR 2:1 E 3:1 ($M^{II}:M^{III}$) E HDLS ANIDROS.....	85
TABELA 9: PORCENTAGEM DE RESÍDUO A PARTIR DAS MEDIDAS DE TGA DA FIGURA 16.....	85
TABELA 10: DISTÂNCIAS INTERPLANARESE PARÂMETROS DE REDE DETERMINADOS A PARTIR DA DISTÂNCIA ENTRE OS SPOTS DA FIGURA 21	90
TABELA 11: DISTÂNCIAS INTERPLANARESE PARÂMETROS DE REDE DETERMINADOS A PARTIR DA DISTÂNCIA ENTRE OS SPOTS DA FIGURA 22.	91
TABELA 12: PARÂMETROS DE REDE a CALCULADOS A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA FIGURA 12 A-B.....	92
TABELA 13: VALORES DOS PARÂMETROS PARA A EQUAÇÃO 20 DA LEI DE VEGARD.	92
TABELA 14: VALOR DO PARÂMETRO DE REDE (a_{HDL}) CALCULADO A PARTIR DA LEI DE VEGARD.....	92
TABELA 15: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS, VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO.....	94
TABELA 16: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS CONTENDO HNIUDT, HNIULT, HNIUPT E HNIUST COMO CARGAS.....	97

TABELA 17: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS	100
TABELA 18: RESULTADOS OBTIDOS PELAS MEDIDAS DE MCC DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 7,0 % DO HDL COMO CARGA.....	105
TABELA 19: PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS DAS CURVAS DE DSC PARA O POLÍMERO PURO E COMPÓSITOS.....	117
TABELA 20: CORES ABSORVIDAS E OBSERVADAS NO ESPECTRO VISÍVEL	124
TABELA 21: RESULTADO DA MISTURA DAS CORES.....	124
TABELA 22: CÁLCULOS DAS DISTÂNCIAS BASAIS DOS HDLs.....	128
TABELA 23: CÁLCULOS DAS PERCENTAGENS DE RESÍDUO TEÓRICOS DOS HDLs, CONSIDERANDO RAZÃO MOLAR 2:1 E 3:1 ($M^{II}:M^{III}$) E MATERIAIS ANIDROS.....	132
TABELA 24: CÁLCULO DAS PERCENTAGENS DE RESÍDUO A PARTIR DA ANÁLISE TÉRMICA DA FIGURA 55.....	132
TABELA 25: DISTÂNCIAS INTERPLANARES CALCULADAS A PARTIR DOS SPOTS (FIGURA 56) E RESPECTIVAS INDEXAÇÕES.	134
TABELA 26: PARÂMETROS DE REDE a CALCULADOS A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA FIGURA 52 E DAS IMAGENS DE SAED DA FIGURA 56.....	134
TABELA 27: PARÂMETRO DE REDE a_{HDL} CALCULADO A PARTIR DA LEI DE VEGARD.....	134
TABELA 28: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDLs HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS DE Ni^{2+}/Al^{3+} , Co^{2+}/Al^{3+} E Zn^{2+}/Al^{3+}	138
TABELA 29: RESULTADOS OBTIDOS PELAS MEDIDAS DE MCC PARA OS COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO OS HDLs DE Ni^{2+}/Al^{3+} , Co^{2+}/Al^{3+} E Zn^{2+}/Al^{3+}	140
TABELA 30: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADOS CONTENDO HIDROXISSAIS DE ZN E TI	173
TABELA 31: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NADDS E HCUALDT3 COMO CARGAS	177
TABELA 32 TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NADDS E HCUALDT3 COMO CARGAS.....	177

TABELA 33 : ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NADDS E HCUALDT3 COMO CARGAS.....	178
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

NP	Nanocompósitos
HDLs	hidróxidos duplos lamelares
PEBD	polietileno de baixa densidade
CTA	capacidade de troca iônica
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
ASTM	American Society for Testing and Materials,
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato sintetizado via
HNiAIDT3	método de co-precipitação
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion laurato sintetizado via método
HNiAILT3	de co-precipitação
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion palmitato sintetizado via
HNiAIPT3	método de co-precipitação
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato sintetizado via
HNiAIDU	método da uréia
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion carbonato sintetizado via
HNiU	método da uréia
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion cloreto obtido pelo método de
HNiUCI	troca iônica
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo
HNiUDT	método de troca iônica
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion laurato obtido pelo método de
HNiULT	troca iônica
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion palmitato obtido pelo método
HNiUPT	de troca iônica
	HDL de Ni/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método
HNiUST	de troca iônica
	HDL de Co/Al intercalado com ânion carbonato sintetizado via
HCoU	método da uréia
	HDL de Co/Al intercalado com ânion cloreto obtido pelo método de
HCouCI	troca iônica
	HDL de Co/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo
HCoUDT	método de troca iônica
	HDL de Co/Al intercalado com ânion laurato obtido pelo método de
HCoULT	troca iônica
	HDL de Co/Al intercalado com ânion palmitato obtido pelo método
HCoUPT	de troca iônica
	HDL de Co/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método
HCoUST	de troca iônica
	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de
PHNiAIDT3	Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato sintetizado via método
	de co-precipitação como aditivo
	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de
PHNiUDT	Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo método de
	troca iônica como aditivo
	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de
PHNiULT	Ni/Al intercalado com ânion laurato obtido pelo método de troca

iônica como aditivo

PHNiUPT	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de Ni/Al intercalado com ânion palmitato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PHNiUST	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de Ni/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PHCoUDT	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PHCoULT	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion laurato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PHCoUPT	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion palmitato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PHCoUST	Compósito de polietileno de baixa densidade contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
HZnNO ₃ co m	Hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (2:1) comercial
HZnDcom	Hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (2:1) comercial intercalado com ânion orgânico obtido pelo método de troca iônica
HZnScom	Hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (2:1) comercial intercalado com ânion estearato
HNi	HDL de Ni/Al intercalado com ânion carbonato sintetizado via método da uréia
HNiD	HDL de Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo método de troca iônica
HNiS	HDL de Ni/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método de troca iônica
HCo	HDL de Co/Al intercalado com ânion carbonato sintetizado via método da uréia
HCoD	HDL de Co/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo método de troca iônica
HCoS	HDL de Co/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método de troca iônica
PG- ZnNO ₃ com	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (2:1) comercial como aditivo
PG- ZnDDScm	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (3:1) comercial intercalado com ânion orgânico obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PG- ZnSTEcom	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (2:1) comercial intercalado com ânion estearato como aditivo
PG-HNi	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com

	anidrido maleico contendo HDL de Ni/Al intercalado com ânion carbonato sintetizado via método da uréia como aditivo
PG-HNiD	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo HDL de Ni/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PG-HNiS	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo HDL de Ni/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PG-HCo	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion carbonato sintetizado via método da uréia como aditivo
PG-HCoD	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion dodecilsulfato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
PG-HCoS	Compósito de polietileno de baixa densidade modificado com anidrido maleico contendo HDL de Co/Al intercalado com ânion estearato obtido pelo método de troca iônica como aditivo
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
DRX	Difração de raios X em pó
WAXS	difração de raios X usando espalhamento de raios X de grande ângulo
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	análise por calorimetria diferencial de varredura
DRUV-Vis	espectros eletrônicos de UV-Vis registrados por reflectância difusa
MCC	Microcalorimetria de combustão
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
SAED	difração de elétrons em área selecionada
TCE	taxa de liberação de calor específico
CLC	capacidade de liberação de calor
LTC	liberação total de calor
PTLC	valores medidos do pico da taxa de liberação de calor
DDS	Dodecilsulfato
LAU	Laurato
PAL	Palmitato
STE	Estearato
G'	Módulo de armazenamento ou elástico
G''	Módulo viscoso

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	27
1.1	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	29
1.1.1	Métodos de sínteses	35
1.2	COMPÓSITOS	38
1.2.1	HDLs em nanocompósitos poliméricos.....	40
1.2.2	Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos contendo HDLs.....	42
1.2.3	Caracterizações dos nanocompósitos poliméricos contendo HDLs.....	45
1.2.3.1	Propriedades Mecânicas.....	45
1.2.3.2	Propriedades térmicas e de antichama.....	49
1.2.3.3	Propriedades reológicas	52
1.2.3.4	Compósitos poliméricos coloridos contendo HDLs	54
1.3	POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE	59
2.0	OBJETIVOS.....	63
2.1	OBJETIVO GERAL	63
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	63
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1	MATERIAIS.....	64
3.2	PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS LAMELARES.....	64
3.2.1	Investigação da melhor rota de síntese para HDLs	64
3.2.1.1	Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (na razão $M^{2+}/M^{3+} = 3:1$) intercalados com ânions orgânicos via co-precipitação	64
3.2.1.2	Preparação dos compostos lamelares intercalados com o surfactante dodecilsulfato via método da uréia	66
3.2.2	Métodos de síntese prioritários para obtenção de HDLs como aditivos de nanocompósitos poliméricos	66
3.2.2.1	Preparação dos compostos lamelares via método da uréia.....	66

3.2.2.2	Processo de troca iônica dos HDLs HNiU e HCoU.....	67
3.2.2.3	Troca iônica com íon dodecilsulfato.....	67
3.2.2.4	Troca iônica com os íon laurato, palmitato e estearato.....	68
3.3	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	69
3.3.1	Preparação dos compósitos poliméricos contendo HDLs de Ni/Al e Co/Al como carga	69
3.3.2	Preparação dos compósitos poliméricos de PEBD Modificado com anidrido maleico (PG) contendo HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al.....	70
3.4	ENSAIO DE TRAÇÃO	71
3.5	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ...	72
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Ni/Al e Co/Al	75
4.1.1	Difratogramas de raios X (DRX)	75
4.1.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	81
4.1.3	Medidas de análise térmica (TGA/DTG)	83
4.1.4	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED).....	86
4.2	COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO OS HDLs DE Ni/A E Co/Al	93
4.2.1	Propriedades mecânicas dos compósitos: PHNiALDT, PHNiUDT e PHNiULT variando o tempo de extrusão.....	93
4.2.2	Propriedades mecânicas dos compósitos PHNiUDT, PHNiULT, PHNiUPT e PHNiUST variando porcentagem de carga.....	96
4.2.3	Propriedades mecânicas dos compósitos PHCoUDT, PHCoULT, PHCoUPT e PHCoUST variando porcentagem de carga.....	99
4.2.4	Difração de raios X de alto ângulo (WAXS)	102
4.2.5	Medidas de análise térmica dos compósitos	103
4.2.6	Medidas de microcalorimetria de combustão (MCC).....	104
4.2.7	Análise reológica.....	106
4.2.8	Análise calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	114

4.2.9	Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura (MET) para os compósitos	118
4.2.10	Espectros de DRUV-Vis para os compósitos	122
4.3	HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Ni/Al, Co/Al e Zn/Al	126
4.3.1	Difratogramas de raios X (DRX)	126
4.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	128
4.3.3	Medidas de análises térmicas	130
4.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED).....	132
4.4	COMPÓSITOS DE PG (PEBD MODIFICADO) CONTENDO OS HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al.....	134
4.4.1	Difração de raios de alto ângulo (WAXS) para os compósitos de PG contendo os HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al	134
4.4.2	Medidas de análise térmica (TGA/DTG) dos compósitos	135
4.4.3	Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	136
4.4.4	Microcalorimetria de combustão (MCC)	138
5.0	CONSIDERAÇÕES FINAIS	141
6.0	CONCLUSÕES	144
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
8.0	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	147
	ANEXO 1	162
	ANEXO 2.....	163
	APÊNDICE 1	164
	APÊNDICE 2	165
	APÊNDICE 3	167
1.0	COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HIDROXISSAL DE Zn/TiO ₂ E HDL DE Cu/Al.....	167
1.1	Metodologias de sínteses dos compostos lamelares e preparação dos compósitos poliméricos.....	167
1.1.1	Sínteses dos compostos lamelares	167

1.1.2	Preparação dos compósitos poliméricos	168
1.2	Resultados e discussões das caracterizações dos compostos lamelares e compósitos poliméricos.....	169
1.2.1	Resultados de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise térmica do hidroxissal /óxido.	169
1.2.2	Caracterização dos compósitos com difração de raios X de alto ângulo (WAXS), análise térmica e calorimetria diferencial de varredura (DSC).	172
1.2.3	Resultados de difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho do HDL HCuAIDT3.	174
1.2.4	Avaliação das propriedades mecânicas e caracterização dos compósitos com difração de raios X e espectros de DRUV-Vis dos compósitos contendo o HDL HCuAIDT3 como carga.....	176
1.3	Conclusões parciais.....	180

1.0 INTRODUÇÃO

A investigação e o desenvolvimento de novos materiais estruturais, com bom desempenho mecânico e propriedades multifuncionais é um dos grandes desafios científicos para o século 21 [1]. A combinação de duas ou mais propriedades em um mesmo composto é interessante no desenvolvimento de materiais multifuncionais. Materiais naturais extremamente eficientes foram produzidos pela evolução de milhões de anos, e inspiram cientistas e engenheiros em projetar novos materiais artificiais. Pode-se citar, como exemplo, o nácar (madrepérola) que é um composto híbrido orgânico e inorgânico, e possui uma combinação única de diversas propriedades, tais como leveza, resistência, rigidez e tenacidade [1].

Materiais multifuncionais como os nanocompósitos poliméricos (NP) compõem uma classe de materiais híbridos formados por compostos orgânicos e inorgânicos que possuem a fase inorgânica dispersa em nível nanométrico em uma fase orgânica contínua [2]. Essa classe de materiais foi estudada inicialmente na década de 90 pelo laboratório de Pesquisas da Toyota, com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida contendo argilominerais [3-5]. Os NP têm atraído grande interesse dos pesquisadores devido as suas propriedades sinérgicas.

Neste trabalho optou-se em preparar NP de matriz polimérica de polietileno de baixa densidade (PEBD), o qual possui aplicações amplamente difundidas devidas principalmente às suas propriedades mecânicas, resistência a ataques químicos, fácil processamento e excelentes propriedades elétricas [6]. No entanto, a baixa temperatura de fusão, baixa estabilidade térmica, alta inflamabilidade e incompatibilidade com aditivos estão entre as desvantagens deste polímero.

Para suprir essas desvantagens, em particular, tem se investigado a adição de argilominerais às matrizes poliméricas, o que tem proporcionado vantagens inequívocas tais como melhoria nas propriedades mecânicas, estabilidade térmica, resistência ao fogo, barreira a diferentes gases e líquidos, entre outros. Nanocompósitos podem ser obtidos pela adição de três tipos de cargas nanométricas: fibras, partículas e cristais lamelares. A grande importância

em se utilizar cristais lamelares geométricos é a capacidade de intercalar cadeias poliméricas e esfoliar os cristais na matriz polimérica ou ainda modificar quimicamente as superfícies dos cristais lamelares, o que pode ser possível por meio de um tratamento adequado desses compostos antes da sua incorporação no polímero.

Até o momento, a maioria dos trabalhos envolvendo NP contendo compostos lamelares é centrado em materiais de origem natural, tais como os argilominerais do grupo 2:1, principalmente os trocadores catiônicos. Esses materiais apresentam vantagens e desvantagens, a maior desvantagem se situa na composição química e morfologia variáveis, capacidade de troca catiônica e teor de impurezas, que varia de mina para mina senão de lote para lote. Os argilominerais trocadores são muito versáteis e centenas de milhões de toneladas são utilizadas em diferentes áreas da indústria, como adsorventes, catalisadores, suporte de catalisadores, trocadores de íons, agentes de descoloração e também como cargas em compósitos de diferentes matrizes poliméricas [7].

Os materiais lamelares sintéticos surgem para suprir as desvantagens dos argilominerais, sendo os compostos mais adequados, os trocadores aniônicos, os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) [6] e hidroxissais lamelares (HSLs) [8]. No entanto, trabalhos envolvendo nanocompósitos poliméricos com base em poliolefinas e hidróxidos duplos lamelares (HDLs), ainda são pouco explorados [9].

Entre os compostos lamelares, os HDLs são muito atrativos quando se fala na preparação de compósitos sintéticos de natureza orgânica-inorgânica. Esses materiais apresentam diversas vantagens em relação a outros compostos lamelares inorgânicos, como o aumento da distância interplanar com a intercalação de espécies hidrofílicas ou hidrofóbicas de tamanhos diferentes, obtenção de materiais com diferentes densidades eletrônicas, acarretando em menor número de espécies como contra íons, o que facilita o processo de delaminação ou esfoliação dos cristais, entre outros. Os HDLs estão entre os materiais funcionais mais estudados e são amplamente utilizados como catalisadores, trocadores de ânions e materiais funcionais com propriedades elétricas e ópticas além de cargas funcionais em NP [1].

Para se obter uma dispersão homogênea das partículas de HDL na matriz polimérica e aumentar a compatibilidade entre as fases, é possível processar a intercalação de ânions orgânicos nos HDLs. Essa hidrofobização facilita a penetração das cadeias de polímero entre as lamelas dos HDLs, facilitando o processo de delaminação/esfoliação [10].

Quando se fala de NP coloridos, muitos obstáculos podem ser levados em conta, especialmente quando corantes ou pigmentos são adicionados como carga, os quais podem causar degradação, alterar as propriedades do polímero e/ou promover a migração de sais corantes e exsudação para a matriz devido à baixa afinidade química com o polímero. Uma vantagem é a possibilidade de produzir polímeros coloridos, utilizando HDLs intercalados com corantes aniônicos como carga, [11-12] assim como o uso de cátions coloridos na composição do HDL como pigmentos ou até mesmo ambas as alternativas, dessa forma evitam-se a migração e exsudação.

Assim, neste trabalho, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) coloridos, contendo diferentes metais (Ni:Al; Co:Al; Zn:Al) hidrofobizados foram preparados e caracterizados por diversas técnicas e foram utilizados como aditivos funcionais em compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD), os quais foram avaliados no que consiste as suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas.

1.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Compostos lamelares se caracterizam por estarem arrançados 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” (direção basal) [10-12]. As lamelas mantêm-se unidas entre si por forças fracas do tipo van der Waals, interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio. As interações que mantêm as lamelas unidas (forças interlamelares) são bem mais fracas que as forças existentes entre os átomos na lamela (forças intralamelares), o que causa uma forte anisotropia nos cristais. O espaço entre as lamelas é denominado *espaço interlamelar* ou *lacuna de van der Waals* (Figura 1) [13].

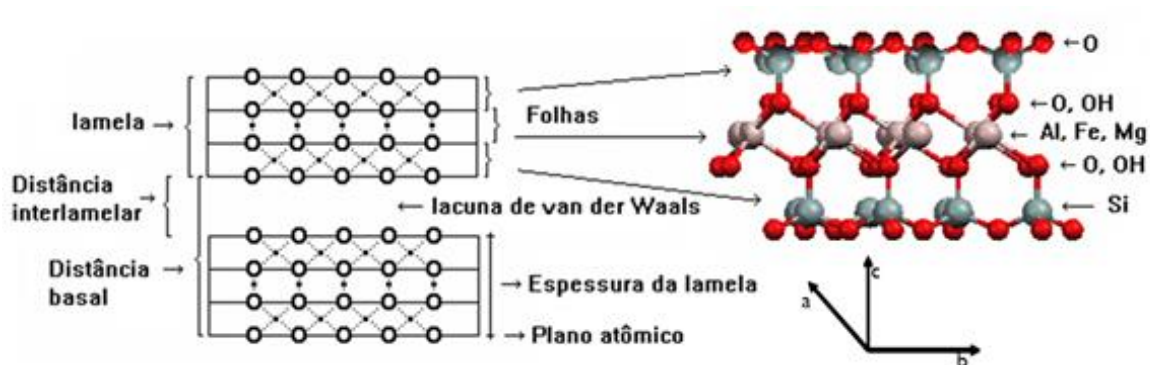


FIGURA 1: NOMENCLATURA COMUMENTE UTILIZADA PARA OS COMPOSTOS LAMELARES [13].

Espécies como íons átomos ou moléculas podem ser inseridos no espaço interlamelar, através de reações de intercalação [14]. A grande importância dessas reações está relacionada com a modificação das propriedades do novo material formado, devido às 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, térmicas, entre outras [15].

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 hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e hidroxissais lamelares (HSLs) que são estabilizados por ânions e o terceiro é o das lamelas neutras como a grafita [16].

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 [17], sua aplicação como agentes de reforço em polímeros [18], adsorventes de poluentes aquosos [19], modificação química superficial [20], 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 [21].

As estruturas dos HDLs são consideradas derivadas da estrutura do tipo 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) [15, 22]. A estrutura da Brucita possui lamelas constituídas de octaedros levemente distorcidas ligados pelas arestas, cujo centro é ocupado por cátions 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). Os eixos cristalográficos da estrutura hexagonal estão também indicados.

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 [22].

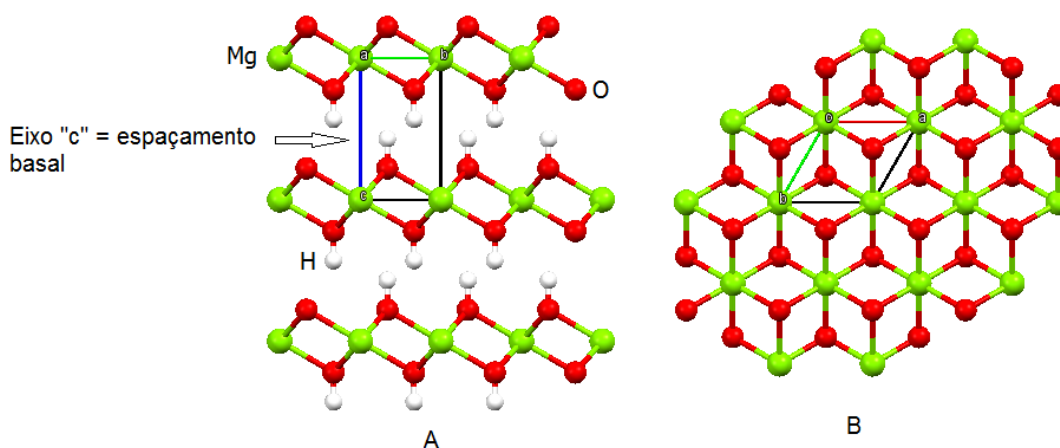
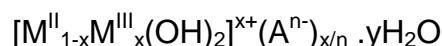


FIGURA 2: ESTRUTURA DA BRUCITA. VISÃO LATERAL (A) E DA SUPERFÍCIE (B) DA ESTRUTURA[14].

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) podem ser estruturas descritas como derivados da Brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mas as lamelas do HDL não conseguem satisfazer o princípio de valências eletrostáticas de Pauling por si só, o composto lamelar exige a presença de contra íons no seu espaço interlamelar para compensar o

resíduo de carga positiva resultante do desbalanceamento de carga. O excesso de carga positiva se dá devido a alterações na composição da estrutura da Brucita, quando um metal trivalente (M^{3+}) substitui isomorficamente alguns dos cátions Mg^{2+} . Dessa forma como mostrado na Figura 3, o HDL é composto por lamelas de poli-hidroxicações bidimensionais e assim como na estrutura da Brucita, as unidades octaédricas compartilham vértices com três octaedros adjacentes, formando lamelas bidimensionais infinitas [23].

Os HDLs podem ser representados pela fórmula genérica:



onde M^{II} e M^{III} são os metais di e trivalentes, respectivamente, A o contra íon com carga n- e y o número de moléculas de água existente na estrutura lamelar.

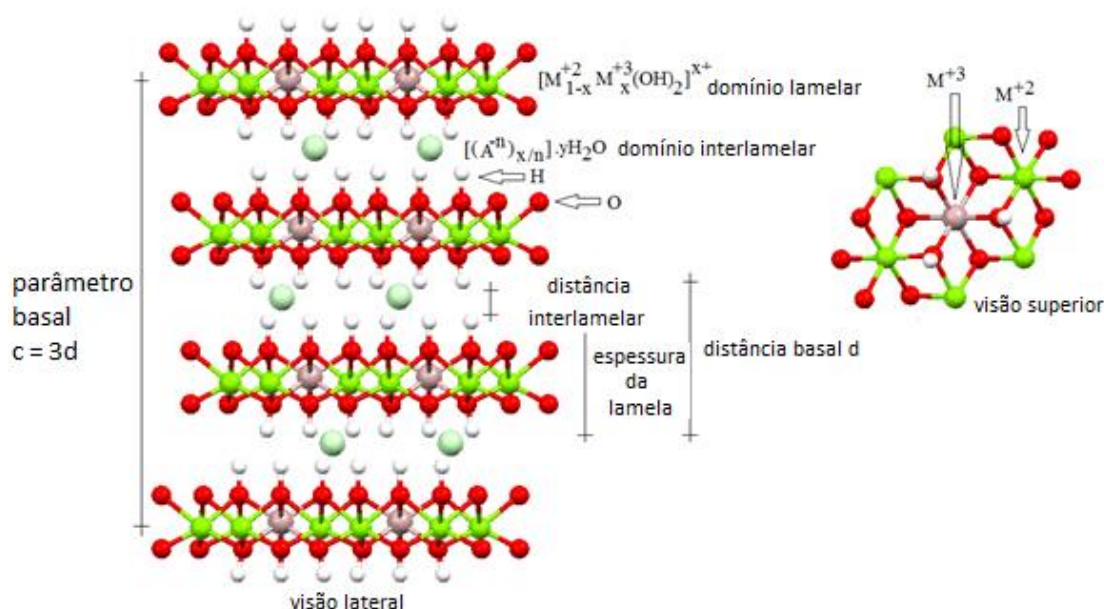


FIGURA 3: VISÃO LATERAL DA ESTRUTURA DE UM HDL GENÉRICO [24].

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 na razão molar M^{2+}/M^{3+} 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 molar M^{2+}/M^{3+} 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) [25].

Os cátions mais comuns encontrados em sínteses de HDLs para os metais bivalentes M^{II} são Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e muitos outros cátions, e para os metais trivalentes M^{III} podem ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} [12]. Em geral, os metais bi e divalentes encontrados em HDL pertencem ao terceiro e quarto período da tabela periódica. Somente cations metálicos que apresentam coordenação octaédrica são passíveis de formar HDLs, o que implica também em uma faixa de raio iônico, cujos valores, aceitos pelos pesquisadores é na faixa de 0,65-0,80 Å para metais divalentes e de 0,62-0,74 Å para metais trivalentes, com exceção para o Al^{3+} que possui raios igua 0,50 Å [15, 26-26-28].

Exsiste na literatura, HDLs contendo mais de um cátion divalente e/ou trivalente (denominados algumas vezes como hidroxidos triplos lamelares), assim como HDLs que que contenham um único metal em dois estados de oxidação diferentes (Ex.: $[Fe^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.yH_2O$) tais possibilidades ampliam ainda mais a probabilidade na composição de diferentes HDLs [29,30].

Os ânions a ser intercalados no espaço interlamelar dos HDLs podem ser praticamente de qualquer natureza. Existe uma grande quantidade de ânions, hidratados em sua maioria, que podem ser alojados no espaço interlamelar dos HDLs. Algumas das espécies ânionicas tipicamente encontradas são: ânions inorgânicos comuns, tais como CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- e muitos outros; ânions orgânicos, como carboxilatos, alquilsulfonatos, alcanosulfonatos, corantes orgânicos, benzeno carboxílicos e muitos outros; existem ainda estudos que mostram a intercalação de polímeros anionicos, tais como poli(vinilsulfonato), poliacrilato, polianilina, entre outros; há também ânions de interesse biológico, tais como amino ácidos, DNA com 500-1000 pares de bases e outras espécies [27,31].

Estes ânion alojados no espaço interlamelar dos HDLs são livres para se movimentarem, o que atribui a esses compostos a capacidade de troca iônica. Os

íons que podem ser trocados podem ser inorgânicos, orgânicos ou até mesmo complexos com variados estados de oxidação [32].

Considerando que o HDL apresenta célula unitária hexagonal (com exceção do HDL com razão $M^{II}/M^{III} = 1$), os difratogramas de raios X destes compostos 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 do HDL, é possível obter três polítipos: 3R, quando a distância interplanar é igual ao eixo cristalográfico dividido por três ($c/3$), 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 [13]. Os polítipos são esquematicamente mostrados na Figura 4.

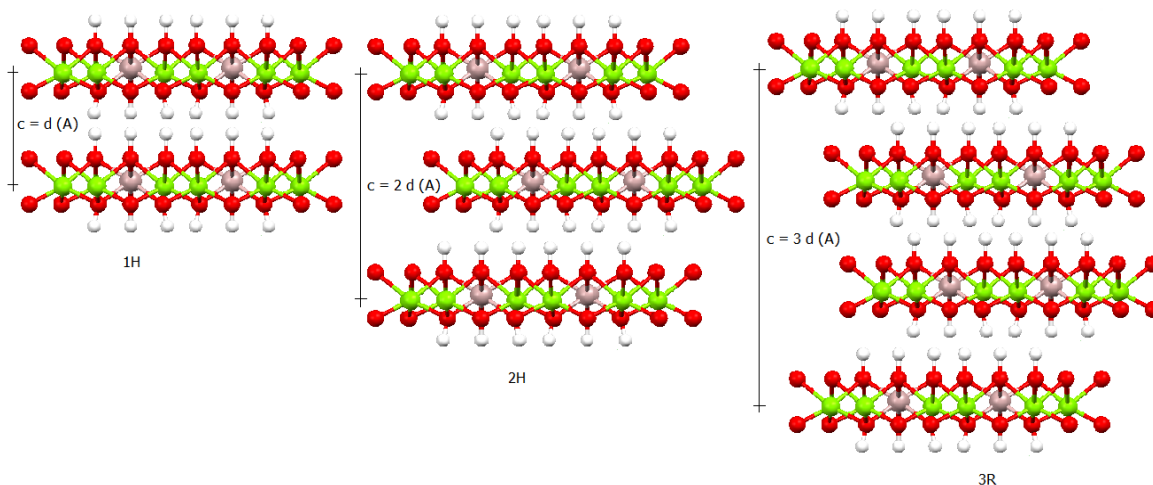


FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIVERSOS POLÍTIPOS DE HDLS. OS ÂNIONS INTERCALADOS FORAM OMITIDOS PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

O espaçamento basal de um HDL estará relacionado a espessura da lamela, a qual pode variar devido a sua composição, e também com o tamanho e orientação do ânion intercalado. O espaçamento interlamelar, geralmente é definido pelo diâmetro do ânion intercalado, mas para casos de ânions menores que a molécula de água, esse espaçamento é definido pelo diâmetro da molécula da água.

1.1.1 Métodos de sínteses

Os hidróxidos duplos lamelares existem na natureza na forma de minerais, tais como hidrotalcita, piroaurita, manasseita (Figura 5) e eles também podem ser sintetizados em laboratório com alta pureza utilizando diversos métodos. Neste tópico será feita uma abordagem dos principais métodos de sínteses utilizados nesta tese.

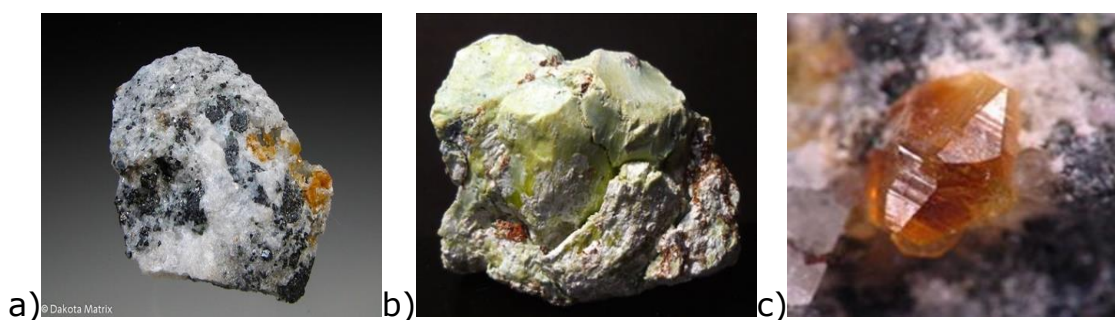


FIGURA 5: HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES ENCONTRADOS NA NATUREZA NA FORMA DOS SEGUINTE MINERAIS: HIDROTALCITA ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) [33] (a), PIROAURITA ($Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$) [34] (b) E MANASSEITA ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) [35] (c)

Em 1942, a síntese do HDL foi primeiramente descrita em um trabalho publicado por Feitknecht [36], desde então as sínteses dos HDLs podem ser divididos em: i) métodos diretos, quando o HDL é obtido a partir de sais ou óxidos, sendo os métodos mais comuns, o método de co-precipitação, método da hidrólise da uréia, método sal-óxido, método sol-gel e método de síntese hidrotérmica; ii) métodos indiretos, quando um HDL precursor é preparado por um método de síntese direta e seu contra íon pode ser substituído por outro ânion de interesse.

Entre os métodos diretos utilizados neste trabalho encontra-se a co-precipitação e método da hidrólise da uréia, a seguir serão abordados ambos os métodos.

- Método da co-precipitação:

Este é o método de síntese mais amplamente utilizado nas sínteses dos HDLs. Os precursores dessa síntese são os sais metálicos. Os HDLs são formados, em valores de pH constantes, cujo pH onde a maioria dos precipitados de hidróxidos metálicos são solúveis. Dependendo dos sais metálicos a serem

precipitados, há uma faixa de pH determinada para síntese de cada tipo de HDL como mostrado na Tabela 1.

TABELA 1: pHs LIMITES PARA SÍNTESE DE ALGUNS HDLs [37]

Composição do HDL	Faixa de pH
$[Zn_{1-x}Cr_x(OH)_2](Cl^-)_{x/1}$	4,5 – 10,0
$[Ni_{1-x}Al_x(OH)_2](CO_3^{2-})_{x/1}$	5,0 – 10,0
$[Ni_{1-x}Cr_x(OH)_2](Cl^-)_{x/1}$	5,5 – 11,5
$[Zn_{1-x}Al_x(OH)_2](Cl^-)_{x/1}$	6,0 – 10,0
$[Co_{1-x}Fe_x(OH)_2](Cl^-)_{x/1}$	7,5 – 10,5
$[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](Cl^-)_{x/1}$	8,0 – 10,5

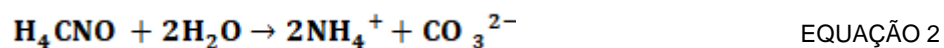
A co-precipitação pode envolver condições de baixa supersaturação e/ou alta supersaturação. Na primeira condição, a mistura dos metais bivalentes e trivalentes são adicionadas a uma solução contendo o ânion de interesse, e o pH da reação é obtido com a dição de soluções alcalinas [38]. A precipitação do HDL é instantânea e ocorre em pontos localizados, como consequência é obtido uma ampla distribuição de tamanhos de partículas [39].

Na segunda condição, de alta supersaturação, ocorre uma adição lenta da solução contendo os sais metálicos em outra solução alcalina contendo o ânion de interesse. Esse método geralmente é conduzido em uma condição de baixa saturação com pH instável não desejável, e pode causar precipitados com fases impuras, o qual também pode causar flutuações nas composições dos M^{II}/M^{III} [40].

- Método da hidrólise da uréia

A hidrólise da uréia também é conhecida como método de precipitação homogênea, cuja reação de precipitação de HDLs na forma de sais metálicos envolve a liberação de amônia, como solução alcalina para precipitação do HDL. A ureia é uma base fraca, bastantes solúvel em água e é o reagente mais utilizado em métodos de precipitação homogênea [41]. A reação de hidrólise da ureia é altamente dependente da temperatura. A decomposição da uréia começa a 60 °C e sua decomposição aumenta em 200 vezes, quando a temperatura alcança 100 °C [41,42]. Os primeiros pesquisadores a postular o mecanismo da

ureia, Shaw e Bordeaux, demonstraram duas etapas principais como mostrados nas Equações 1 e 2 [43].



Como mostrado nas reações, primeiramente a ureia é decomposta em cianato de amônio, cuja etapa é a mais lenta da reação, sendo a etapa determinante da reação. O cianato de amônio, por sua vez, em outra etapa da reação, é hidrolisado formando ânions amônio e carbonato. Essas etapas de hidrólise geram um pH em torno de 9, o qual é suficiente para a precipitação da maioria dos hidróxidos metálicos [41].

Constantino e colaboradores mostraram que a hidrólise da uréia pode ser usada na precipitação homogênea de HDL de Mg/Al com alta cristalinidade [41]. Eles também descreveram que a faixa de temperatura de 90-100 °C e excesso de uréia (considerando a razão $[\text{uréia}]/([\text{Mg}] + [\text{Al}]) = 3,3$) são essenciais para o sucesso da precipitação [41]. Por outro lado, Ogawa e Kaiho, mencionaram que o tamanho de partícula pode ser obtido com controle de temperatura e concentração. Baixas temperaturas reduzem a taxa de hidrólise da uréia, contribuindo na formação de partículas grandes e baixas concentrações resultam uma restrita distribuição de tamanhos de partículas [44]. Além disso, adição de etileno glicol pode controlar também os tamanho das partículas e a razão de água/etileno glicol de 1/4 conduzem a produção de partículas submicrométricas para HDLs com altas razões de Mg/Al [42]. O sucesso da síntese de HDLs usando hidrólise da uréia se deve especialmente, a formação de composto lamelar bem definido, cristalino e com bom empilhamento lamelar, principalmente para HDLs contendo Ni e Co.

- Método da troca iônica

A troca dos ânions interlamelares com ânions de interesse em meios reacionais é um método amplamente utilizado na modificação de HDLs. A afinidade do ânion a ser trocado com a matriz lamelar é o fator chave para determinar a dimensão da intercalação. Estudos de Miyata revelaram que a constante de equilíbrio da troca iônica é inversamente proporcional com o

diâmetro dos ânions [45]. A constante de equilíbrio de íons monovalentes é dada de acordo com a seguinte sequencia: $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ e para os íons bivalentes é dada por: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ [45].

Em 1977, Miyata e Kumura, foram os primeiros pesquisadores a mencionar sobre a troca iônica de ânion acetato, no entanto a pesquisa não mostrou resultados explícitos [46]. Meyn e colaboradores, no início dos anos 1990 investigaram intensamente reações de troca aniônica dos HDLs de $\text{M}^{\text{II}}\text{Al-NO}_3^-$, onde M^{II} eram os metais Zn, Cu, Mg, Ca, Ni e Li [38, 47]. Ânions nitrato foram trocados com sucesso por carboxilatos, dicarboxilatos, sulfatos, sulfonatos, ftalatos e com muitos outros ânions orgânicos [38,47].

Apesar de o íon nitrato ser facilmente trocado em reações de troca iônica, HDLs preparados pelo método homogêneo e muitos outros produtos comerciais contém íon carbonato no espaço interlamelar. A alta afinidade do íon carbonato com as lamelas do HDL dificulta as reações de troca iônica. Dessa forma, HDL- CO_3^{2-} são tipicamente descarbonatados por meio de calcinação. No entanto, o processo de regeneração não é totalmente reversível e a estrutura do cristal não é totalmente recuperada depois da modificação. Recentemente, muitas tentativas têm sido utilizadas no processo de descarbonatação usando processos de troca aniônica [41,48-51]. Nesses estudos HDLs foram tratados com ácido clorídrico gasoso [41], solução de HCl/NaCl [49], sal amônio/álcool [51] e solução tampão de acetato/NaCl [50]. Nos resultados desta tese, veremos que a troca iônica com solução tampão de acetato/NaCl irá se mostrar muito útil para descarbonatação dos HDLs.

1.2 COMPÓSITOS

De acordo com a IUPAC: “*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*” [52] ou seja, são materiais que conjugam características desejáveis de dois ou mais materiais. A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica e a fase dispersa, denominada como enchimento ou carga, de acordo com a sua função, pode se apresentar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas [53].

De acordo com norma da Sociedade Americana para Testes de Materiais ASTM D-883, a carga descreve a adição de um material incorporado a um polímero com objetivo de modificar permanentemente a força, propriedades de trabalho, ou outras qualidades e abaixar os custos [54]. 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 forças interfaciais, as quais são maximizadas pela presença de grupos funcionais polares no polímero e pelo tratamento das superfícies das cargas com silanos ou outros agentes tensoativos [55]. Um exemplo comum de um compósito é a fibra de vidro no qual finos filamentos de vidro são dispersos em uma fase continua polimérica. Como esse material possui a denominação do material disperso, deveria ser chamado de polímero reforçado com fibra de vidro. A fibra de vidro atribui resistência mecânica, enquanto a matriz polimérica, constituída geralmente de resina epoxídica, é responsável pela flexibilidade do compósito.

Nos últimos anos, compósitos poliméricos contendo HDLs têm atraído grande interesse aos pesquisadores. Compósitos de HDLs com magnetita e grafeno foram utilizados na remoção do íon arsenato no trabalho de Wu e colaboradores [56]. Neste estudo, o grafeno foi utilizado como suporte para as partículas de magnetitas e as lamelas dos HDLs. Os compósitos de magnetita e grafeno contendo os HDLs de Mg^{2+} e Al^{3+} obtiveram $73,14 \text{ mg g}^{-1}$ como quantidade máxima adsorvida contra $37,73 \text{ mg g}^{-1}$ dos HDLs Mg^{2+} e Al^{3+} [56]. Em outro estudo, os compósitos de epóxi/HDLs de Mg-Al foram avaliados como retardantes de chama [57]. Compósitos de membranas poliméricas de células de combustíveis contendo HDLs de Mg-Al foram preparados pelo grupo de Nicotera e colaboradores [58]. Nanocompósitos contendo CoAl-LDH/ MnO_2 foram facilmente sintetizados para serem utilizados como supercapacitores de alta desempenho [59]. Os compósitos contendo HDLs de níquel e alumínio e nanotubos de carbono foram preparados e utilizados para melhorar o desempenho de supercapacitores e capacitores assimétricos no trabalho de Li e colaboradores [60]. HDLs modificados foram utilizados em compósitos contendo poliolefinas para uso em atividades antimicrobianas. Neste trabalho, os HDLs de

Mg e Al foram modificados com ciprofloxacino por troca iônica e foram adicionados aos compósitos de polietileno [61].

1.2.1 HDLs em nanocompósitos poliméricos

Em casos de esfoliação, os hidróxidos duplos lamelares exibem área específica de 1000-2000 m²/g dependendo da sua combinação de metais e composição. No entanto, resultados experimentais mostram que raramente atingem 80 m²/g devido à alta densidade de carga das lamelas, o que dificulta a esfoliação [42]. Assim sendo, a possível separação das lamelas de um cristal, em lamelas individuais, processo este denominado esfoliação do HDL, em dispersão traria benefícios determinantes para um nanocompósito. Exemplos desses compostos podem ser ilustrados na Figura 6, onde há três diferentes estados de organoargilas dispersas mostradas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de raios X (DRX).

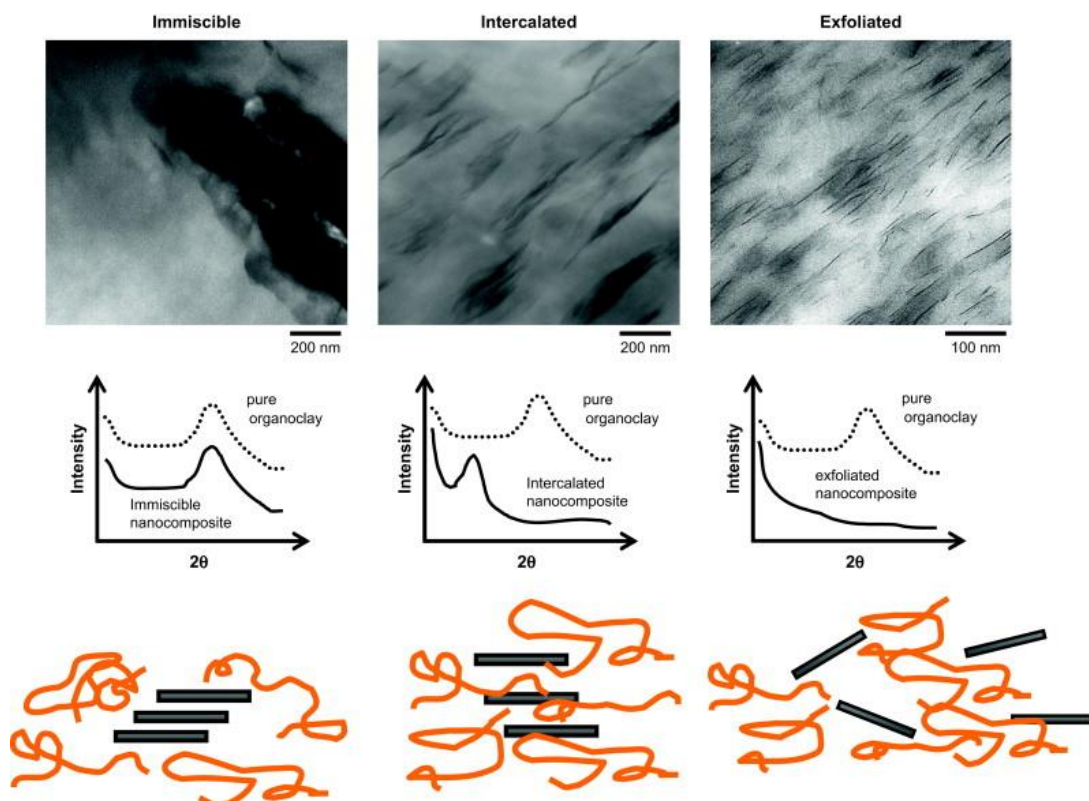


FIGURA 6: RESULTADOS DE MET E DRX DE DIFERENTES ESTADOS DE DISPERSÃO DE ARGILA EM POLÍMEROS [62]

As argilas permanecem na matriz em três diferentes formas: imiscíveis, intercaladas ou esfoliadas. Uma estrutura de nanocompósitos pode considerar

estruturas de argilas intercaladas ou preferencialmente esfoliadas [62]. A difusão das moléculas poliméricas no espaço interlamelar das argilas resulta em deslocamento de planos basais para menores ângulos 2θ , indicando um aumento da distância basal, de acordo com a lei de Bragg. A esfoliação resulta em uma interrupção da repetição das unidades lamelares da argila em um cristal e como consequência os picos de difração de empilhamento lamelar desaparecem totalmente (Figura 6) [62].

A maioria dos trabalhos reportados contendo nanocompósitos poliméricos com HDLs mostra o aumento da distância basal. Geralmente a presença de reflexões basais de padrões de DRX para alguns nanocompósitos indicam que o cristal do HDL não foi esfoliado [63]. Mas, deslocamentos de picos em regiões de menores ângulos de 2θ é possivelmente interpretado como aumento da distância basal provocado pela incorporação das cadeias poliméricas. Assim, a técnica de difração de raios X é de grande importância para observação da esfoliação do HDL em nanocompósitos poliméricos. Através das observações de seus difratogramas, podem-se sugerir combinações de mono ou mutilamo-las, provocadas pela intercalação das cadeias poliméricas [63].

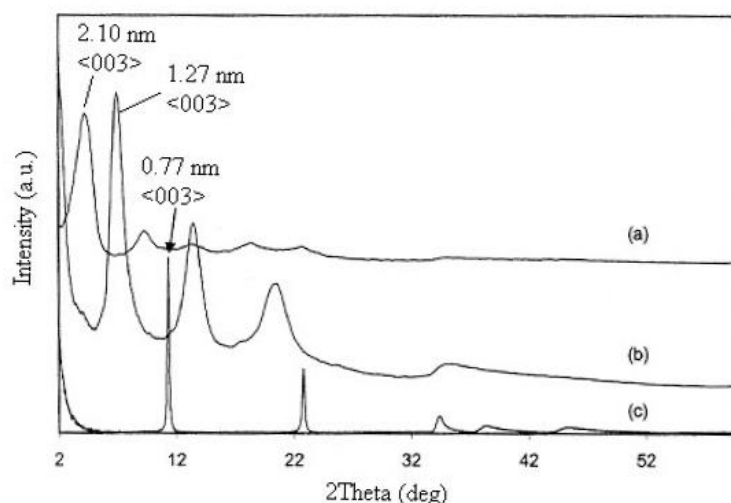


FIGURA 7: PADRÕES DE RAIOS PARA OS HDLS E NANCOMPÓSITOS: HDL-PSS (a), HDL-PVS (b) e HDL-CO₃ (c) [64]

Por exemplo, a Figura 7 mostra padrões de difratogramas de raios X de HDLs de Mg-Al intercalados em nanocompósitos de poliestireno sulfonato (PSS) e polivinilsulfonato (PVS). Os cálculos teóricos baseados em DRX e dimensões moleculares (os quais tem como espessura da lamela igual a 0,48 nm e o espaço interlamelar de 0,28 nm) revelam que a distancia basal aumenta de 0,76 nm do

HDL original para 1,27 nm para o compósito PVS-HDL e para 2,10 nm para o compósito PSS-HDL. A explicação desse aumento se fundamenta na incorporação das cadeias poliméricas no espaço interlamelar do HDL [63,64].

1.2.2 Métodos de preparação de nanocompósitos poliméricos contendo HDLs

As técnicas usadas para o preparo de nanocompósitos poliméricos contendo HDLs pode ser dividido três principais grupos: polimerização *in situ*, intercalação em solução e preparo pelo método de fusão. A seguir serão descritas essas técnicas:

- Polimerização *in situ*:

Este método geralmente consiste na dispersão de monômeros nas galerias do HDL e a subsequente polimerização dos monômeros com tratamentos térmicos, de foto polimerização, micro-ondas, tratamento redox, entre outros [65,66].

A intercalação via troca aniônica é o método mais amplamente aplicado na preparação de nanocompósitos poliméricos com HDLs pelo método *in situ*. Moujahid e colaboradores sintetizaram o HDL de Cu/Cr-Cl e o ânion cloreto foi trocado pelo ácido o-aminobenzenosulfônico em uma reação de troca por um período de 24 h [67]. A polimerização oxidativa ocorreu a 200 °C por 4 h. Uma estrutura de polianilina em forma de sal (Esmeraldina) substituída com anel de ácido sulfônico foi obtida no espaço interlamelar do HDL [67].

Outro método frequente utilizado na preparação de nanocompósitos *in situ* é a co-precipitação [63]. Para esse método são seguidos dois possíveis processos. Os monômeros podem ser ancorados diretamente as lamelas dos HDL durante a co-precipitação dos hidróxidos metálicos e podem ser subsequentemente polimerizados. Alguns exemplos desse tipo de síntese pode ser a intercalação do benzenosulfonato vinílico em HDL de Zn/Al e Ca/Al [68,69], ou a intercalação de metacrilato sulfopropílico em HDL de Zn/Al [70].

Outra estratégia é adicionar pilastras no domínio interlamelar do HDL com surfactantes. Assim, monômeros são então co-adsorbidos nas galerias do HDL em reações de polimerização [63]. Em 2009, Peng e colaboradores relataram

polimerização da ϵ - caprolactam na interface do dodecilsulfto intercalado em HDL de Co/Al [71]. Em estudos mais recentes, Guo e colaboradores pesquisaram um sistema similar ao de Peng e mostraram a polimerização de poliuretano em HDL de Co/Al modificado com dodecilsulfato [72].

HDLs com distância basal aumentada, devido à adição de surfactantes como pilastras, podem participar ativamente das polimerizações *in situ*. Como por exemplo no trabalho de Qui e colaboradores (Figura 8) [73], nanocompósitos de poliestireno com HDL foram sintetizados a partir de um HDL modificado com dodecilsulfato/ α -bromobutirato, usando reações de troca iônica. A reação de polimerização ocorre quando o halogeneto orgânico inicia a transferência de átomos de polimerização radical [73].

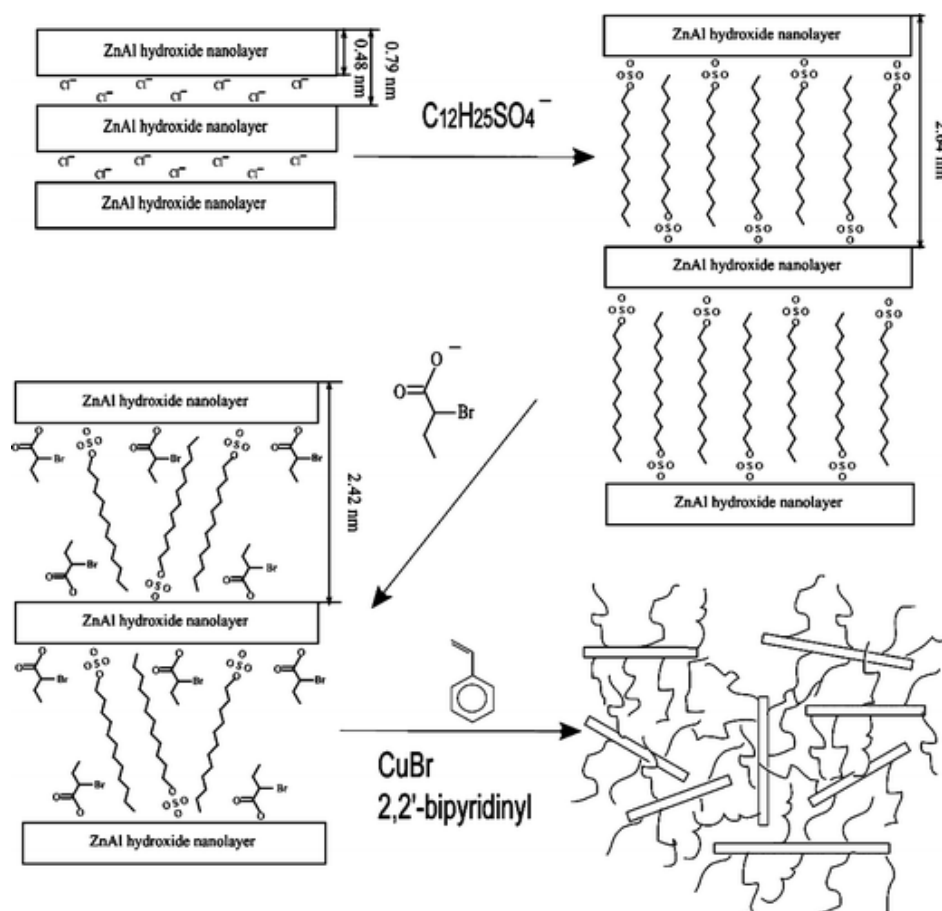


FIGURA 8: POLIMERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO E ESFOLIAÇÃO DO HDL [73].

- Intercalação em solução:

Esse método envolve o aumento da distância basal do HDL (causada pela intercalação de ânions surfactantes, por exemplo) e sua dissolução em polímero

usando um solvente, a inserção das cadeias poliméricas no domínio interlamelar do HDL, seguido da precipitação do nanocompósito polimérico contendo HDL. As limitações desse método são os tamanhos relativamente grandes das cadeias poliméricas e a alta densidade de carga superficial dos HDLs [63].

Um tipo específica de intercalação em solução consiste em uma coprecipitação *in situ* do HDL em uma solução polimérica. Carja e colaboradores primeiramente copolimerizaram anidrido maleico e acetato vinílico com 1:1 (mol), depois deste polímero convertido em forma de sal, o HDL de Mg/Al foi coprecipitado na presença do polímero em pH constante (8,8). A distância basal do HDL não modificado, e modificado com o copolímero aumentou de 0,76 nm para 2,23 nm [74].

Muitas outras técnicas de modificação de HDL têm sido usadas no preparo de nanocompósitos em solução. Leroux e colaboradores relataram intercalações por reações de troca aniônica poli(etileno glicol) de ácido carboxílico em HDL de Co/Cr-Cl [75] e Yang e colaboradores analisaram intercalação via troca aniônica de polioxietileno sulfato em HDL de Mg/Al-NO₃ [76]. Embora esses métodos sejam empregados com sucesso, o uso de grandes quantidades de solventes limita seu valor a pequena escala [63].

- Preparo pelo método de fusão:

A intercalação pelo método de fusão ocorre pela difusão do polímero amolecido entre o domínio interlamelar do HDL e preferencialmente envolvendo sua esfoliação. Este método fornece aos pesquisadores uma enorme evolução industrial com características do processo não envolvendo solvente, favorável economicamente e ao meio ambiente [63].

Aglomerados de partículas de argila se devem principalmente as fortes interações interpartículas, que podem ser forças eletrostáticas, van de Waals ou ligações de hidrogênio. Essas forças podem ser diminuídas por aplicação localizada do esforço de cisalhamento durante o processo de fusão, como visto na Figura 9 [63]. O desmonte de grandes aglomerados para pequenas placas individuais só é possível se houver afinidade entre a argila organomodificada e a matriz polimérica. A afinidade permite superar as forças coesivas, a permissividade das cadeias poliméricas no domínio interlamelar da argila e a esfoliação das lamelas [63,64,67].

Costa e colaboradores compararam HDLs modificados com carboxilatos de diversos tamanho de cadeias, e descobriram que o grau de esfoliação dos HDLs em compósitos de polietileno modificado com anidrido maleico, preparados pelo método de fusão, aumentou com o aumento da cadeia orgânica intercalada [77].

Os parâmetros, tais como os tipos de equipamentos de mistura (por exemplo, extrusora) o design do parafuso da extrusora, a posição do alimentador influenciam fortemente o processo de delaminação das argilas [78]. Dennis e colaboradores, em sua pesquisa, demonstraram um projeto de parafusos consistindo em uma zona inicial de alto cisalhamento para quebrar grandes tactóide e uma baixa zona de cisalhamento com alto tempo de permanência de permeação do polímero no domínio interlamelar para permitir a esfoliação da argila no polímero [73].

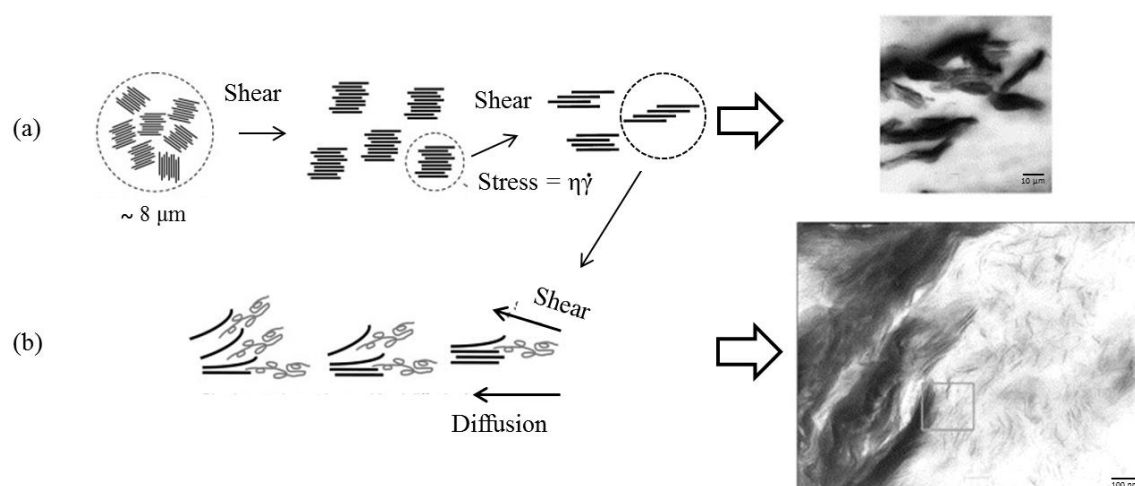


FIGURA 9: ILUSTRAÇÃO E IMAGENS DE MET DO PROCESSO DE ESFOLIAÇÃO DA ARGILA ORGANOCLAY/PA6: DESMONTE DA PILHA DE PLAQUETAS PARA EMPILHAMENTOS MENORES (a) E AS PLAQUETAS SÃO SEPARADAS PELO PROCESSO COMBINADO DE DIFUSÃO / CISALHAMENTO (b) ADAPTADO DE [64,67].

1.2.3 Caracterizações dos nanocompósitos poliméricos contendo HDLs

1.2.3.1 Propriedades Mecânicas

Espera-se que os HDLs, também considerados como argilas aniônicas, quando adicionados em matrizes poliméricas, reforcem as matrizes, assim como as argilas catiônicas o fazem. Dessa forma, o desempenho mecânico de compósitos poliméricos contendo HDLs foi testado em diferentes matrizes poliméricas [63].

Peng e colaboradores prepararam nanocompósitos de Co/Al-HDL/PA6 com HDLs modificados com dodecilsulfato usando a técnica de intercalação *in situ* e demonstraram resultados notáveis, resumidos na Figura 10 [71]. A ductilidade dos nanocompósitos foi reduzida com o aumento da quantidade de HDL [71]. Resultados similares foram observado em outras literaturas [78,79]. Resultados para resistência ao escoamento e módulo de tração, por outro lado, aumentaram 75 % e 100%, respectivamente, com 1 % de carga, onde um aumento adicional na carga de enchimento não causou um reforço adicional [71]. O desempenho mecânico do mesmo sistema também foi estudado com poliuretano e o efeito de reforço do HDL no sistema foi observado nos módulos de tração e tensão máxima, com aumentos de 150 % e 90 %, respectivamente, apenas com 2 % de HDL como carga [72].

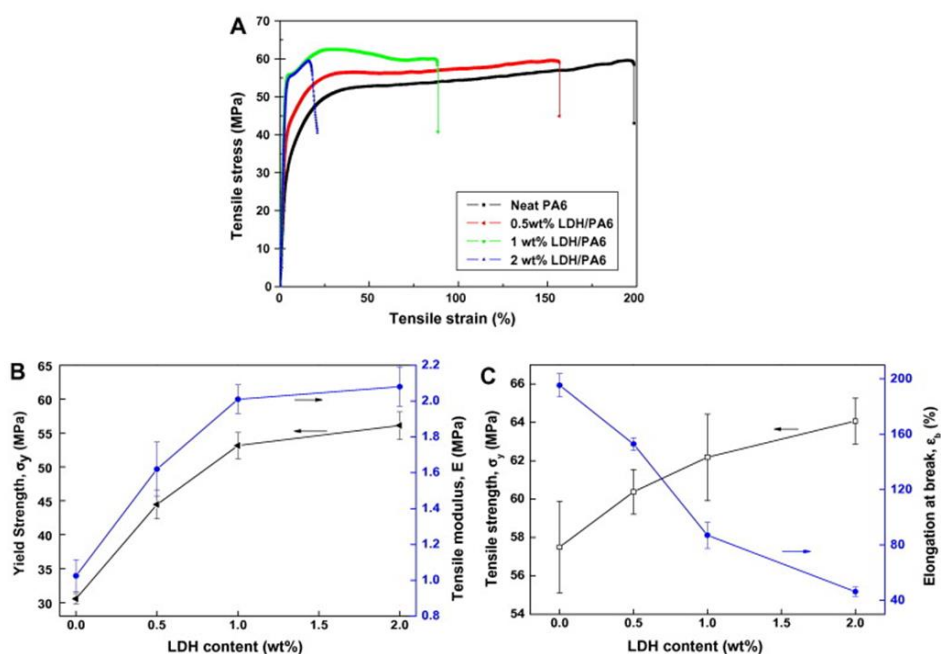


FIGURA 10: CURVAS DE TRAÇÃO PARA O PA6 PU TO EM NANOCOMPÓSITOS DE PA6/HDL COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE CARGA (a); RESISTENCIA AO ESCOAMENTO E MODULO ELÁSTICO VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HDL (b) E RESISTÊNCIA A TRAÇÃO E ALONGAMENTO DE RUPTURA VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HDL (c).[71].

Hsueh e Chen reforçaram resina epóxi com HDL de Mg/Al modificado com aminolaurato e mostraram melhoras no módulo de tração e tensão dos nanocompósitos com o aumento proporcional de HDL como carga comparada ao epóxi puro [80]. Curiosamente, a adição de HDL modificado aumentou a porcentagem de alongamento na ruptura em 3 %, fato esse que não é

frequentemente observado em casos reforçados com argilas. Esse efeito é atribuído a duas possíveis razões: i) possível reação entre o ânion intercalado do HDL, amino laurato e o epóxi, tal efeito aumenta a adesão interfacial entre a carga e a matriz e ii) efeito plastificante da longa cadeia alquílica do amino laurato [63,80]. Em outro estudo Hsueh e Chen usaram o benzoato intercalado no HDL de Mg/Al como agente de ramificação na polimerização de poliimida a fim de aumentar o grau de esfoliação das lamelas e a interação carga inorgânica com o polímero. A tensão de ruptura da poliimida aumentou 43 % com 5 % (m/m) de HDL e o alongamento a ruptura aumentou 63 % com 4 % (m/m) de HDL [84].

As curvas típicas de tensão versus deformação do polímero puro que exhibe um comportamento de polímero termoplástico, fornecidas pelo equipamento são apresentadas na Figura 11. As curvas para os demais compósitos foram semelhantes.

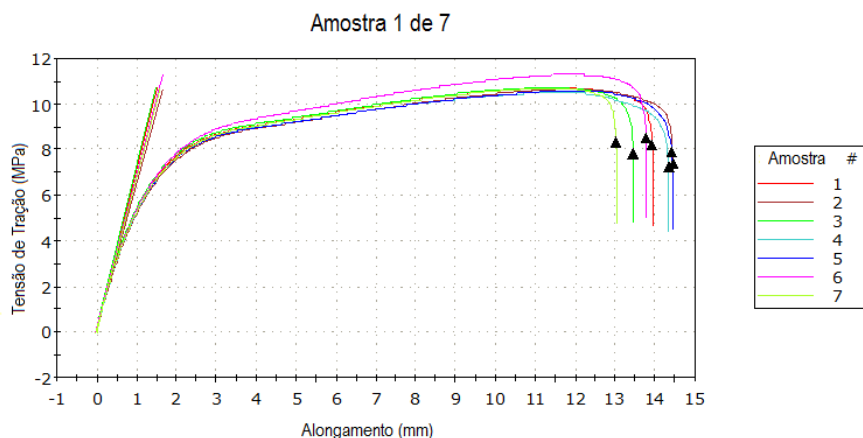


FIGURA 11: CURVAS TÍPICAS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DO PEBD PURO, FORNECIDAS PELO EQUIPAMENTO.

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 [82]. O comportamento mecânico dos polímeros termoplásticos parcialmente cristalinos (polietilenos) apresenta aspectos e particularidades que devem ser esclarecidos. Observa-se que o ponto máximo está associado com o início da estrição, a qual se propaga ao longo do corpo de prova à medida que o ensaio

prossegue. O início da estrição na curva da Figura 12 está associado com a distribuição de tensões e com as condições de instabilidade ao longo do corpo de prova. Na região da estrição, as cadeias ficam orientadas e o material torna-se mais resistente à deformação [83]. Em seguida, a amostra é alongada até ocorrer o rompimento da amostra, caracterizando a tensão de ruptura.

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. Grande parte dos ensaios mecânicos pode ser registrada por meio de curvas de *Tensão vs. Deformação*. O teste consiste em aumento da força medido mediante uma taxa de deformação constante da amostra. Existem diversas propriedades mecânicas, dentre elas, destaca-se a elasticidade do material, a resistência, a ductilidade e a tenacidade [83].

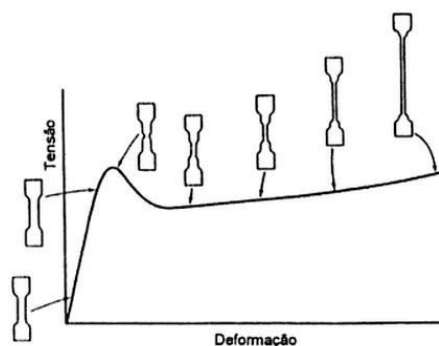


FIGURA 12: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS [83]

O módulo elástico do material pode ser medido pela porção linear das curvas de tensão vs deformação (Figura 11). Nos ensaios de tensão a ruptura este é o modulo de Young, calculado de acordo com a lei de Hooke (módulo elástico):

$$\sigma = E \cdot e \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

Onde σ é a tensão máxima da curva, e a deformação máxima e E o módulo de Young. O módulo é obtido pelo coeficiente angular da porção linear das curvas de tensão vs deformação. A elasticidade do material é a capacidade de ser deformado quando submetido a um esforço, e de voltar à forma original quando o esforço cessa [83, 52].

No final da curva ocorre a ruptura do material, a qual é caracterizada por tensão de ruptura σ_n e a deformação ou alongamento e_n . A tensão máxima do material pode ser obtida por:

$$\text{Tensão } \sigma_n = \frac{\text{Força ou carga (F)}}{\text{área da seção transversal (S)}} \quad \text{EQUAÇÃO 4}$$

A tensão está relacionada com a resistência do material, essa propriedade 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 [52, 83].

O alongamento ou ductilidade do material pode ser definido como:

$$e = \frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

Onde l_0 é o comprimento inicial da amostra e l_f o comprimento da amostra deformada. 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 [52, 83].

1.2.3.2 Propriedades térmicas e de antichama

A resposta térmica de um nanocompósitos pode fornecer informações importantes sobre a natureza do material e sobre seu comportamento quando interage com nanocargas [63].

Cinéticas de cristalização não isotérmicas de nanocompósitos de PP/MMT foram investigadas e foi descoberto que as argilas agem como agentes de nucleação heterogênea do polímero, restringindo o tamanho das esferulitas. No entanto, a taxa de cristalização global do nanocompósito não foi influenciada

drasticamente [84]. Lonkar e colaboradores, por outro lado, investigaram a cristalização não isotérmica de nanocompósitos de HDL/PP e descobriram que as plaquetas de HDL podem atuar como superfície de nucleação heterogênea [85]. As lamelas esfoliadas restringem o crescimento das esferulitas e distorcem a geometria dos cristais de PP. O tamanho das esferulitas em geral também diminui à medida que o teor de HDL aumenta devido o aumento dos locais de nucleação [85]. No entanto uso de polipropileno modificado com anidrido age como compatibilizante e influencia no comportamento de cristalização, devido, principalmente ao grande contato interfacial e as temperaturas de cristalização tendem a altos valores comparados com o polipropileno puro [86]. Efeitos similares foram observados para os nanocompósitos de HDL/polibutileno succinato [86], HDL/poli[(3-hidroxi-butirato)-co-(3-hidróxivalerato)] [87], HDL/polipropileno carbonato [80] e HDL/polietileno tereftalato [88].

HDLs bem dispersos em matrizes poliméricas altera e melhora a estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos contendo HDLs como relatado na literatura para várias matrizes [89-92]. Nanocompósitos de PP e PP contendo HDL modificado mostram uma única etapa de decomposição em atmosfera inerte, como visto na Figura 13. A adição da carga não afeta o mecanismo de decomposição, mas desloca a temperatura de decomposição. A temperatura medida para perda de 10 % de massa, $T_{0,10}$, foi deslocada de 406 °C para 440 °C com adição de 3,0 % (m/m) de carga [90].

O HDL orgânico modificado influencia fortemente na estabilidade térmica dos nanocompósitos [63]. Liu e colaboradores intercalaram íons estearato e alquil sulfonato (AS) em HDLs e compararam a estabilidade térmica dos nanocompósitos dos HDLs modificados com PVC [93]. O tempo de estabilidade térmica foi duas vezes maior para o compósito HDL-estearato/PVC comparado ao HDL-AS/PVC, devido à alta habilidade de absorção de HCl do estearato e também ao maior grau de esfoliação para o sistema contendo HDL-estearato [93]. Além disso, interações preferenciais entre a matriz polimérica e o ânion orgânico pode estimular a decomposição do polímero [94]. Assim, o cuidado em selecionar o ânion orgânico a ser intercalado, é um fator crucial a ser tomado [63].

Estudos mostram que nanocompósitos contendo HDLs como aditivos mostram comportamentos de decomposição térmica semelhante retardantes de

chama inorgânicos convencionais [63]. Nanocompósitos de poli(etileno-co-acetato de vinila) contendo diferentes cargas inorgânicas (hidróxido de magnésio, hidróxido de alumínio, boemita e HDL) foram investigados. E os resultados mostraram que os compósitos contendo 50% (m/m) de HDL como aditivo apresentou a menor taxa de liberação de calor [95]. Por outro lado, altas porcentagens de carga não são interessantes devido às condições de processamento e alto custo dos materiais [63].

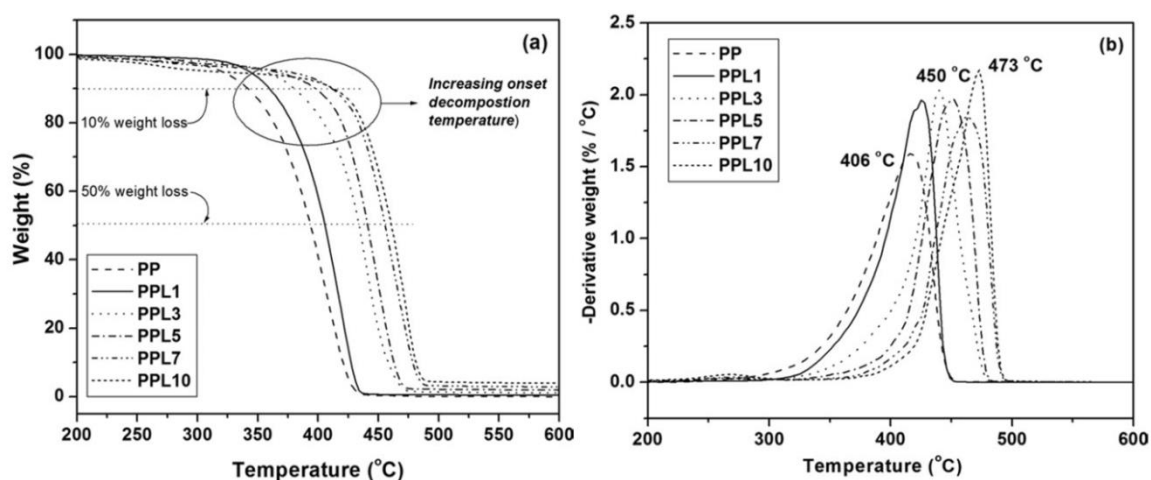


FIGURA 13: ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA (a), ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA DERIVADAS (b) DO PP E DOS NANOCOMPÓSITOS PP/HDL [90]

O HDL também pode ser incorporado ao polímero como um agente sinérgico para fornecer proteção contra incêndio aos materiais poliméricos. Efeitos sinérgicos do HDL em álcool polivinílico (PVA) alterou muito o desempenho de fogo dos materiais [96]. Adição de 15 % (m/m) de polifosfato de amônio (PA) na matriz de PVA aumentou o índice oxigênio limitante (LOI) de 19,7 para 27,5. Substituindo 0,5 % (m/m) do PA por HDL os valores de LOI aumentam para 32,4. Nanocompósitos com altas porcentagens de carga, no entanto, resultaram em valores de LOI mais baixos [96], tal fenômeno indica que o efeito sinérgico do HDL ocorre em um intervalo limitado de porcentagem adicionada ao polímero.

Nanocompósitos preparados com sucesso requerem um bom estado de dispersão do HDL, fato esse que depende principalmente na escolha da matriz polimérica [63]. Nyambo e colaboradores mostraram resultados de calorimetria em cone de HDLs modificados em matrizes poliméricas de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polimetil-metacrilato (PMMA) [97]. Nanocompósitos não polares (HDL/PE e HDL/PP) contendo 5 % (m/m) de carga

não mostraram redução para taxa de liberação de calor, comparados com os polímeros puros, enquanto que os compósitos HDL/OS e HDL/PMMA) obtiveram redução de 22 % e 37 % comparado com os polímeros puros, respectivamente. O problema da dispersão dos HDLs em polímeros apolares, como a poliolefinas, pode ser resolvido usando um agente de compatibilizante, como poliolefinas modificados com anidrido maleico, o que pode resultar em alto estado de dispersão e uma diminuição notável na taxa de liberação de calor (TLC) [98]. Outro fator importante que afeta o risco de incêndio de nanocompósito é a modificação orgânica do HDL. A ausência de modificação leva à formação de microcompósitos, que mostram valores de TLC muito maiores em comparação com os nanocompósitos com HDL modificados [99].

1.2.3.3 Propriedades reológicas

A resposta reológica dos polímeros envolvem informações importantes sobre as interações de carga-carga ou carga-matriz, as quais são fatores chave para determinar os “nanoefeitos” [63]. Reologia de materiais híbridos consistindo de polímero e o argilomineral montmorilonita foi intensamente investigado na literatura [100-103]. Em um homopolímero típico, as cadeias poliméricas mostram uma relaxação completa. O módulo de armazenamento ou de relaxamento (G') em zonas de baixas frequências mostra esse comportamento. A incorporação de uma carga anisotrópica como o HDL impede a relaxação dessas cadeias. Conseqüentemente, o módulo de armazenamento (G') em baixas frequências se transforma em um comportamento de não relaxamento das cadeias, como visto na Figura 14 [63,105]. Essa transição de comportamento pode ser monitorado pela aplicação da Lei das Potências nos dados de módulo de relaxamento em zonas de baixa frequências:

$$G' \propto \omega^{n_1}$$

EQUAÇÃO 6

onde, ω é a frequência e n_1 é o expoente de relaxação [104]. O expoente de relaxação pode ser uma indicação semi-quantitativa sobre a extensão da interação da carga. Adição de HDLs modificados (HDL-m) reduz esse expoente indicando uma completa relaxação do polímero, devido a boa incorporação do

HDL [90]. A polaridade da matriz polimérica desempenha um papel fundamental no grau de dispersão do HDL e esse efeito pode ser reconhecido também pela reposta reológica dos nanocompósitos. Costa e colaboradores descobriram que o módulo de armazenamento (G') alcança um platô em baixas concentrações de carga com matrizes poliméricas mais polares, PE-g-MA comparado com PE (olhar Figura 14) [105].

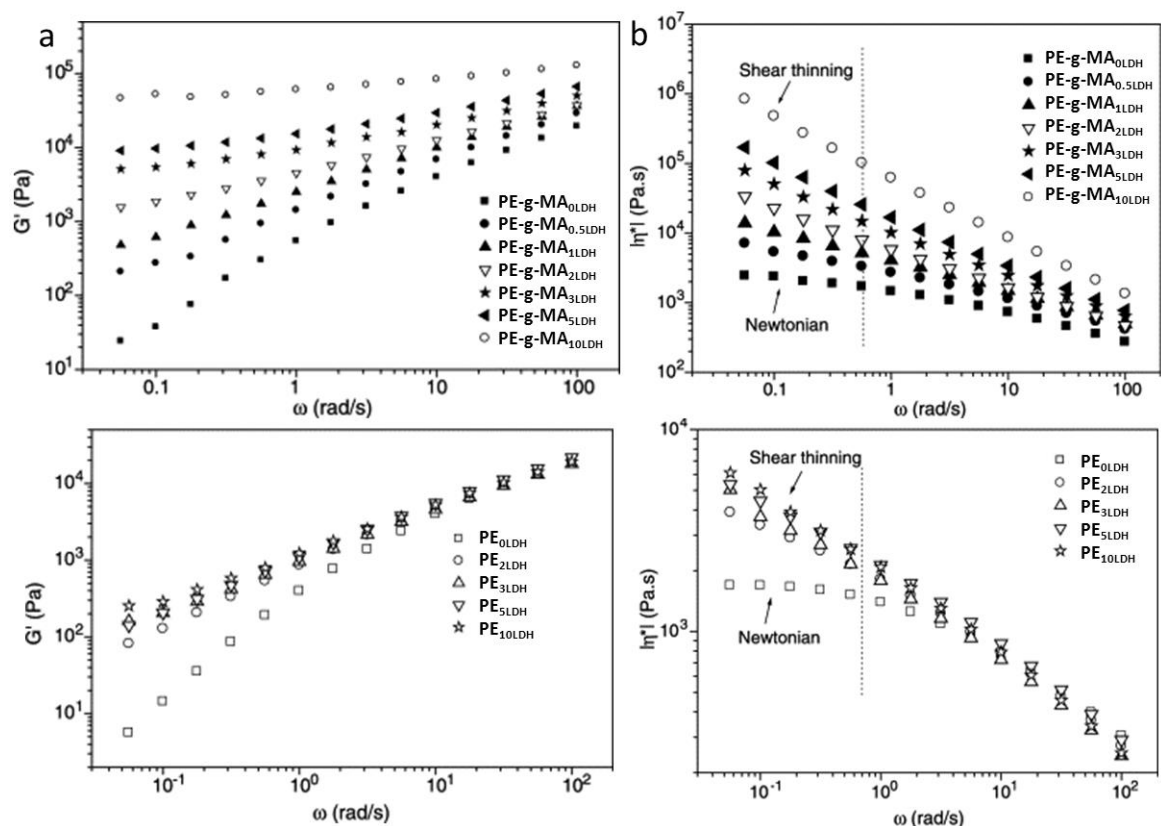


FIGURA 14: A INFLUENCIA DE MATRIZES POLIMERICAS POLAR (PE-G-MA) E NÃO POLAR (PE) NO: MÓDULO DE ARMAZENAMENTO VS. FREQUÊNCIA (A) E VISCOSIDADE COMPLEXA VS. FREQUÊNCIA (B) [105]

A viscosidade complexa $|\eta^*|$ dos nanocompósitos é fortemente alterada com polímero não polar, comparado ao polímero puro [63]. A viscosidade cai à alta temperatura tipicamente devido à mobilidade das cadeias poliméricas. Adição de HDL impede a mobilidade das cadeias e a queda de viscosidade permanece em uma faixa limitada ou não ocorre com o aumento da carga de enchimento [63]. Como discutido anteriormente, polímeros modificados com anidrido maleico são adicionadas em matrizes poliméricas puras para aumentar a polaridade da matriz e aumentar o grau de dispersão do HDL [106]. Esse efeito provoca redução da

viscosidade complexa total, devido ao efeito plastificante do polímero modificado com anidrido maleico [105].

Poliiolefinas apresentam um platô Newtoniano em zonas de baixa frequência, seguido de desbaste de cisalhamento de alta frequência devido à sua natureza viscoelástica (Figura 14) [63]. Compósitos contendo cargas convencionais semelhantes à Brucita (Ex. PE/Mg(OH)₂, 50 % (m/m)) mostram um comportamento Newtoniano similar [107]. Os alinhamentos das lamelas de HDL causam desbaste de cisalhamento e é possível aplicar uma Lei das Potências a esta zona para monitorar interações semi-quantitativas da carga, como mostrado para o módulo de armazenamento [63]

$$|\eta^*| = \omega^{n_2} \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

onde n_2 representa o expoente de desbaste de cisalhamento [107]. Resultados para ambos os compósitos PE/HDL-m e PP/HDL-m mostram que o expoente de desbaste de cisalhamento aumenta com o aumento da porcentagem de carga e a resposta newtoniana do polímero pode ser perturbada com uma pequena adição de carga ao contrario dos compósitos convencionais [90,77]. Além disso, HDL-m combina melhor com matrizes mais polares e o efeito de desbaste de cisalhamento de nanocompósitos é alcançado com menor carga de HDL em comparação com matrizes relativamente não polares (Figura 14) [105].

Os experimentos de cisalhamento não-linear mostram que as plaquetas de HDL se reorganizam após condições de cisalhamento constantes aplicadas durante o período de repouso [105]. No entanto, este estado termodinamicamente mais favorável da dispersão do HDL e aumento de estruturas de rede podem ser alcançadas em longos períodos de tempo, nas chamadas redes permanentes, em altas frequências [105]. Esse comportamento é importante para entender e estimar o efeito de condições de processamento na formação de rede da matriz polimérica com o HDL [105], esse comportamento será visto e discutido nos resultados de reologia dos compósitos contendo HDLs hidrofóbicos de Ni/Al e Co/Al.

1.2.3.4 Compósitos poliméricos coloridos contendo HDLs

O grupo de pesquisa do Laboratório de Química de Materiais de Materiais Avançados (LAQMA) possui trabalhos muito interessantes na produção e

caracterização de compósitos coloridos contendo compostos lamelares. Nos trabalhos de tese e dissertação dos pesquisadores Rafael Marangoni e Marlon Neves, respectivamente foram preparados nanocompósitos de PVA contendo hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares intercalados com corantes [13,108]. O doutor Ademir Zimmerman descreveu em sua tese, compósitos poliméricos de polietileno de alta densidade contendo hidróxidos duplos lamelares e hidroxissais lamelares intercalados com corantes preparados pelo método de extrusão e injeção [109]. O pesquisador Vicente Kupfer desenvolveu em sua dissertação compósitos de PVA contendo paligorsquita mimetizados com corantes azo [110].

A intercalação de ânions derivados de corantes orgânicos em matrizes hospedeiras inorgânicas são interessantes devido ao arranjo molecular peculiar imposto pela matriz hospedeira. Esse arranjo pode contribuir na manutenção da estabilidade térmica, contra processos de dissolução, devido aos constituintes inorgânicos, mantendo as propriedades ópticas da espécie corante intercalada [13]. Corantes intercalados entre lamelas de compostos lamelares geram materiais coloridos que relembram o pigmento Azul Maya [111]. Esse pigmento não possui minerais de cobre na sua composição e não está relacionado com o corante natural Lápis-azul (Lazurite) como pensado originalmente [112]. Um trabalho publicado no final do século XX por Pollete [112] desvendou o principal segredo deste pigmento. Na realidade o Azul Maya é formado, em sua maioria, por um complexo “argilomineral-composto orgânico” extremamente estável de uma super rede de paligorsquita $((Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH).4H_2O$ com moléculas de índigo, tal complexo é resistente a soluções ácidas e alcalinas diluídas, solventes, aquecimento moderado e até mesmo bio-corrosão [113-115].

Dentro desse contexto, a ampla gama de possibilidade de aplicações desses materiais intercalados com corantes orgânicos, diversos estudos está sendo realizados e ganhando força em diferentes áreas, dentre elas, a área de nanocompósitos poliméricos [116,117]. Hidróxidos duplos lamelares contendo metais coloridos utilizados em matrizes poliméricas são interessantes, pois não há necessidade de intercalação das espécies corantes, pois o próprio composto lamelar é colorido. Os compostos de intercalação constituintes dos nanocompósitos agem como materiais multifuncionais, que podem conferir mais

de uma propriedade ao nanocompósito formado. Tais propriedades podem ser descritas como sensores ópticos indicadores de pH gelatinosos [118] ou polímeros com propriedades ópticas não linear utilizando um material híbrido [119].

Uma técnica espectroscópica bastante utilizada para identificação de compostos coloridos e determinação de suas concentrações é a Espectrometria de ultravioleta visível. A base dessa técnica consiste na absorção e transmitância seletiva da luz visível e da radiação ultravioleta.

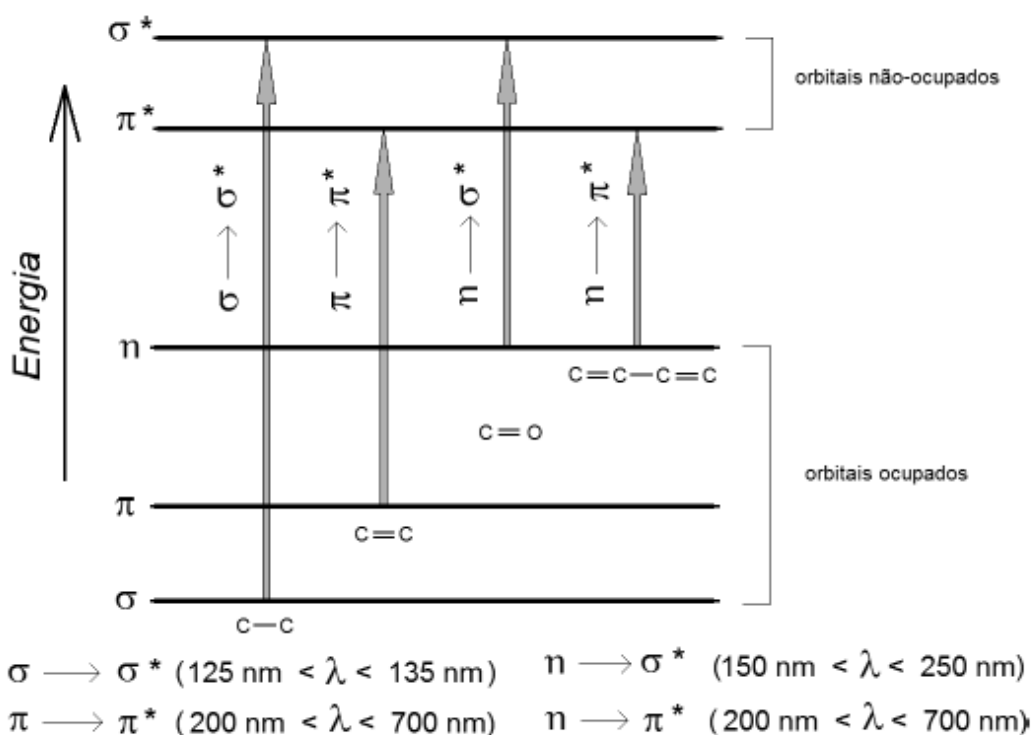


FIGURA 15: NÍVEIS DE TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS PREDOMINANTES NOS GRUPOS CROMÓFOROS E COMPRIMENTOS DE ONDA TÍPICOS PARA OCORRER A TRANSIÇÃO [122].

Quando ocorre a incidência da radiação eletromagnética em uma molécula, ocorre a excitação dos elétrons para um estado de maior energia [120]. Em casos de espectroscopias ultravioleta e visível, as transições que resultam em absorção de radiação eletromagnética nessa região do espectro ocorrem entre níveis de energia eletrônicos [121]. O aparecimento de certas bandas de absorção no espectro visível e ultravioleta está associado à presença de certos grupos característicos de átomos nas moléculas. Estes grupos de átomos são denominados “cromóforos”. Um importante cromóforo é a ligação dupla carbono-carbono. Para este composto, de acordo com a teoria do orbital molecular,

quando a energia é absorvida ocorre uma transição eletrônica de um elétron de um orbital ligante π a um orbital antiligante π^* . Tal transição é conhecida como transição π - π^* (pi-pi estrela). A Figura 15 representa algumas dessas transições. Ela pode ocorrer na região visível quando a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui. Isso ocorre, por exemplo, se a molécula possuir uma cadeia de ligações simples e duplas alternadas. Essas ligações duplas “conjugadas” ocorrem em compostos como caroteno, por exemplo, e é responsável pela cor das cenouras, mangas e caquis [120]. Esse tipo de transição também é observada nas moléculas corantes, aquelas intercaladas nos HDLs.

A geração da cor pode ocorrer também com íons metálicos d, como é observado pela grande variedade de cores dos complexos metálicos d. Dessa forma, por isso foram escolhidos os metais Co e Ni para síntese de hidróxidos duplos lamelares. Os espectros de absorção desses elementos apresentam dois tipos de transição. O primeiro, conhecido com transição d-d, envolve excitação de um elétron de um orbital d, com certa energia, para outro orbital d, com energia mais elevada. Nos complexos tetraédricos, a excitação ocorre de um orbital e para um orbital t_2 e nos octaedros, a excitação ocorre de um orbital t_{2g} para um orbital e_g . A diferença de energia entre os orbitais é muito pequena, assim a luz visível possui a energia necessária para provocar a excitação. As cores são absorvidas da luz branca e as amostras adquirem cores complementares às absorvidas. O segundo tipo de transição, conhecida como transição de transferência de carga, envolve elétrons dos átomos ligantes ao átomo central, os quais migram para orbitais d do metal para o ligante, ou vice-versa. Esse tipo de transferência de carga pode envolver absorções muito intensas, as quais são responsáveis pelas fortes colorações dos íon Co e Ni, por exemplo[120]. Para os hidróxidos duplos lamelares as transições eletrônicas ocorrem entre os orbitais HOMO e LUMO semelhante a um complexo octaédrico, com uma separação caracterizada pela força do parâmetro de desdobramento do campo ligante Δ_o [123].

Particularmente, para discussões de transições espectroscópicas, é conveniente representar a simetria dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares, com seu respeito a seu comportamento de inversão

através do centro da molécula. O orbital é denominado g (simétrico, par) se ele é idêntico a inversão, e u (assimétrico, ímpar) se ele muda de sinal [123].

As intensidades das bandas dependem das regras de seleções espectroscópicas. De modo geral, quanto mais permitida for a transição maior será a intensidade da banda, pois o momento dipolar de transição é diferente de zero. Uma transição proibida possui bandas com intensidades bem pequenas, pois é uma transição para qual o momento de dipolo de transição é calculado como zero. As transições proibidas podem ocorrer em um espectro se as suposições para o calculo do momento de dipolo de transição forem inválidas, assim como um complexo tendo uma simetria menor do que a assumida [123]. A regra de seleção de spin, chamadas transições permitidas por spin, são aquelas que em o $\Delta S = 0$. Significa que um par de elétrons inicialmente antiparalelo não pode ser convertido em uma para paralelo, dessa forma, um estado singlete ($S = 0$) não pode sofrer transição para estado tripleto ($S = 1$). Existem também as transições proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$), as quais rompem a regra de seleção de spin, ocorrem por acoplamento do spin e o momento angular do orbital, também chamado acoplamento spin-órbita [123]. Estas transições geralmente são muito mais fracas do que as transições permitidas por spin. Outra regra de seleção espectroscópica se trata da regra de seleção de Laporte, cuja regra é referente à mudança da paridade que acompanha uma transição. As únicas transições permitidas em uma molécula ou íon centrossimétrico são aquelas acompanhadas por uma alteração na paridade. Isso significa que, só são permitidas transições entre os termos g e u , mas um termo g não pode combinar com outro termo g e um termo u não pode combinar com outro termo u [123]:



FIGURA 16: REPRESENTAÇÕES DA REGRA DE SELEÇÃO DE LAPORTE [123].

A espécie de simetria do estado orbital global classifica os termos espectroscópicos de um complexo metálico octaédrico [123]. Assim, as transições esperadas para um complexo com configuração d^8 (Ex. Ni^{2+}) são mostradas no diagrama de energia mostrado na Figura 17. Essas transições apresentam máximos na região de 600 nm em um espectro visível, que correspondem as

transições ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(F)$ (devido ao acoplamento spin órbita), lê-se transição do tripleto A_{2g} do orbital f para duplete T_{1g} do orbital f.

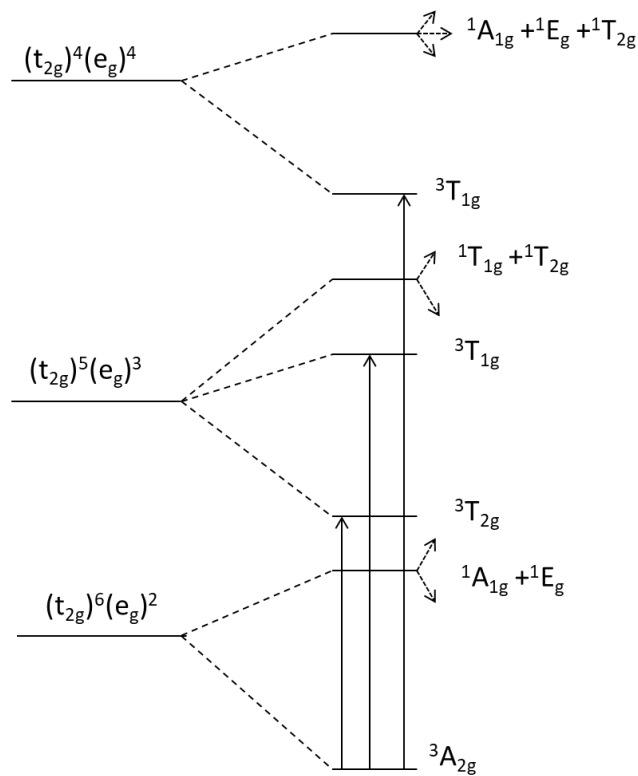


FIGURA 17: DIAGRAMA DE ENERGIA PARA UM COMPLEXO OCTAÉDRICO COM CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA d^8 E AS TRANSIÇÕES ESPERADAS[124].

Há também outra banda na região de 380 nm, que corresponde a transição ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, lê-se transição do tripleto A_{2g} do orbital f para tripleto T_{1g} do orbital p [124]. Transições deste tipo serão usadas na explicação dos espectros eletrônicos dos HDLs e seus respectivos compósitos na seção 4.2.10.

1.3 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

O polietileno (de baixa e alta densidade) faz parte de uma classificação, na qual as poliolefinas são polímeros derivados de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado contendo dupla ligação carbono-carbono reativa. 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 [125]

Entre os hidrocarbonetos poliméricos, o polietileno possui a estrutura mais simples. A sua estrutura planar constituída pela repetição do monômero $-(CH_2)_n-$ e finalizado com os grupos CH_3 , possui conformação zig-zag. Possui ligações de carbono com comprimento de cerca de $1,54 \times 10^{-7} \mu m$ com ângulo das ligações de $109,5^\circ C$ [126].

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. O cristal do polietileno pode apresentar célula unitária ortorrômbica ou monoclinica, as dimensões da célula unitária ortorrômbica nas condições normais de temperatura e pressão são $a = 7,41 \text{ \AA}$, $b = 4,94 \text{ \AA}$ e $c = 2,55 \text{ \AA}$, Figura 18 A [125]. A fase amorfa tem conformação aleatória ou em novelo [125].

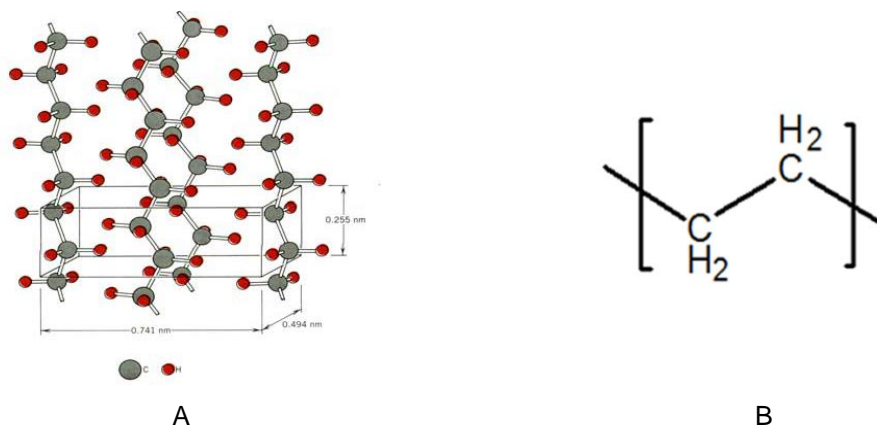


FIGURA 18: CÉLULA UNITÁRIA ORTORRÔMBICA NAS CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO DO CRISTAL DE POLIETILENO (A) [126] E CADEIA POLIMÉRICA DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (B) [125].

Na produção do PEBD utilizam-se pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 $^\circ C$. Temperaturas superiores a 300 $^\circ C$ 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 $^\circ C$. No processo de polimerização, o PEBD produz ligações laterais como

resultado das reações de transferência intermolecular de hidrogênio (gerando ramificações longas), gerando ramificações do tipo etil e butil [83]. A vasta utilização do PEBD em vários setores da indústria é devida a combinação única de propriedades pertencentes ao PEBD, tais como a tenacidade, a alta resistência ao impacto, a alta flexibilidade, boa processabilidade e estabilidade. Os processos por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção podem ser aplicados ao PEBD. Dessa forma, pode-se aplicar PEBD como filmes para embalagens de produtos agrícolas, alimentos líquidos e sólidos, produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedo e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras, etc. [83].

Os aditivos são materiais que adicionados aos polímeros atuam como componentes auxiliares e a sua inclusão nas formulações ou composições de plásticos ou borrachas visa uma ou mais aplicações específicas, tais como: abaixar custo, alterar e/ou aprimorar diversas propriedades, facilitar o processamento, colorir, entre outros. Os principais aditivos e suas características serão comentadas a seguir [127].

Substâncias usadas para reforçar as propriedades físicas de um polímero, além de acrescentar algumas características de processamento, reduzem custo e dão reforço ao artefato final são chamados de cargas [128]. Elas podem ser classificadas como enchimento: como, por exemplo, carbonato de cálcio, talco e micro esferas de vidros; reforçantes: como, por exemplo, fibra de vidro e elastômero com negro de fumo.

As cargas reforçantes possuem como função aumentar a dureza, a tensão de ruptura, o módulo e a resistência a ruptura e ao desgaste de um composto polimérico [85, 129,130]. As cargas denominadas de enchimento, não comprometem as propriedades mecânicas do artefato e são utilizadas, principalmente, para reduzir custos e atribuir adequadas características de processamento.

Colorantes são substâncias sintéticas ou naturais e que possuem cor e quando adicionadas a outra substância, transmitem ou alteram a coloração. Esse aditivo é utilizado como agente colorante e possui a finalidade de melhorar o acabamento dos polímeros, possibilitando a obtenção de polímero de variadas cores e efeitos. Quando adicionados aos elastômeros mudam o comprimento de

onda de luz refletida ou transmitida por materiais acabados. Assim, o compósito adquire uma determinada cor e aparência.

Os retardantes de chama são usados como aditivos em polímeros com a finalidade de inibir, ou quando possível eliminar a propagação de fogo em um material. Quando adicionados ao elastômero aumentam o tempo em que o material polimérico leva para iniciar o processo de combustão, também podem propagar lentamente a chama depois que o processo de combustão já iniciou.

As propriedades como estabilidade térmica e resistência ao fogo de um elastômero podem ser melhoradas com a adição de HDL como cargas. Os agentes retardadores de chama mais comuns utilizados industrialmente são compostos halogenados, porém quando queimados liberam resíduos tóxicos. Dessa forma, nos últimos anos, tem-se observado o aumento pela procura de aditivos mais ambientalmente amigáveis tais como sílica, talco e argilominerais. Os argilominerais tais como montmorilonita e sepiolita possuem estabilidade térmica elevada e podem ser utilizadas como um material retardador de chama eficaz para materiais poliméricos. Analogamente, os HDLs podem ser utilizados com retardadores de chama e estudos mostram que o HDL se comporta como um novo material com alta supressão de fumaça, não tóxico ou com baixa toxicidade [82,131-133].

A propriedade de retardador de chama dos HDLs em polímeros pode ser explicada pelo seguinte mecanismo: no processo de degradação térmica o HDL libera água (H_2O) e dióxido de carbono (quando intercalados com íons carbonato), os quais diluem os gases combustíveis; também no processo de degradação, ocorre a formação de resíduos composto por óxidos metálicos, os quais impedem que ocorra o transporte de oxigênio para a fase de polímero sob a superfície de queima, proporcionando um efeito de barreira; e a decomposição endotérmica dos hidróxidos acaba absorvendo o calor, e então ele não é usado para a degradação do polímero [131-133].

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho consiste em preparar hidróxidos duplos lamelares com diversos cátions que possuam diferentes cores e utilizá-los na preparação de compósitos funcionais de polietileno de baixa densidade, após a intercalação de diferentes ânions orgânicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar fases puras de hidróxidos duplos lamelares (HDLs) coloridos do sistema Co/Al e Ni/Al na razão molar M^{+2}/M^{+3} de 3:1, intercalados com diferentes ânions inorgânicos (cloreto e carbonato) e orgânicos (dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato);
- Produzir compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) livre de aditivos, contendo os HDLs hidrofílicos e hidrofóbicos em percentagens de massa de 0,2, 0,5, 2,0, 5,0 e 7,0 em relação à massa do polímero;
- Produzir compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD), aditivado com anidrido maleico (1 % m/m), contendo os HDLs hidrofílicos e hidrofóbicos em percentagens de massa de 2,0 e 4,0 em relação à massa do polímero;
- Injetar corpos de prova de todos os compósitos coloridos e avaliar as suas propriedades físicas, e térmicas por uma variedade de técnicas instrumentais.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os reagentes $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TiCl_4 foram de ambas as marcas Sigma Aldrich e Vetec, ZnCl_2 e NaOH da marca Vetec. Os HDLs de Zn/Al comerciais $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ – ânion estearato) foram da Prolabin & Tefarm. O dodecilsulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$) foi da marca Synth e Tokyo Chemical Industry. Os ácidos láurico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$), palmítico ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$), esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$), o sal estearato de potássio ($\text{KC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$) e a uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) foram da marca Sigma Aldrich.

Foram usados três tipos de polietileno de baixa densidade; I: PB608 (índice de fluidez = 30 g/10 min e densidade = 0,915 g/cm³), que é uma resina livre de aditivos doada pela Braskem e suas propriedades estão descritas no Anexo I; II: LDPE LD 600BA (índice de fluidez = 21 g/10 min e densidade = 0,924 g/cm³) livre de aditivos e suas propriedades estão descritas no Anexo II; e III LDPE-g-MAH (índice de fluidez = 30 g/ 10 min, densidade = 0,926 g/cm³, contendo 1,0 % de anidrido maleico % m/m no PEBD) sendo esse polietileno de baixa densidade contendo anidrido maleico ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$), sendo os dois últimos da marca Exxonmobil[®].

3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS LAMELARES

3.2.1 Investigação da melhor rota de síntese para HDLs

3.2.1.1 Preparação dos hidróxidos duplos lamelares (na razão $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3:1$) intercalados com ânions orgânicos via co-precipitação

Para essa síntese, primeiramente foram preparados 150 mL de uma solução contendo os sais dos metais M^{2+} e M^{3+} com as quantidades molares descritas na Tabela 2, denominada solução 1. Outra solução contendo 200 mL de NaOH 1 mol.L⁻¹ foi preparada, denominada solução 2, ambas as soluções foram preparadas com água destilada decarbonatada. Os ânions de interesse a ser intercalados provenientes dos sais de dodecilsulfato de sódio, ácido láurico e ácido palmítico com a quantidade molar de 80 mmol, foram solubilizados com 200 mL de água destilada e decarbonatada no reator onde ocorreria a reação.

A reação de síntese dos HDLs pelo método de co-precipitação ocorreu quando as soluções 1 e 2 foram gotejadas simultaneamente em um reator, o qual continha o ânion de interesse a ser intercalado em solução (Figura 19).

A reação ocorreu sob atmosfera de nitrogênio, com agitação constante e o pH foi controlado com o auxílio de um pHmetro de bancada (Tabela 1). Depois de finalizar o gotejamento das soluções e atingir o pH final, os precipitados permaneceram em contato com a solução mãe sob agitação magnética constante, a 60 °C por um período de 72 h.

TABELA 2: QUANTIDADES MOLARES DOS ÍONS NA PREPARAÇÃO DOS HDLS

Amostra	Ânions orgânicos (80 mmol)	Quantidade molares dos metais		Tempo de amadurecimento (h)	Temperatura de amadurecimento (°C)	pH
		M ^{II} (mmol)	M ^{III} (mmol)			
HNiAIDT3	dodecilsulfato	Ni ²⁺ (60)	Al ³⁺ (20)	72	60	9
HNiAILT3*	laurato	Ni ²⁺ (60)	Al ³⁺ (20)	72	60	10
HNiAIPT3*	palmitato	Ni ²⁺ (60)	Al ³⁺ (20)	72	60	10

* Para as sínteses desses materiais foi utilizado solução etanólica contendo 30 % v/v e 80 % v/v (etanol/água).

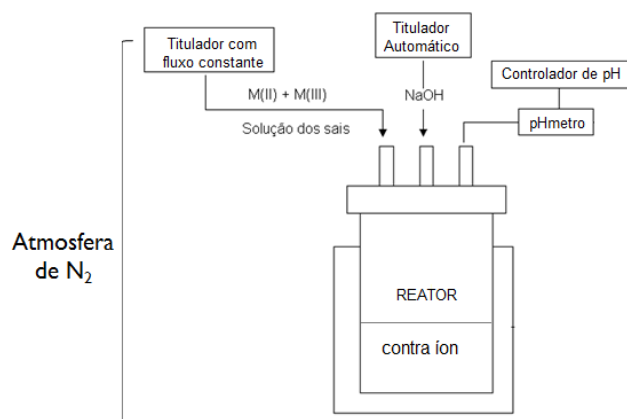
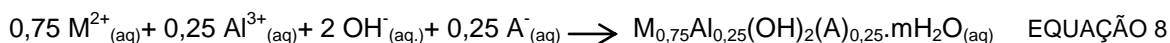


FIGURA 19: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DOS HDLs PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.

Todos os precipitados foram separados por centrifugação, lavados diversas vezes com água destilada e secos em estufa a vácuo a 60 °C em um período de 48h. A reação genérica de síntese desses HDLs está descrita na Equação 9.



Onde $M^{+2} = Ni^{+2}$ ou Cu^{+2} e $A^{-} = C_{12}H_{25}SO_4^{-}$, $C_{12}H_{23}O_2^{-}$, $C_{16}H_{31}O_2^{-}$.

3.2.1.2 Preparação dos compostos lamelares intercalados com o surfactante dodecilsulfato via método da uréia

Nesta síntese, 150 mL de uma solução contendo 60 mmol de nitrato de níquel e 20 mmol de nitrato de alumínio foram misturados à outra solução contendo 200 mL com 80 mmol e 60 mmol do sal do surfactante e uréia dissolvido em água, respectivamente. A suspensão foi colocada sob sistema de refluxo por um período de 24 h, sob atmosfera inerte. Finalmente, o produto foi separado por centrifugação, lavado diversas vezes com água destilada e seco em estufa à vácuo à 60 °C em um período de 48h. Esse produto foi nomeado como HNiAIDU.

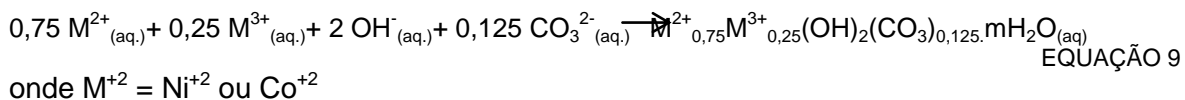
3.2.2 Métodos de síntese prioritários para obtenção de HDLs como aditivos de nanocompósitos poliméricos

A seguir serão descritos os métodos de preparação dos HDLs de Ni/Al e Co/Al pelos métodos de hidrólise da uréia e troca iônica. Estes HDLs serão sintetizados pelo método da uréia, seus contra íons serão trocados posteriormente pelos ânion cloreto, dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato. Essas cargas hidrofobizadas (HDL intercalados com os ânions orgânicos) serão usados como aditivos dos nanocompósitos poliméricos de PEBD, cujas funções deste aditivo sejam a incorporação de cor ao produto final, alterações ou não das propriedades mecânicas, reológicas e diminuição da inflamabilidade do compósito final.

3.2.2.1 Preparação dos compostos lamelares via método da uréia

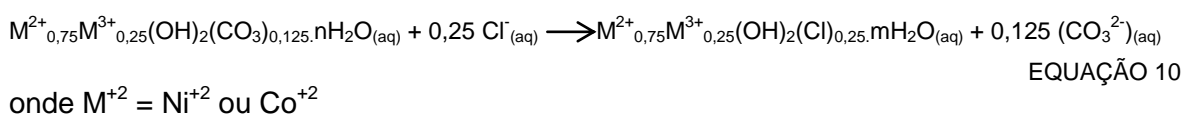
Nesta síntese, 100 mL de uma solução contendo 0,120 mol dos metais M^{II} (Ni^{+2} ou Co^{+2}), 0,040 mol dos metais M^{III} (Al^{+3}) e 0,120 mol de uréia foram preparados com água destilada. Em seguida, a suspensão foi colocada em refluxo por 24 h. Os produtos de cores esverdeadas e rosadas foram separados por centrifugação, lavados com água destilada e secos em estufa à vácuo à 60 °C por 48h. Esses produtos foram nomeados como HNiU, HCoU para os HDLs de

Ni/Al e Co/Al, respectivamente. A reação química para síntese dos HDLs de Ni/Al e Co/Al está descrita na Equação 10.



3.2.2.2 Processo de troca iônica dos HDLs HNiU e HCoU

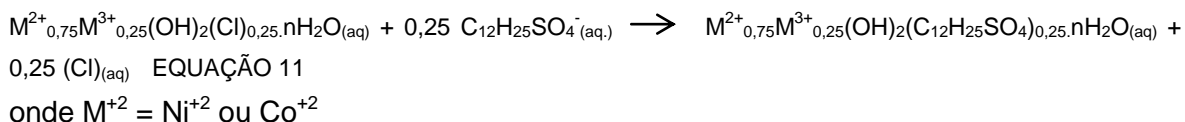
Antes da intercalação dos ânions orgânicos, os HDLs de Ni/Al e Co/Al deveriam estar livres do ânion carbonato, pois este não é um íon facilmente trocável e provavelmente contaminaria o produto final. O processo de descarbonatação ocorreu com a adição de 3,00 g dos HDLs em 200 mL de uma solução tampão com pH = 4,7 composta por ácido acético, acetato de sódio e cloreto de sódio na razão molar de 1:9:250. A dispersão permaneceu sob agitação constante a temperatura ambiente por 24 h, os sólidos foram separados por centrifugação, lavados diversas vezes com água destilada e secos em estufa à vácuo à 60 °C por 48h. Esse processo substitui todos os contra-íons dos HDLs pelo íon Cl^{-} , sendo que os HDLs descarbonatados foram nomeados como HNiUCl e HCoUCl. A reação de troca iônica do íon carbonato pelo íon cloreto está descrita na Equação 11. Logo após a descarbonatação foi realizada a troca iônica com íons dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato, as quais serão descritas a seguir.



3.2.2.3 Troca iônica com íon dodecilsulfato

Neste processo, foram preparados 100 mL de uma solução com água destilada descarbonatada, contendo quantidade molar do sal dodecilsulfato de sódio de 5,33 vezes à do íon alumínio (Equação 12). Depois da solubilização do sal, foram adicionados 3,0 g dos HDLs HNiUCl, HCoUCl e $HZnAlNO_3$ (HDL de Zn/Al comercial) à solução. A suspensão permaneceu sob agitação constante por um período de 24 h. Logo após, os produtos foram separados por centrifugação,

lavados com água destilada e secos em estufa à vácuo à 60 °C por 48h. Esses HDLs foram nomeados como HNiUDT, HCoUDT e HZnAIDDScom.



3.2.2.4 Troca iônica com os íon laurato, palmitato e estearato

Os sais de sódio foram obtidos por meio de reação de neutralização dos ácidos láurico, palmítico e esteárico com solução de hidróxido de sódio. Para isto, 160 mmol dos respectivos ácidos foram totalmente solubilizados em 50 mL de solução metanólica (50 % v/v metanol/água) e neutralizados em quantidade estequiométrica ao serem reagidas com uma solução metanólica (50 % v/v metanol/água) de hidróxido de sódio contendo 160 mmol, previamente preparada sob aquecimento à 50 °C e agitação vigorosa (Equação 13).

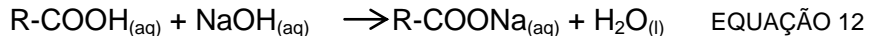


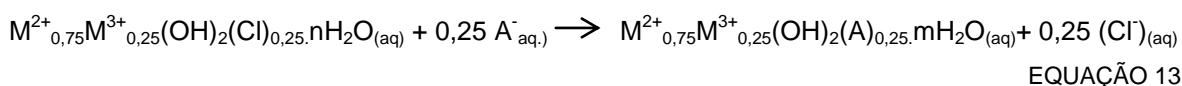
TABELA 3: IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE HDLS SINTETIZADOS.

Amostra	Nome do M ^{II}	Nome do M ^{III}	Nome do contra-íon
HNiUDT	Níquel	Alumínio	Dodecilsulfato
HNiULT	Níquel	Alumínio	Laurato
HNiUPT	Níquel	Alumínio	Palmitato
HNiUST	Níquel	Alumínio	Estearato
HCoUDT	Cobalto	Alumínio	Dodecilsulfato
HCoULT	Cobalto	Alumínio	Laurato
HCoUPT	Cobalto	Alumínio	Palmitato
HCoUST	Cobalto	Alumínio	Estearato

O laurato de sódio foi solubilizado com a adição de 100 mL de água a temperatura ambiente, enquanto os sais de palmitato e estearato foram solubilizados em 100 mL de solução de metanol 50 % v/v (água/metanol) a 60 °C. Logo em seguida a solubilização dos sais, foram adicionados 3,0 g dos HDLs HNiUCI e HCoUCI com finalidade de trocar o íon cloreto pelos ânions orgânicos e

as dispersões foram agitadas por 48 h. Finalmente, os produtos obtidos denominados HNiULT, HNiUPT, HNiUST, HCoUDT, HCoULT, HCoUPT e HCoUST foram separados por centrifugação, lavados diversas vezes com água destilada, sendo que os produtos contendo palmitato e estearato foram lavados com água destilada à 60 °C e secos em estufa à vácuo à 60 °C por 48 h (Equação 14, Tabela 3).

Preparação dos HDLs HNiULT, HNiUPT, HNiUST, HCoUDT, HCoULT, HCoUPT e HCoUST pela reação de troca iônica dos HDLs (HNiUCI e HCoUCI) pelo íon laurato ($C_{12}H_{23}O_2^-$), palmitato ($C_{16}H_{31}O_2^-$) e estearato ($C_{18}H_{35}O_2^-$) (Equação 14).



EQUAÇÃO 13

onde $M^{2+} = Ni^{+2}$ ou Cu^{+2} e $A^- = C_{12}H_{23}O_2^-$, $C_{16}H_{31}O_2^-$, $C_{18}H_{35}O_2^-$

3.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.3.1 Preparação dos compósitos poliméricos contendo HDLs de Ni/Al e Co/Al como carga

A matriz polimérica utilizada foi o polietileno de baixa densidade (PEBD - Braskem). As amostras de compósitos foram preparadas pelo aquecimento do PEBD com as respectivas cargas (Tabela 4), em uma micro rosca extrusora a 160 bar, 130 °C e 5 minutos (Figura 20). Depois de aquecidos, os materiais foram injetados à 320 bar, para formação dos corpos de prova à 40 °C, em um tempo de injeção de 5 segundos (Figura 21). Os corpos de prova possuíam as dimensões de acordo com a norma ASTM D 638-10 (Figura 21 C).

TABELA 4: COMPÓSITOS PREPARADOS NA EXTRUSORA COM O PEBD FORNECIDO PELA BRASKEM.

Compósito	Carga	Teor de carga (% massa/massa)	Tempo de extrusão (min)
PEBD	-	-	7 e 5
PHNiAIDT3	HNiAIDT3	0,5	5
PHNiUDT	HNiUDT	0,5	7 e 5
PHNiULT	HNiULT	0,5	7 e 5
PHNiUDT	HNiUDT	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5
PHNiULT	HNiULT	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5
PHNiUPT	HNiUPT	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5
PHNiUST	HNiUST	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5
PHCoUDT	HCoUDT	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5

PHCoULT	HCoULT	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5
PHCoUPT	HCoUPT	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5
PHCoUST	HCoUST	0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0	5



FIGURA 20: IMAGENS DA MICROEXTRUSORA a) E MICROINJETORA b) UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.



FIGURA 21: FOTOS DIGITAIS DOS CORPOS DE PROVA. COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO HDL DE Ni/Al (A); HDL DE Co/Al (B) e MEDIDAS DO CORPO DE PROVA, CONSIDERANDO ESPESSURA 3,27 mm (C).

3.3.2 Preparação dos compósitos poliméricos de PEBD modificado com anidrido maleico (PG) contendo HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al

A preparação destes compósitos ocorreu em duas etapas. Primeiro os HDLs foram misturados ao polímero LDPE-g-MAH (polietileno de baixa densidade aditivado com anidrido maleico), sendo a mistura aquecida em uma extrusora com capacidade para 12 g (Instituto de Leibniz – Alemanha) de polímero na proporção 1:3 de HDL:LDPE-g-MAH (3 g de HDL hidrofóbico e 9 g de polietileno de baixa densidade aditivado com anidrido maleico). Essa mistura foi aquecida e extrudada à 180 C, à 100 rpm e em um tempo de 6 minutos. Os cordões extrudados, depois de frios, foram armazenados em pacotes plásticos e em seguida pelletizados com

auxílio de um alicate de corte, para então serem adicionado ao PEBD (Exxonmobil), livre de aditivos.

Na segunda etapa da preparação dos compósitos, os pellets (mistura de HDL e LDPE-g-MAH na proporção 1:3) foram adicionados ao polímero PEBD Exxonmobil (livre de aditivos) contendo 2,0 e 4,0 % de HDL (Tabela 5). Para isso, adicionou-se aproximadamente 17 % (cerca de 2 g) da mistura HDL:LDPE-g-MAH mais 83 % (cerca de 10 g) do polímero livre de aditivos em massa para a adição de 2,0 % do HDL como carga. Na proporção de 4,0 % do HDL como carga, adicionou-se aproximadamente 34 % (cerca de 4 g) da mistura HDL:LDPE-g-MAH mais 66 % (cerca de 8 g) do polímero livre de resinas.

TABELA 5: COMPÓSITOS PREPARADOS NA EXTRUSORA COM O PEBD CONTENDO ANIDRIDO MALEICO.

Compósito	Carga	Teor de carga (% massa/massa)
PG-ZnNO ₃ com	HZnNO ₃ com	2,0 e 4,0
PG-ZnDDScom	HZnDcom	2,0 e 4,0
PG-ZnSTEcom	HZnScom	2,0 e 4,0
PG-HNi	HNi	2,0 e 4,0
PG-HNiD	HNiD	2,0 e 4,0
PG-HNiS	HNiS	2,0 e 4,0
PG-HCo	HCo	2,0 e 4,0
PG-HCoD	HCoD	2,0 e 4,0
PG-HCoS	HCoS	2,0 e 4,0

3.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma máquina universal Instron 5567 equipada com uma célula de carga de 1kN. A distância entre as garras do aparelho foi configurada em 2 cm e utilizou-se uma velocidade de ensaio de 10 mm 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. Neste procedimento, 10 corpos de prova foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração e após

verificar quais eram as curvas que geravam os menores desvios padrões das propriedades mecânicas, foram utilizadas somente 5 dessas curvas para os cálculos. Todos os cálculos foram feitos manualmente, sendo que o módulo de Young foi calculado com os dados do início da curva e a tensão máxima foi obtida no rompimento do corpo de prova.

3.5 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a análise de difratometria de raios X utilizou-se um difratômetro Shimadzu XDR-6000 (DQ-UFPR) com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$, a 30 mA e 40 kV, com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ para as amostras em pó e velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$ para as amostras dos compósitos de PEBD contendo HDL de Cu/Al. As amostras foram alocadas sobre um porta amostra de vidro neutro.

As medidas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no espectrofotômetro da marca Varian 660-IR (DQ-UFPR), configurado como padrão para trabalho na região de IR médio ($4500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), mediante o uso de pastilhas de KBr, com acumulação de 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Análises de difração de raios X (DRX) usando espalhamento de raios X de grande ângulo (WAXS) para os compósitos contendo HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al com medidas de $2\theta = 0,5$ a 50° , com passos de $0,1$ a $0,02^\circ$ foram realizados com o auxílio do difratômetro Bruker-AXS (Instituto de Leibniz-Alemanha), com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, monocromatizado primeiramente por cristal de grafite) gerado a 30 mA e 40 kV. O diâmetro do furo do pino primário foi ajustado a $0,5 \text{ mm}$ (com uma distância de 12 cm do detector) e o tempo de medida foi mantido em 600 s .

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas com o auxílio do equipamento TGA Q 5000 of TA (Instituto de Leibniz-Alemanha) sob atmosfera de nitrogênio, entre as temperaturas de 40 a 900°C e com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) do polímero puro e dos compósitos foi realizada com um equipamento NETZSCH DSC 200 sob

atmosfera de nitrogênio utilizando o seguinte ciclo de aquecimento: aquecimento da temperatura ambiente até 180 °C (a 10 °C.min⁻¹) estabilizado por 5 min a 150 °C, resfriando a -80 °C (a 10 °C.min⁻¹) e aquecendo até 150 °C (a 10 °C.min⁻¹).

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura foram realizados pelo equipamento DSC Q 1000 d TA Instruments (Instituto de Leibniz-Alemanha), com variação das temperaturas de -80 a 180 °C. Ciclos de aquecimento / resfriamento / aquecimento foram aplicados para todas as amostras, com taxa de 10 °C/min.

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em um espectrômetro Equinox 55 FTIR (Instituto de Leibniz-Alemanha). As amostras em pó foram misturadas com KBr na razão 1:200 em relação massa a massa e foram prensadas na forma de pastilhas para as medidas.

Os espectros eletrônicos de UV-Vis das amostras em pó dos HDLs de Ni/Al e Co/Al e dos compósitos foram registrados por reflectância difusa (DRUV-Vis) a temperatura ambiente, na região de 200 a 800 nm em intervalos de 0,5 nm em um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100, equipado com acessório de esfera de integração. A amostra foi condicionada em porta amostra de teflon. Os espectros de reflectância foram convertidos para a função de remissão Kubelka-Munk definida por $f(KM) = (1-R)^2/2R = k/s$ em que R é reflectância, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de dispersão. Assumindo que o coeficiente de dispersão varia apenas ligeiramente em função do comprimento de onda, as regiões da função de remissão e as regiões de absorção do espectro devem ser significativamente próximas.

Os estudos de reologia ocorreram com a ajuda do reômetro ARES rheometer da Rheometrics Scientific, USA com geometria de placas paralelas (Instituto de Leibniz-Alemanha). Os transdutores de torque variaram de 0,02 – 2000 g.cm e a temperatura da amostra e controlada em uma câmara fechada sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram prensadas e moldadas com 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. O experimento de cisalhamento oscilatório dinâmico ocorreu a 190 °C com varredura de frequência de 0,063 – 100 rad/s, onde a amplitude foi mantida em 10 %, que é a faixa para polímeros viscoelásticos.

As medidas do retardamento de chama dos compósitos foram obtidas em um equipamento microcalorimétrico de combustão MCC-1, FTT (Instituto de Leibniz-Alemanha). Alguns miligramas de diferentes amostras foram aquecidos até 700 °C à uma velocidade de aquecimento de 1 °C/s e os gases voláteis foram transferidos para uma corrente de nitrogênio a 80 cm³/min. Antes de ocorrer a combustão, este fluxo foi misturado com um fluxo de 20 cm³/min, que consiste em 20% de oxigênio e 80% de nitrogênio. A composição final do fluxo é enviada ao forno de combustão a 900 °C e a taxa de liberação de calor (heat release rate - HRR) é medida em watts/g. Cada amostra foi medida em triplicata.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras em pó dos HDLs e da dispersão dos HDLs nos compósitos foram realizadas com o auxílio do microscópio JEOL JEM 1200EX-II a 80 kV. As amostras em pó foram dispersas em etanol e depois gotejadas sob o porta amostras de cobre. As lâminas ultrafinas das amostras de compósitos foram preparadas por incorporação do compósito na resina EPON 812 e ultramicrotomia com espessura de 80 nm.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de quebra criogênica dos compósitos foram obtidas em um microscópio Tescan VEGA3 LMU, operando à 10 kV.

As análises por difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL JEM 1200 EX-II (CME-UFPR), com tensão de 80 kV. O padrão de ouro foi utilizado como padrão para medidas dos comprimentos dos spots. As indexações foram obtidas utilizando o software Gimp. As amostras foram dispersas em acetona, depositadas-nosporta amostras de cobre recobertas com carbono amorfo e secas ao ar.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Ni/Al e Co/Al

4.1.1 Difratogramas de raios X (DRX)

A Figura 22 apresenta os difratogramas de raios X dos HDLs de Ni²⁺ e Al³⁺ intercalados com os ânions dodecilsulfato, laurato e palmitato, preparados pelo método de co-precipitação e da uréia.

Os difratogramas de raios X mostraram que os compostos HNiAIDU, HNiAIDT3 (HDLs de Ni e Al intercalados com o ânions dodecilsulfato (Figura 22 a-b)) apresentaram estrutura lamelar, devido à presença de picos de difração referentes aos planos de reflexão basal na direção do empilhamento das lamelas (00l). Pode-se observar também que os produtos formados não possuem uma boa sequência de picos basais, devido à presença de picos alargados na região de 10 a 25 ° (em 2θ) o que indica um empilhamento desordenado das lamelas.

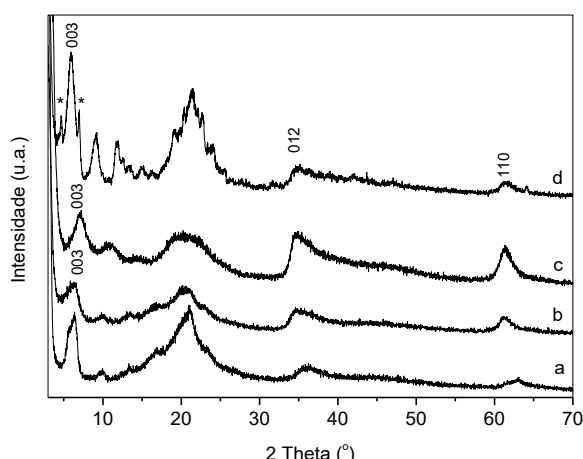


FIGURA 22: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPOSTOS: HNiAIDU (a), HNiAIDT3 (b), HNiAILT3 (c) e HNiAIPT3 (d).

A intercalação do ânion dodecilsulfato pode ser comprovada pelo deslocamento do pico basal para menores ângulos 2θ e a distância basal determinada de 27,03 Å (calculada a partir da equação da Lei de Bragg ($d = n\lambda / 2 \sin \theta$, com $\lambda = 1,5418$ Å)) está de acordo com a intercalação do ânion dodecilsulfato como relatado na literatura [134]. Os HDLs intercalados com os ânions orgânicos permaneceram com a estrutura dos HDLs com polítipo 3R (presença de pico de difração relativo ao plano (012)). Os produtos obtidos HNiAILT3 e HNiAIPT3 (HDLs de Ni e Al intercalados com os ânions laurato e palmitato (Figura 22 c-d)) foram sintetizado via co-precipitação em solução

etanólica. Os difratogramas mostram que os ânions foram intercalados devido ao deslocamento do pico referente ao plano de empilhamento basal (001).

As distâncias basais calculadas foram de 24,83 Å e 29,20 Å, para os compostos HNiAILT3 e HNiAIPT3, respectivamente. O comprimento dos ânions laurato ao longo do maior eixo de 16,07 Å e palmitato de 21,24 Å, foram estimados com auxílio do programa hyperchem®. Quando se soma esses valores com a espessura da lamela (4,8 Å), obtém-se como resultado 20,87 Å e 26,04 Å, para os produtos HNiAILT3 e HNiAIPT3, respectivamente, demonstrando que esses valores ficaram muito próximos àqueles determinados pela Lei de Bragg, sendo esse outro fator que comprova a intercalação dos respectivos ânions.

O difratograma para o HDL intercalado com o ânion palmitato (Figura 22 d) mostra uma contaminação com ácido palmítico (*), devido a presença de fases distintas e de picos finos sobrepostos aos picos alargados referentes ao empilhamento basal na região de 15 a 25 ° (em 2θ). O produto HNiAIPT3 obteve uma boa cristalinidade, apresentando picos estreitos referentes ao empilhamento basal (região de 9 a 15 ° em 2θ) comparado aos outros HDLs intercalados com ânions orgânicos (Figura 22 b-c). Esse resultado pode ser explicado devido a síntese e a lavagem desse material ter ocorrido em solução etanólica de 80 % v/v. A utilização de solventes voláteis para a precipitação desses materiais favorece a cristalinidade dos compostos formados.

Esses compostos, devido à baixa cristalinidade e desordem lamelar não se mostraram atrativos para serem utilizados como carga em matriz polimérica, onde se utilizou somente 0,5 % do HDL denominado HNiAIDT3 como carga na matriz polimérica de PEBD, como comparativo com os outros compósitos contendo HDLs com fase cristalina e com ordenamento lamelar. Os resultados das propriedades mecânicas desses compósitos serão descritas em seções a seguir.

Dessa forma, ainda com o objetivo de obter um composto lamelar com as características já descritas, os dados a seguir mostram os resultados para os HDLs de Ni/Al e Co/Al os quais foram preparados pelo método da hidrólise da uréia com intercalantes hidrofílicos, com objetivo de produzir HDL com estrutura lamelar bem definida. E então esses contra íons foram trocados pelos ânions orgânicos, mantendo sua estrutura lamelar bem definida. As Figuras 23 A e B

apresentam os difratogramas de raios X para os hidróxidos duplos lamelares de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ sintetizados pelo método da uréia e com seus contra íons trocados por meio da solução tampão e pelos ânions orgânicos.

O método da hidrólise da uréia é utilizado com a finalidade de garantir o controle, a reprodutibilidade e a cristalinidade dos cristais [135]. Esse método substitui o NaOH pela uréia hidrolisada como agente precipitante.

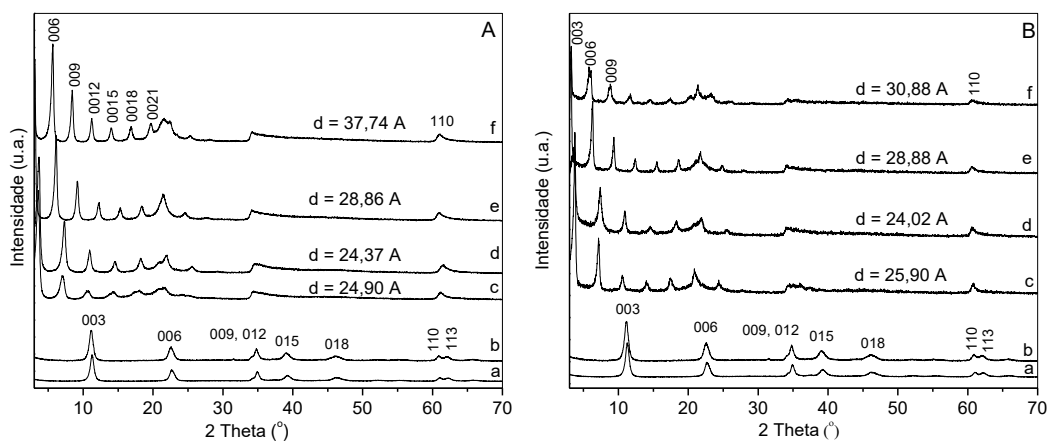
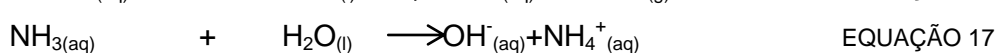
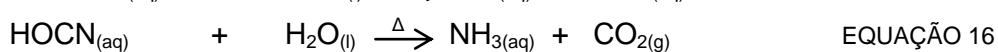
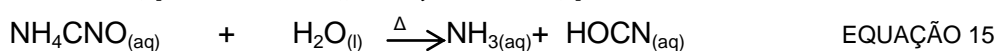


FIGURA 23: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA AS AMOSTRAS.A - HNiU (a), HNiUCI (b), HNiUDT (c), HNiULT (d), HNiUPT (e) e HNiUST (f); B - HCoU (a), HCoUCI (b), HCoUDT (c), HCoULT (d), HCoUPT (e) e HCoUST (f).

A vantagem desse método é que a hidrólise da uréia ocorre lentamente, em temperaturas superiores a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e promove um baixo grau de saturação na precipitação do HDL [14,135]. O mecanismo da hidrólise da uréia consiste na formação de cianato de amônio (NH_4CNO) como etapa determinante da reação e a rápida hidrólise do cianato de amônio para amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2) como mostrado nas Equações 15-18. A uréia é uma base fraca de Bronsted, com $\text{pK}_b = 13,8$, bastante solúvel em água e sua hidrólise pode ser facilmente controlada com o controle da temperatura da reação. A constante de velocidade da reação aumenta cerca de 200 vezes quando a temperatura aumenta de 60 a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dependendo da temperatura, a hidrólise da amônia para o íon hidróxido e íon amônio ocorre em pH aproximadamente igual a 9. Esse pH é bastante apropriado para precipitar um número grande de hidróxidos de metais [42].



Observa-se que todas as fases mostradas nos difratogramas de raios X da Figura 23 apresentaram um padrão típico para os HDLs. A presença de reflexões basais referentes aos planos no sentido do empilhamento das lamelas (003), (006) e (009) mostram boa cristalinidade e um empilhamento ordenado do composto formado, pois há presença de picos estreitos, bem definidos e sem a presença de impurezas. A reflexão para o plano (012) da região de 35° (2θ) indica a formação de HDLs do polítipo 3R [136,137].

As distâncias basais calculadas para os HDLs de Ni e Al preparados por meio da síntese da uréia e troca iônica pelo íon Cl^- foram de 7,70 Å e 7,72 Å, respectivamente (utilizando-se os planos 009). O aumento da distância basal pela troca do íon CO_3^{2-} pelo íon Cl^- , também observado para o HDL de Co e Al, comprova a efetiva troca do íon CO_3^{2-} pelo íon Cl^- [138,139].

As Figuras 23 A e B c-f mostram os difratogramas de raios X para dos HDLs de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ intercalados com íons dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato. Da mesma forma, pode-se afirmar que os produtos formados apresentaram uma boa cristalinidade e uma boa sequência de picos basais indicando a presença de um empilhamento ordenado, devido à presença dos picos de reflexão referentes aos planos no sentido do empilhamento das lamelas (003), (006) e (009). Os valores das distâncias basais para os HDLs intercalados com íons orgânicos foram corrigidos de acordo com os cálculos apresentados no trabalho de Hermans e colaboradores [140]. O aumento do número de carbonos da cadeia polimérica do ânion orgânico intercalado ocasionou um aumento respectivo das distâncias basais. Dessa forma, as distâncias basais estão de acordo com a intercalação dos respectivos íons como descrito na literatura [141,142].

As distâncias basais para os HDLs intercalados com os ânions dodecilsulfato e laurato obtiveram valores muito próximos, isto por que os ânions dodecilsulfato e laurato possuem tamanhos muito semelhantes. Os dois ânions orgânicos possuem 12 carbonos na sua fórmula molecular, o que as diferenciam é o grupo funcional, o ânion dodecilsulfato possui o grupo sulfato e o laurato possui o grupo carboxilato. Por outro lado, os outros dois ânions orgânicos intercaladas possuem tamanhos diferentes umas das outras possuindo o carboxilato como grupo funcional, os ânions palmitato e estearato possuem os 16

e 18 carbonos, respectivamente. Existem uma série de metodologias para calcular os espaçamentos por considerações geométricas [143,144] porém nenhuma se aplica exatamente a esse trabalho.

A Figura 24 mostra uma representação esquemática na intercalação dos ânions DDS hidratados na estrutura do Zn/Al na razão molar 2:1, calculada pela teoria de densidade funcional (DFT-D2) (estrutura em fase de publicação).

Observa-se que existe uma boa concordância entre os valores experimentais (HNIUDT (24,90 Å) e HCoUDT (25,90 Å) e o valor previsto pela teoria (26,41 Å). Apesar da diferença na composição, as lamelas possuem praticamente a mesma espessura e a pequena diferença pode estar associada ao diferente grau de hidratação do material. Diferentes distâncias basais são relatadas na literatura para o mesmo material, o qual depende de uma série de variáveis, até da concentração de reagentes utilizados na síntese.

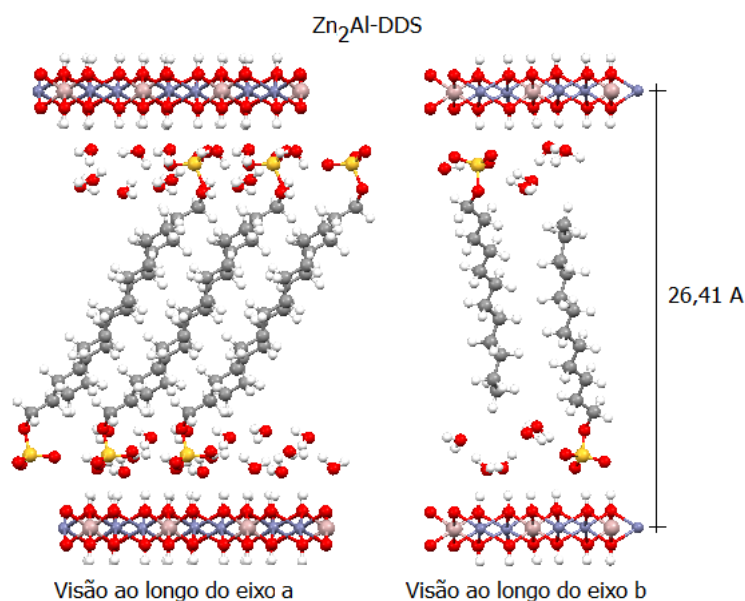


FIGURA 24: DESENHO ESQUEMÁTICO PARA A INTERCALAÇÃO DO ÂNION DODECILSULFATO HIDRATADO EM UM HDL DE Zn E Al NA RAZÃO MOLAR 2:1.

A distância basal da intercalação dos ânions contendo o grupamento sulfonato pode ser obtida pela Equação 19. A qual determina o cálculo teórico para a distância basal de apenas uma camada de molécula orgânica intercalada para o ânion dodecilsulfato [145].

$$dL = 9,7 + 1,27n_c \cdot \text{sen}\alpha$$

EQUAÇÃO 18

(sendo n o número de carbonos da cadeia carbônica e $\alpha = 54^\circ$ é o ângulo de inclinação da cadeia alquílica intercalado). Para a intercalação dos ânions contendo o grupo carboxilato a equação usada é dada por [141].

$$dL = 8,2 + 1,27 n_C \cdot \text{sena} \quad \text{EQUAÇÃO 19}$$

(sendo n o número de carbonos da cadeia carbônica e $\alpha = 90^\circ$ é o ângulo de inclinação da cadeia alquílica intercalado). A Tabela 6 mostra os dados obtidos para as distâncias basais determinadas a partir dos difratogramas de raios X da Figura 23, os dados obtidos pelas Equações (19) e (20) e considerando a intercalação de moléculas de água (espaço ocupado de cerca de 2,8 Å).

É possível afirmar que as distâncias basais determinadas a partir dos difratogramas de raios X para os HDLs intercalados com dodecilsulfato estão de acordo com a intercalação dos ânions orgânicos solvatados [145]. No entanto, os resultados para os HDLs intercalados com ânions contendo o grupo carboxilato, as distâncias basais estão mais coerentes para intercalação dos ânions desidratados, como descrito no trabalho de Ruan e colaboradores [134], com exceção do HDL de Ni/Al intercalado com o ânion estearato, onde a distância basal está mais coerente considerando moléculas de água de hidratação.

TABELA 6: DISTANCIAS BASAIS PARA OS HDLS DE Ni/Al E Co/Al, VALORES TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS.

Ânions intercalados	n_C	d_L calculado a partir da Eq. 18 (Å)	d_L com moléculas de hidratação *	d_L obtido a partir dos dados de DRX	
				HDL Ni/Al	HDL Co/Al
Dodecilsulfato	12	22,33	25,13	24,90	25,90
Laurato	12	23,44	26,24	24,37	24,02
Palmitato	16	28,52	31,32	28,86	28,88
Estearato	18	31,06	33,86	37,74	30,88

* Embora a molécula de água não seja esférica, seu diâmetro foi considerado como sendo de 2,8 Å.

O parâmetro basal “a” foi determinado por meio da multiplicação da distância basal $d(110)$ em 2θ por 2, isto é, $a = 2 d_{110}$. Os parâmetros de rede a obtidos (3,035 e 3,077 para os sistemas Ni/Al e Co/Al, respectivamente) são consistentes com os raios iônico dos metais divalentes (0,69 e 0,75 Å para o Ni^{+2} e Co^{+2} , respectivamente), pois o raio iônico do íon cobalto é ligeiramente maior que do íon níquel, assim como o valor do parâmetro de rede determinado.

4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os HDLs que foram variados os métodos de preparação e os preparados pelo método da uréia (Figura 25 e 26, Tabela 7) apresentaram uma banda na região de 580 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações M-O das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH da lamela, na região de 3463 cm^{-1} banda característica de vibração da ligação O-H das hidroxilas das lamelas e de moléculas de água interlamelares ou sorvidas [146]. Os espectros também apresentaram uma banda na região de 1624 cm^{-1} relativas à deformação angular das moléculas de água.

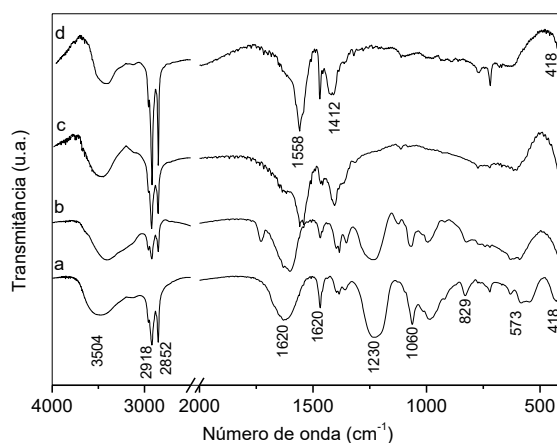


Figura 25: ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS: HNiAIDU(a), HNiAIDT3 (b), HNiAILT3 (c) e HNiAIPT3 (d).

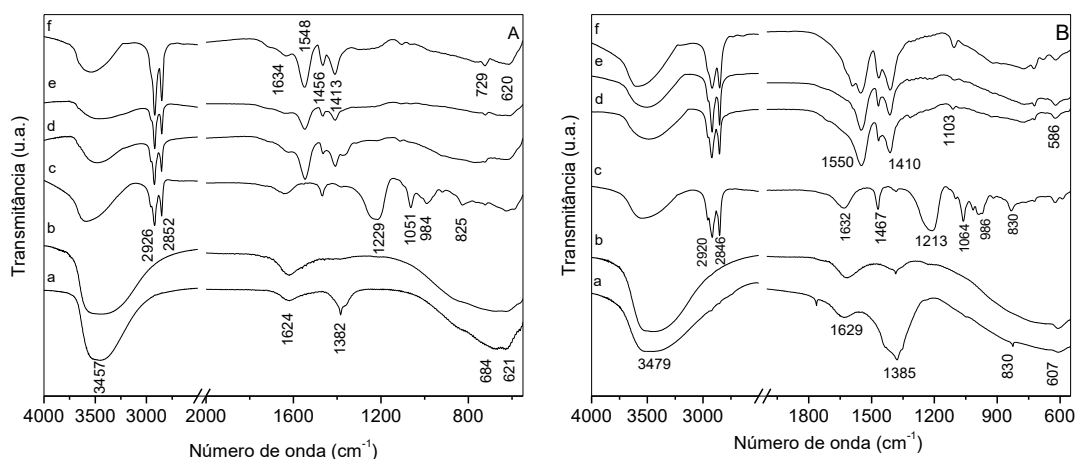


Figura 26: ESPECTROS DE FTIR PARA AS AMOSTRAS: A – HNiU (a), HNiUCI (b), HNiUDT (c), HNiULT (d), HNiUPT (e) e HNiUST (f); B – HCoU (a), HCoUCI (b), HCoUDT (c), HCoULT (d), HCoUPT (e) e HCoUST (f).

Na Figura 25 a e b, absorções nas regiões de 1382 e 824 cm^{-1} são relativas aos modos de vibrações simétricos ν_3 e ν_2 , respectivamente, da ligação C-O dos ânions carbonatos intercalados. Percebeu-se que ocorreu uma diminuição da intensidade das bandas que na região de 1382-1385 cm^{-1} (Figura 26 A e Bb) (bandas relativas ao estiramento C-O do ânion carbonato) e a banda na região de 824 cm^{-1} desapareceu, dessa forma pode-se confirmar a substituição do íons CO_3^{2-} pelos íons Cl^- , pelo método de troca iônica.

TABELA 7: BANDAS DOS ESPECTROS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.

Compostos	Posição da banda (cm^{-1})	Tipos das vibrações
HNIUDT	2852-2926	$\nu\text{-CH}_2$
	1229	$\nu_{\text{S=O}}$ (simétrico)
	1051	$\nu_{\text{S=O}}$ (antissimétrico)
	825	$\nu_{\text{C-S}}$
	729, 620, 426	Diferentes modos de vibrações das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH
HNIULT, HNIUPT e HNIUST	2852-2926	$\nu\text{-CH}_2$
	1548	$\nu_{\text{-COO}}$ -(simétrico)
	1413	$\nu_{\text{-COO}}$ -(antissimétrico)
	729, 620, 426	Diferentes modos de vibrações das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH
HCoUDT	2846-2920	$\nu\text{-CH}_2$
	1213	$\nu_{\text{S=O}}$ (simétrico)
	1064	$\nu_{\text{S=O}}$ (antissimétrico)
	830	$\nu_{\text{C-S}}$
	586	Diferentes modos de vibrações das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH
HCoULT, HCoUPT e HCoUST	2846-2920	$\nu\text{-CH}_2$
	1550	$\nu_{\text{-COO}}$ -(simétrico)
	1410	$\nu_{\text{-COO}}$ -(antissimétrico)
	586	Diferentes modos de vibrações das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH

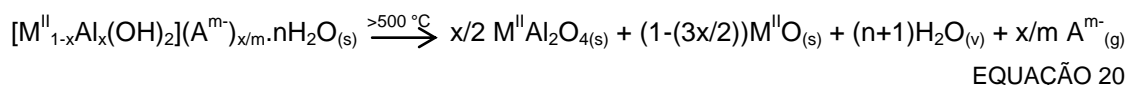
Os modos de deformação na região de 450 cm^{-1} são atribuídos as deformações da ligação M-OH. As bandas na região de 684, 621 e 607 cm^{-1} estão atribuídas ao modo translacional da ligação Al-OH, essas bandas são características para a formação de HDL [135]. Para os HDLs intercalados com o íon dodecilsulfato (Figura 25 a,b e Figura 26 A e Bc) foi possível observar bandas em 2920-2926 e 2846-2852 cm^{-1} , referentes à deformação axial das ligações C-H referentes aos grupos CH_2 e CH_3 e em 1456-1467 e 1410-1413 cm^{-1} vibrações de deformação antissimétrica e simétrica da ligação C-H do grupo metila. Em 1213-1229, 1051-1064, 984-986 e 830-825 cm^{-1} são observadas bandas características dos modos vibracionais da ligação S-O do grupo sulfato [9].

Para os HDLs intercalados com os ânions contendo o grupo carboxilato (Figura 25 c-d, 26 A e B d-f) foi possível observar bandas em 2920-2926 e 2846-2852 cm^{-1} , referentes à deformação axial das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 . Em 1550-1548 e 1410-1413 cm^{-1} foram observadas bandas características das deformações antissimétricas e simétricas, respectivamente da ligação C-O [147].

4.1.3 Medidas de análise térmica (TGA/DTG)

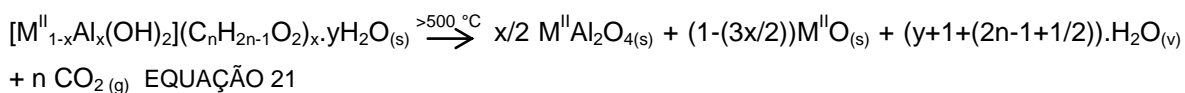
O comportamento térmico dos HDLs foi estudado por meio das medidas de análise térmica (TGA/DTG). O perfil de decomposição térmica dos HDLs intercalados com CO_3^{2-} , Cl^- e com ânions orgânicos são mostrados na Figura 27. As reações genéricas de decomposição térmica dos HDLs podem ser descritas da seguinte forma:

Reação de decomposição ao ar para os HDLs intercalados com CO_3^{2-} e Cl^- .



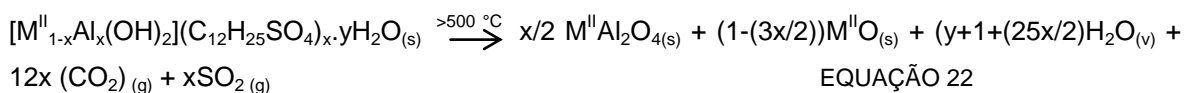
onde $\text{M}^{+2} = \text{Ni}^{+2}$ ou Cu^{+2} e $\text{A}^- = \text{CO}_3^{2-}$ e Cl^- (os ânions intercalados são também oxidados)

Reação de decomposição para os HDLs intercalados com ânions carboxilatos.



onde $\text{M}^{+2} = \text{Ni}^{+2}$ ou Cu^{+2} e $\text{A}^- = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2^-$, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ e $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$.

Reação de decomposição para os HDLs intercalados com ânion dodecilsulfato:



onde $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}$ ou Co^{2+} .

Observou-se que a curva de TGA para os HDLs intercalados com CO_3^{2-} e Cl^- apresentou três principais perdas de massa. O primeiro evento até 170 $^\circ\text{C}$ corresponde à eliminação das moléculas de água sorvidas (perda de massa de 5,3%, 7,2%, 9,2% e 7,3% para HNiU , HNiUCl , HCoU e HCoUCl ,

respectivamente). A segunda perda da massa até 500 °C (perda de 27,1%, 27,2%, 27,9% e 36,4% para HNiU, HNiUCI, HCoU e HCoUCI, respectivamente) foi atribuída a perda dos íons CO_3^{2-} e Cl^- presentes no espaço interlamelar e a desidroxilação da estrutura do HDL [148]. A última a perda de massa a 900 °C foi atribuída à remoção do carbonato restante e a formação de óxidos (perda de massa de 32,5%, 34,1%, 38,6% e 37,8% para HNiU, HNiUCI, HCoU e HCoUCI, respectivamente) [9,144,146,148]. A amostra HNiU é mais estável do que os outros dois compostos, apresentando dois picos DTG em 308 e 383 °C, enquanto foram observados picos à 291, 381 e 721 °C para HNiUCI, 230, 330 e 678 °C para o HCoU e a 242 °C para HCoUCI.

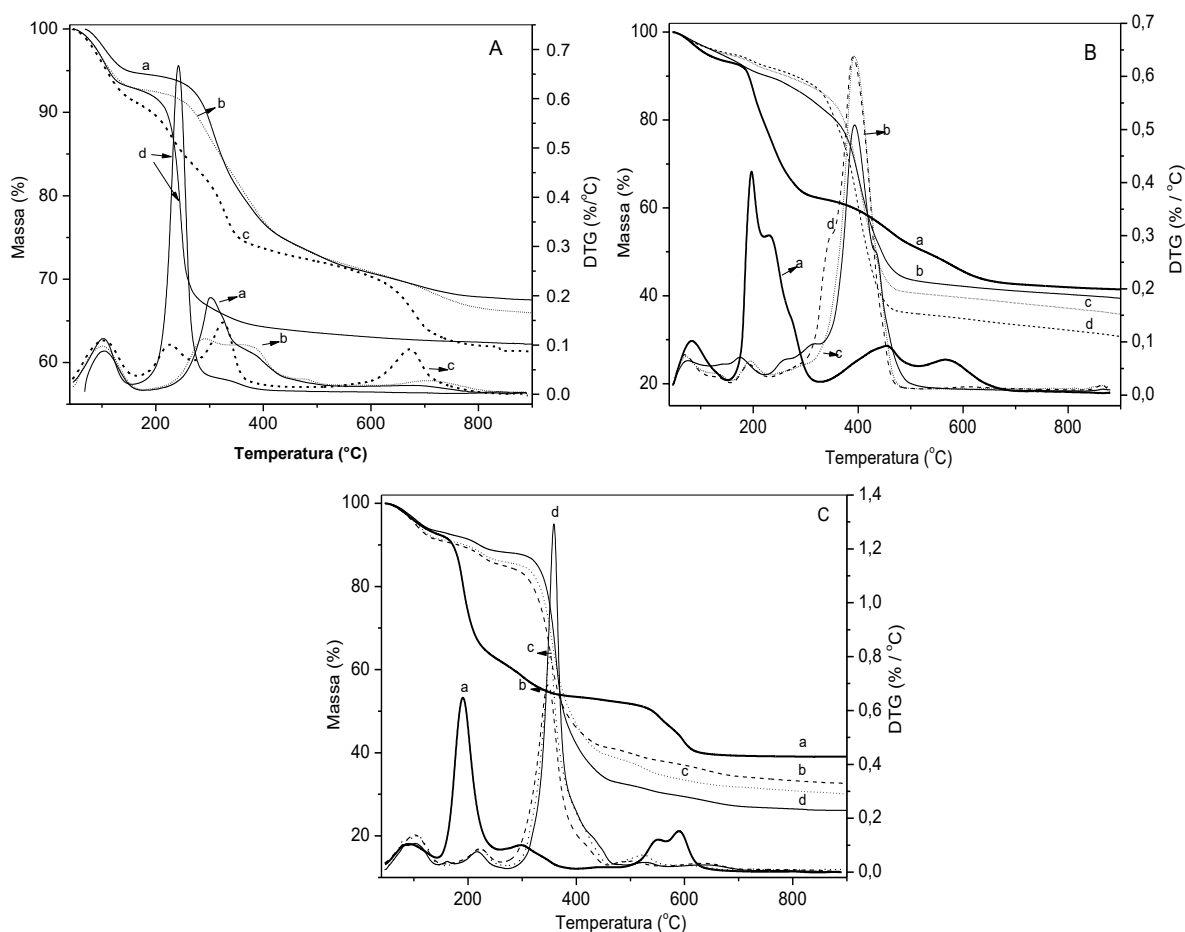


FIGURA 27: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTG) PARA: A - HNiU(a), HNiUCI (b), HCoU (c), HCoUCI (d); B - HNiUDT (a), HNiULT (b), HNiUPT (c), HNiUST (d) E C - HCoUDT (a), HCoULT (b), HCoUPT (c), HCoUST (d).

O comportamento da decomposição térmica para todos HDLs hidrofóbicos foi mais complexo do que para os hidrofílicos (Figura 27 B e C). Como esperado, HNiUDT e HCoUDT por ser um composto contendo como contra íon

dodecilsulfato, apresentou perfil térmico diferentes dos outros HDLs hidrofóbicos, devido a presença do grupo sulfato no contra íon. Esses HDLs foram decompostos com pelo menos três perdas de massa, HNiUDT: 6,7% até 150 °C, 38,7% até 360 °C e 58,5% até 900 °C; HCoUDT: 7,7% até 150 °C, 45,8% até 360 °C e 60,9% até 900 °C.

A curva de TGA para os HDLs de Ni/Al e Co/Al intercalados com os carboxilatos laurato, palmitato e estearato apresentaram perfis térmicos semelhantes, com a perda de massa final proporcional ao comprimento da cadeia carbônica. Para os derivados do níquel, o primeiro evento até 150 °C correspondeu à eliminação das moléculas de água sorvida (perda de massa de 5,7%, 5,1% e 4,8% para HNiULT, HNiUPT e HNiUST, respectivamente). A segunda perda de massa até 900 °C (perda de 60,5%, 64,1% e 69,3% para HNiULT, HNiUPT e HNiUST, respectivamente) foi atribuída à desidroxilação da estrutura de HDL, pirólise de todas as espécies orgânicas e a formação de óxidos metálicos. Os picos de DTG foram observados em 74, 180 e 401 °C para HNiULT, 72, 200 e 401 °C para HNiUPT e 72, 193, 356 e 401 °C para HNiUST.

TABELA 8: CÁLCULOS DAS PERCENTAGENS DE RESÍDUO TEÓRICO CONSIDERANDO RAZÃO MOLAR 2:1 E 3:1 ($M^{II}:M^{III}$) E HDLS ANIDROS.

HDL Co/Al 2:1	% teórico	HDL Ni/Al 2:1	% teórico
HDL Co/Al CO ₃	72,62	HDL Ni/Al CO ₃	72,57
HDL Co/Al Cl	71,23	HDL Ni/Al Cl	71,18
HDL Co/Al DDS	39,43	HDL Ni/Al DDS	39,38
HDL Co/Al LAU	45,24	HDL Ni/Al LAU	45,18
HDL Co/Al PAL	40,21	HDL Ni/Al PAL	40,15
HDL Co/Al STE	38,09	HDL Ni/Al STE	38,04
HDL Co/Al 3:1	% teórico	HDL Ni/Al 3:1	% teórico
HDLCo/Al CO ₃	74,57	HDLNi/Al CO ₃	74,52
HDL Co/Al Cl	73,48	HDL Ni/Al Cl	73,43
HDL Co/Al DDS	45,57	HDL Ni/Al DDS	45,50
HDL Co/Al LAU	51,15	HDL Ni/Al LAU	51,08
HDL Co/Al PAL	46,33	HDL Ni/Al PAL	46,26
HDL Co/Al STE	44,24	HDL Ni/Al STE	44,18

TABELA 9: PORCENTAGEM DE RESÍDUO A PARTIR DAS MEDIDAS DE TGA DA FIGURA 16.

HDL Co/Al 3:1	% experimental	HDL Ni/Al 3:1	% experimental
HDL Co/Al CO ₃	66,94	HDL Ni/Al CO ₃	71,43
HDL Co/Al Cl	67,37	HDL Ni/Al Cl	71,14
HDL Co/Al DDS	42,25	HDL Ni/Al DDS	44,44
HDL Co/Al LAU	35,99	HDL Ni/Al LAU	43,83
HDL Co/Al PAL	32,96	HDL Ni/Al PAL	38,00
HDL Co/Al STE	28,03	HDL Ni/Al STE	32,64

Nas curvas de TGA para os HDLs de Co/Al, a primeira perda de massa até 150 °C foi de 8,0% para HCoULT, 8,6% para HCoUPT e 6,9% para HCoUST, e a segunda perda de massa até 900 °C foi de 67,3% para HCoULT, 69,9% para 73,8% e HCoUPT para HCoUST, atribuídos a desidroxilação da estrutura de HDL, pirólise de todas as espécies orgânicas e a formação de óxidos metálicos. Os picos de DTG foram observados em 226 e 351 °C para HCoULT, 224, 356 e 526 °C para HNiUPT e 221 e 360 °C para HCoUST. A temperatura para a desidratação dos HDLs organicamente modificados é menor se comparado com HDLs hidrofílicos, isto ocorre porque a interação de moléculas de água é reduzida devido à incorporação de ânions organofílicos [9].

Os cálculos dos resíduos teóricos e determinados a partir da análise térmica da Figura 27 estão nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Para os dados teóricos calculados, o aumento da razão molar causa uma variação ligeiramente maior na porcentagem do resíduo. Comparando os valores determinados a partir das curvas de perdas de massa das medidas de análise térmica (Tabela 9) com os valores teóricos (Tabela 8), pode-se afirmar que as porcentagens de resíduos calculados estão mais próximas dos valores calculados para HDLs na razão molar 3:1 ($M^{II}:M^{III}$). A variação nos valores das porcentagens está atribuída à incerteza do término do evento de perda de água da amostra, possível co-intercalação de moléculas neutras, especialmente dos sais orgânicos e não total formação da fase espinélio na temperatura de 1000 °C ($M^{+2}Al_2O_4$), o que acarreta nos desvios dos resultados de percentual de resíduos.

4.1.4 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED)

As Figuras 28 e 29 apresentam imagens de microscopia eletrônica de transmissão os HDLs de Ni/Al e Co/Al intercalados com cloreto, dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato. Independente da composição das lamelas e ânions intercalados, os cristais dos HDLs se apresentam com hábito típico na forma de placas, de dimensões variadas e espessuras nanométricas. De modo geral, cristais com arestas bem definidas e ângulos próximos a 120° são observadas, o que vai de encontro com a sua estrutura hexagonal. Em maiores magnificações

(Figura 28 b,c) foram observadas franjas mais escuras que correspondem às lamelas empilhadas ao longo do eixo basal (indicada com uma seta na fig. 28b).

Devido à observação de regiões homogêneas ao longo das lamelas o que sugere a existências de monocristais e resistência à decomposição pelo feixe de elétrons, imagens de difração de elétrons em área selecionada (SAED) foram obtidas (Figuras 32 e 33).

O espectro de difração de elétrons do ouro foi utilizado como padrão (Figura 30) e através dessa curva de calibração, pode-se encontrar a relação entre os raios dos anéis (R) e suas distancias interplanares (d) pela seguinte equação.

$$d = L.\lambda/R \quad \text{EQUAÇÃO 23}$$

A constante do equipamento $L.\lambda$ foi determinada pela equação da reta de acordo com os dados da Figura 31. Assim, pode-se obter o valor das distancias interplanares (d) dos spots dos HDLs de Ni/Al e Co/Al a partir de seus comprimentos (R), utilizando-se a cela unitária hexagonal projetada nos espectros.

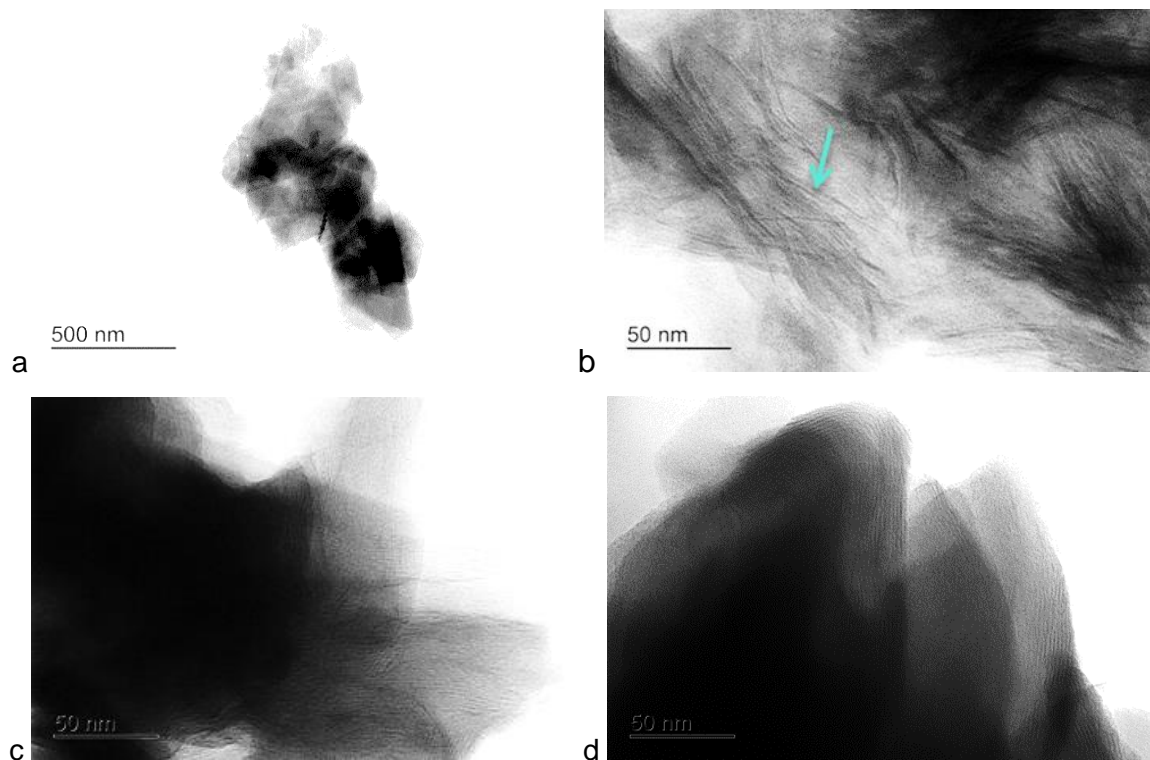


FIGURA 28: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA OS COMPOSTOS: HNiUDT (a), HNiULT (b), HNiUPT (c) e HNiUST (d).

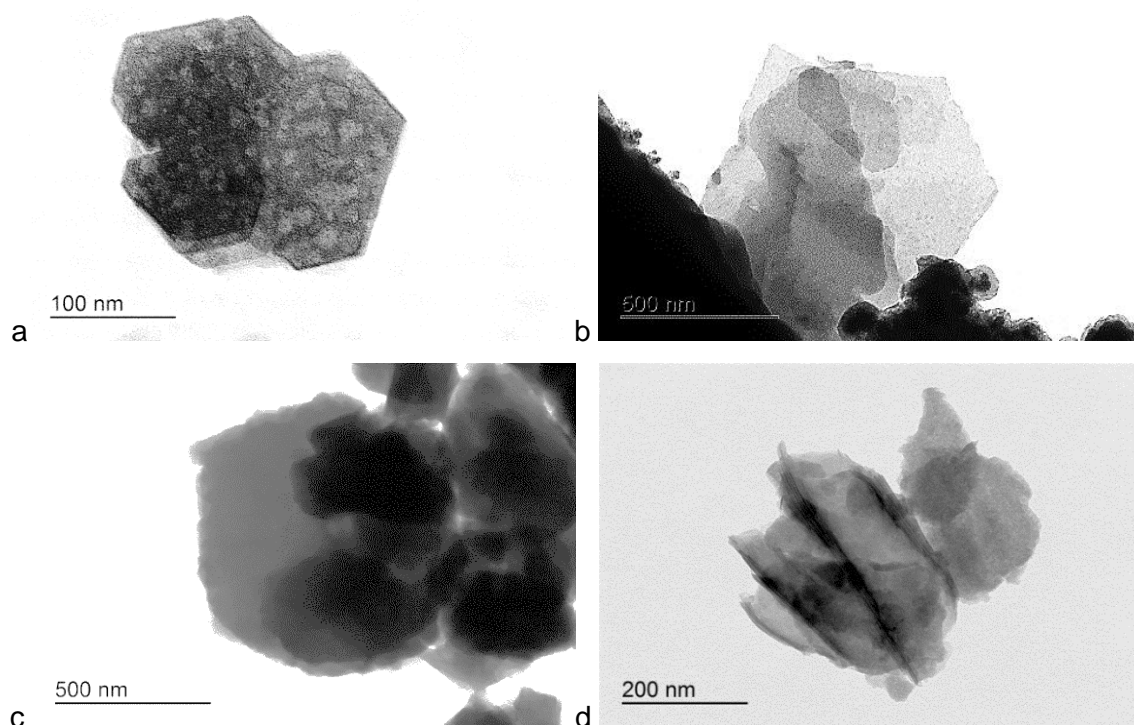
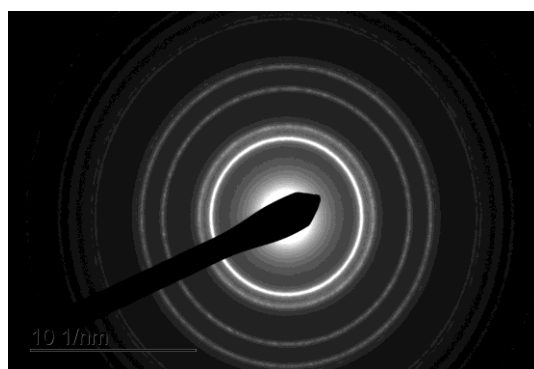


FIGURA 29: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA OS COMPOSTOS: HCoUDT (a), HCoULT (b), HCoUPT (c) e HCoUST (d).



Dados estruturais do ouro:

n	(hkl)	1/d (Å)
1	111	0,4246
2	200	0,4904
3	220	0,6935
4	311	0,8130
5	222	0,8496
6	400	0,9804
7	331	1,0684

FIGURA 30: ANÉIS DE DIFRAÇÃO E DADOS ESTRUTURAIS DO OURO.

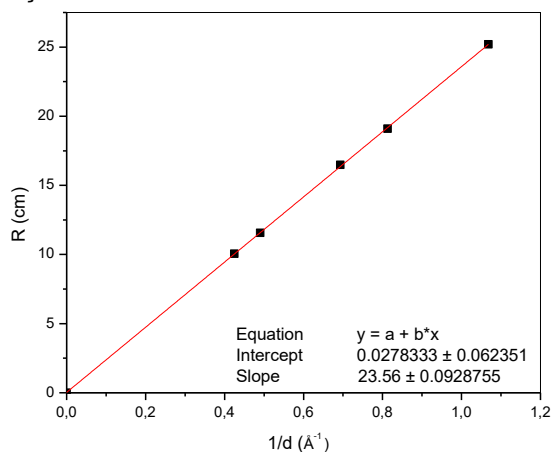


FIGURA 31: RELAÇÃO DOS VALORES DOS RAIOS DOS ANÉIS DO PADRÃO DE OURO E O INVERSO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR.

Para gerar uma maior precisão do valor, foram realizadas medidas passando pelo maior número possível de spots (passando pelo ponto central) e dividindo-se esse valor pelo número de distâncias entre spots. Utiliza-se um software específico para converter número de pixels em centímetros. Essas medidas são realizadas somente dentro da cela unitária na rede recíproca, conforme indexação 100, 010 e 110, nos espectros de SAED (Figuras 32 e 33).

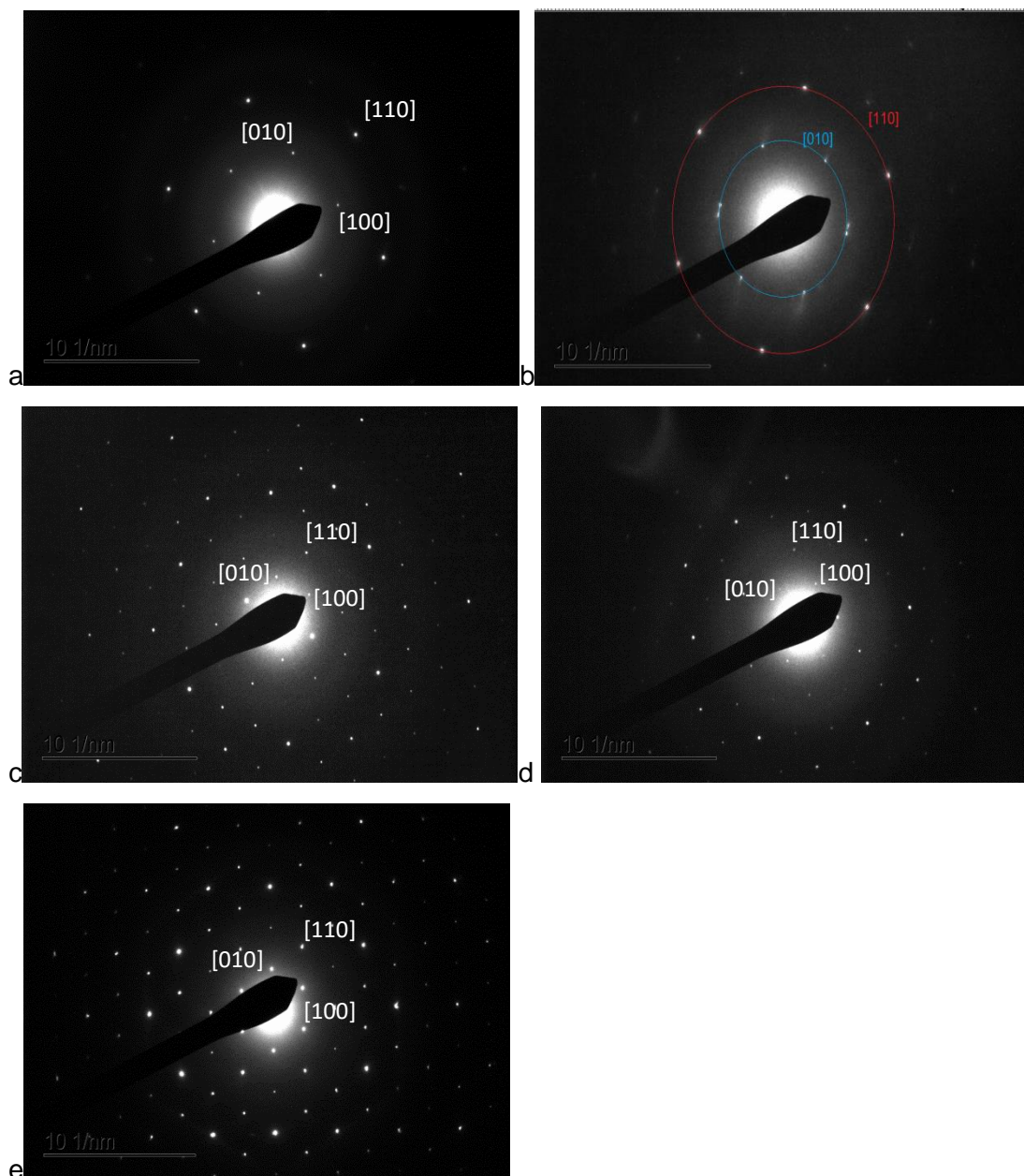


FIGURA 32: IMAGENS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA PARA OS COMPOSTOS HNiUCI (a), HNiUDT (b), HNiULT (c), HPT (d) e HNiUST (e).

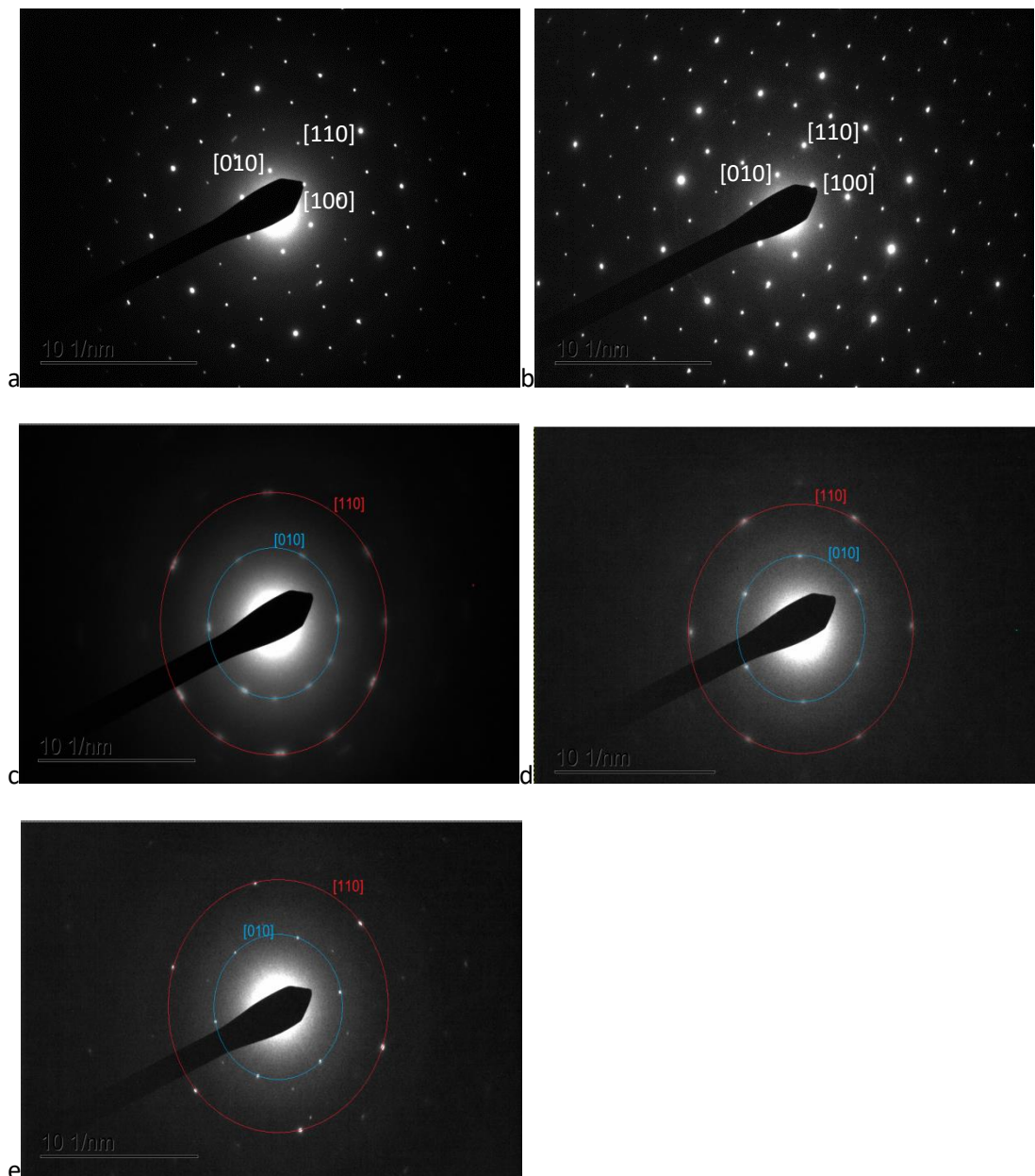


FIGURA 33: IMAGENS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA PARA OS COMPOSTOS HCoUCI (a), HCoUDT (b), HCoULT (c), HCoUPT (d) e HCoUST (e).

Observando-se as considerações geométricas de cela unitária hexagonal, ou seja: $a = b = d_{110} \times 2$ e $a = b = (d_{100} \times 2) / (3)^{1/2}$, os valores dos parâmetros de rede da rede hexagonal podem ser calculados (Tabelas 10 e 11).

TABELA 10: DISTÂNCIAS INTERPLANARES E PARÂMETROS DE REDE DETERMINADOS A PARTIR DA DISTÂNCIA ENTRE OS SPOTS DA FIGURA 21

kl	d (Å) (parâmetro de rede a)				
	HNiUCI	HNiUDT	HNiULT	HNiUPT	HNiUST
110	1,510 (3,020)	1,514 (3,028)	2,595 (5,190)	2,569 (5,138)	2,595 (5,190)
010	2,626 (3,032)	2,610 (3,014)	4,493 (5,188)	4,549 (5,253)	4,573 (5,280)
100	2,624 (3,030)	-	4,496 (5,192)	4,547 (5,250)	4,577 (5,285)

TABELA 11: DISTÂNCIAS INTERPLANARES E PARÂMETROS DE REDE DETERMINADOS A PARTIR DA DISTÂNCIA ENTRE OS SPOTS DA FIGURA 22.

hkl	d (Å) (parâmetro de rede <i>a</i>)				
	HCoUCI	HCoUDT	HCoULT	HCoUPT	HCoUST
110	1,514 (3,028)	2,652 (5,304)	2,665 (5,330)	1,513 (3,026)	1,515 (3,030)
010	2,628 (3,034)	4,611 (5,324)	4,566 (5,272)	2,649 (3,059)	2,647 (3,056)
100	2,629 (3,035)	4,596 (5,307)	-	-	-

O que se observa nas Figuras 32 e 33, cujos valores estão compilados nas Tabelas 10 e 11, que existem duas situações distintas. No primeiro caso, o qual ocorre para os compostos HNiUCI e HCoUCI, não existe um ordenamento do Al^{+3} na estrutura e os parâmetros de rede *a* e *b*, são definidos pela média das distância entre todos os metais. No caso dos sistemas HNiULT, HNiUPT e HNiUST, existe um ordenamento dos metais em uma geometria esperada para a razão molar 2:1 ou próxima dessa ($a(3)^{1/2} \times a(3)^{1/2}$), conforme se observa na Figura 34 [149].

Baseado no fato de que a razão molar M^{+2}/Al^{+3} de 3:1 foi utilizada durante a síntese, não existe uma explicação simples para esse ordenamento porém a hipótese é que alguns monocristais tenham sido obtidos com a composição 2:1 ou próxima desse valor, os quais foram visualizados por SAED, considerando-se ser os cristais que melhor geravam os espectros de SAED. Para o caso dos sistemas HNiUDT, HCoULT, HCoUPT e HCoUST, embora o ordenamento ou não tenham sido observados, não se pode concluir se esse ordenamento existe ou não, pelo caráter policristalino das amostras avaliadas.

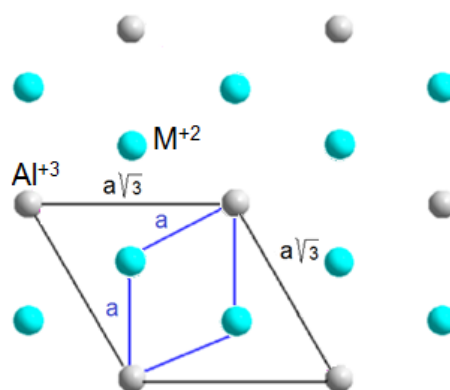


FIGURA 34: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SUPERCÉLULA DE UM HDL COM RAZÃO MOLAR DOS METAIS $M^{II}:M^{III}$ IGUAL 2:1. SOMENTE SÃO REPRESENTADOS OS METAIS DA LAMELA PARA FACILITAR A VISUALIZAÇÃO.

Ao se observar a Tabela 12, se conclui que os parâmetros de rede calculados pelos difratogramas de raios X e pelos espectros de SAED são consistentes, com flutuações entre as medidas entre 0,2 e 1,2%, o que é bastante coerente baseado na metodologia utilizada. Os valores das distâncias entre os metais são consistentes com a manutenção próxima da razão molar utilizada nos experimentos (3:1). Essas supercélulas não são observadas por difração de raios X porque os picos de difração são de baixa intensidade e somente visíveis nos monocristais, por SAED.

TABELA 12: PARÂMETROS DE REDE a CALCULADOS A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA FIGURA 12 A-B

Amostra	Parâmetro de rede a ($a = d_{110} \times 2$)	Amostra	Parâmetro de rede a ($a = d_{110} \times 2$)
HCoUCI	3,044	HNiUCI	3,042
HCoUDT	3,046	HNiUDT	3,030
HCoULT	3,050	HNiULT	3,036
HCoUPT	3,050	HNiUPT	3,040
HCoUST	3,052	HNiUST	3,036

$$a_{\text{HDL}} = a_{\text{M(OH)}_2} - 2\text{sen}\left(\frac{\alpha}{2}\right) (r(\text{M}^{2+}) - r(\text{M}^{3+}))x \quad \text{EQUAÇÃO 24}$$

TABELA 13: VALORES DOS PARÂMETROS PARA A EQUAÇÃO 20 DA LEI DE VEGARD.

Parâmetros da Equação 25	
$a_{\text{M(OH)}_2}$	
$a \text{ Ni(OH)}_2 = 3,126$ [152]	
$a \text{ Co(OH)}_2 = 3,185$ [153]	
$a \text{ (Zn(OH)}_2) = 3,194$ [154]	
Raio $r(\text{M}^{2+}) / r(\text{M}^{3+})$ [155]	
$\text{Ni}^{2+} = 0,69$	
$\text{Co}^{2+} = 0,745$ high spin	
$\text{Co}^{2+} = 0,650$ low spin	
$\text{Zn}^{2+} = 0,740$	
$\text{Al}^{3+} = 0,535$	
α [59]	
Ni = 97,83	
Co = 97,12	
Zn = 97,18	

TABELA 14: VALOR DO PARÂMETRO DE REDE (a_{HDL}) CALCULADO A PARTIR DA LEI DE VEGARD.

Valor do parâmetro de rede (a_{HDL}) calculado a partir da Equação 20 para os HDLs:	
Co/Al (2:1) (alto spin)	3,081
Co/Al (2:1) (baixo spin)	3,128
Co/Al (2:1) (alto spin)	3,106
Co/Al (2:1) (baixo spin)	3,142
Ni/Al (2:1)	3,049
Ni/Al (3:1)	3,068

A fim de comprovar a razão molar a partir do parâmetro de rede a observada nos resultados de difração de raios X (Figura 23 A-B) e de SAED, o parâmetro de rede a foi calculado a partir da Lei de Vegard (Equação 25) [150]. Para tais cálculos, foram consideradas as razões molares de 2:1 e 3:1 para os metais M^{II} e M^{III} , as constantes utilizadas nos cálculos e os valores de a_{HDL} estão nas Tabelas 13 e 14. Os valores das Tabelas 10 (para os sistemas HNiULT, HNiUPT e HNiUST) e analogamente aos da Tabela 14 estão de acordo com parâmetro de rede para HDLs com razão molar 2:1 ($M^{II}:M^{III}$).

Mas, não seria correto afirmar que os HDLs não possuem a razão molar prevista (3:1, $M^{II}: M^{III}$) e sim uma distribuição aleatória dos metais no HDL. Essa hipótese pode ser verificada pelo alargamento dos picos referentes ao plano (110) da Figura 23 A-B, o qual representa a média das distâncias entre metais em vários cristalitos com variadas proporções metálicas. Esse desordenamento entre os metais na rede cristalina do HDL pode ter ocorrido devido a síntese da ureia, como mostrado no trabalho de Pushparaj e colaboradores [151]. Os autores deste trabalho afirmam que os HDLs preparados pelo método da hidrólise da uréia possuem boa cristalinidade, mas por outro lado apresentam diferenças quando se observa a escala atômica dos metais M^{II} e M^{III} . O mecanismo proposto pela síntese da uréia é de que, durante a síntese, primeiramente ocorre a formação do hidróxido de alumínio na fase boehmita, e em seguida ocorre a inserção do M^{II} . O HDL formado é considerado rico em Al^{3+} , com desordenamento dos metais na rede cristalina [151].

4.2 COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO OS HDLs DE Ni/A E Co/Al

4.2.1 Propriedades mecânicas dos compósitos: PHNiALDT, PHNiUDT e PHNiULT variando o tempo de extrusão

Os resultados da Tabela 15 e Figura 35 mostram valores obtidos para o módulo de Young, tensão máxima e alongamento para o polímero puro, para os compósitos contendo HDLs de Ni e Al intercalados com dodecilsulfato e laurato (HNiAIDT, HNiUDT e HNiULT) variando o tempo de extrusão de 5 a 7 min.

Os resultados para o módulo de Young mostraram que os valores para o polímero puro (0,0 %) processado em um tempo de 7 minutos foram menores que

os processados por 5 minutos, em aproximadamente 20 MPa. Esse efeito está provavelmente associado à degradação do polímero, devido ao aumento de tempo de cisalhamento das cadeias poliméricas no processo de extrusão o que provocou diminuição da elasticidade do polímero [25,125].

TABELA 15: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS, VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO.

Módulo de Young (MPa)					
Teor de carga	Tempo de extrusão (min)				
	5	5	5	7	7
	HNiAIDT	HNiUDT	HNiULT	HNiUDT	HNiULT
0,0 %	141,39 ±3,88	141,39 ±3,88	141,39 ±3,88	123,17 ±5,07	123,17 ±5,07
0,5 %	109,23 ±0,98	122,56 ±1,85	123,39±3,73	123,03 ±2,16	123,16±5,08
Tensão Máxima (MPa)					
Teor de carga	Tempo de extrusão (min)				
	5	5	5	7	7
	HNiAIDT	HNiUDT	HNiULT	HNiUDT	HNiULT
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32	10,42±0,33	10,42±0,33
0,5 %	9,66±0,23	10,52±0,32	10,40±0,18	10,45±0,26	10,42±0,33
Alongamento (%)					
Teor de carga	Tempo de extrusão (min)				
	5	5	5	7	7
	HNiAIDT	HNiUDT	HNiULT	HNiUDT	HNiULT
0,0 %	70,96 ±1,56	70,96 ±1,56	70,96 ±1,56	70,89 ±1,44	70,89 ±1,44
0,5 %	70,93 ±1,02	67,75 ±1,84	68,13±1,45	67,18 ±1,24	67,93±1,98

Embora todos os compósitos possuam valores de módulo menores que o PEBD puro, os resultados mostram que a adição do HDL intercalado com dodecilsulfato e laurato preparados pelo método da uréia (HNiUDT e HNiULT) resultou em um aumento dos valores do módulo em cerca de 10 MPa (em 5 e 7 minutos de extrusão) em relação a adição do HDL intercalado com dodecilsulfato (HNiAIDT) preparado pelo método de co-precipitação. Esse fato pode ter ocorrido porque os HDLs sintetizados pelo método da uréia possuem empilhamento mais ordenado das lamelas, e por isso se distribuem de maneira mais homogênea na matriz polimérica o que pode causar uma boa interação entre a carga (HDL) e as cadeias poliméricas da matriz, aumentando a rigidez do compósito assim como relatado na literatura [156]. O aumento do tempo de extrusão de 5 a 7 minutos para adição dos HDLs intercalados com dodecilsulfato e laurato preparados pelo método da uréia não alterou significativamente os valores para o módulo de Young. O aumento dos tempos de extrusão de 5 a 7 minutos para o polímero puro

não alteraram significativamente os valores para a tensão máxima e alongamento (Figuras 36 e 37). Assim como aumento do tempo de extrusão para os compósitos contendo os HDLs intercalados com dodecilsulfato e laurato preparados pelo método da uréia (cargas HNiUDT e HNiULT) e da coprecipitação (HNiAIDT) não afetou significativamente os valores para a resistência e ductilidade dos materiais formados.

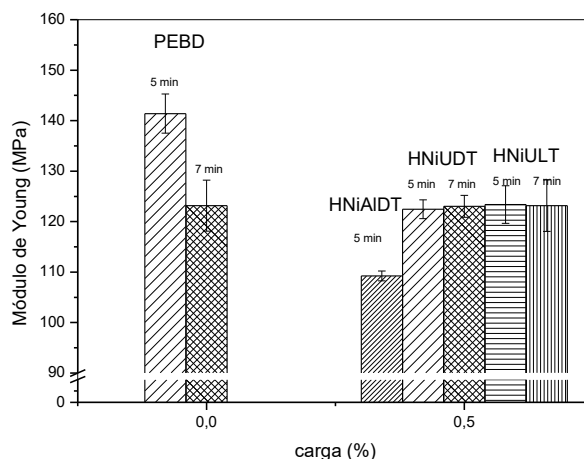


FIGURA 35: MÓDULO DE YOUNG VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO.

Com o aumento do tempo de extrusão, a aglomeração causada pela adição dos HDLs hidrofóbicos como carga não ocasionou alteração nos valores para a tensão máxima e alongamento do compósito. Comparado ao polímero puro, adição dos HDLs hidrofóbicos aos compósitos praticamente não alterou os valores para alongamento (Figura 37) isso também ocorreu no trabalho de Tang e colaboradores [157].

Os resultados mostram que o aumento do tempo de extrusão para o preparo dos compósitos contendo os HDLs preparados pelo método da uréia (HNiUDT e HNiULT) praticamente não alterou os resultados para o módulo de Young, tensão máxima e alongamento. Esse fato pode ser explicado devido à formação de aglomerados da carga na matriz polimérica o que pode ter prejudicado na mobilidade das cadeias poliméricas durante o ensaio de tração. E isso poderia ocorrer mesmo se o tempo de extrusão não fosse alterado. Dessa forma, o tempo de extrusão de 5 minutos foi escolhido para o preparo dos compósitos.

A Tabela 16 e as Figuras 38-40 apresentam os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos contendo os HDLs de Ni e Al

intercalados com dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato (HNIUDT, HNIULT, HNIUPT e HNIUST).

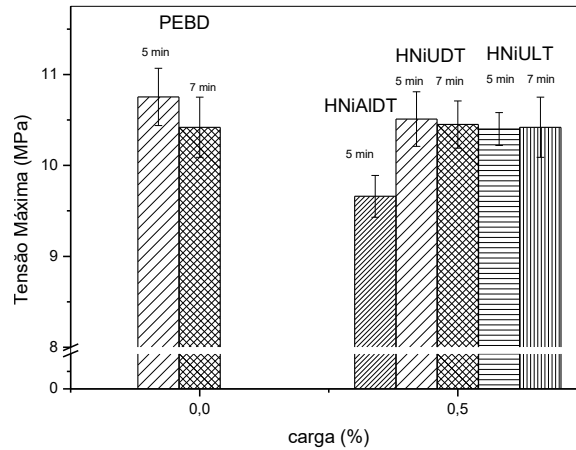


FIGURA 36: TENSÃO MÁXIMA VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO.

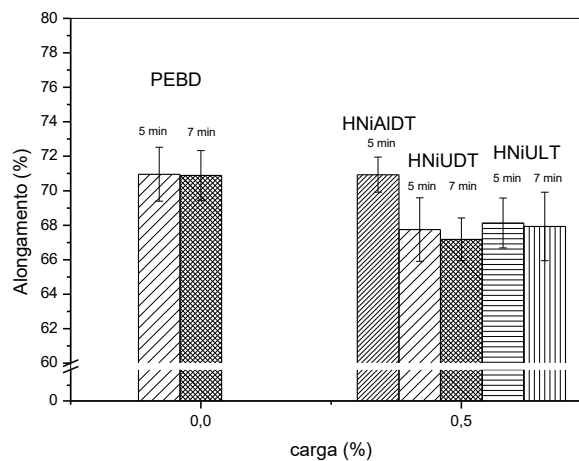


FIGURA 37: ALONGAMENTO VARIANDO O TEMPO DE EXTRUSÃO

4.2.2 Propriedades mecânicas dos compósitos PHNiUDT, PHNiULT, PHNiUPT e PHNiUST variando porcentagem de carga

De modo geral, os valores do módulo de Young (Figura 38) diminuíram com a adição dos HDLs como carga para todos os compósitos. Quando adicionado a carga HNIUDT, percebe-se que com o aumento da porcentagem de 0,5 a 7,0 % ocorreu um aumento dos valores para o módulo. Esse mesmo resultado pode ser visto também com a adição da carga HNIULT. Quando foi adicionada a carga HNIUPT e HNIUST, não houve grandes variações dos valores para o módulo com o aumento da porcentagem de carga de 0,2 a 7,0 %. Esses resultados sugerem que pode ter ocorrido uma aglomeração da carga na matriz

polimérica, e isso prejudicou nos resultados da rigidez dos compósitos [157]. Os resultados da Tabela 16 e Figura 39 mostram que, de maneira geral, a adição dos HDLs de Ni/Al hidrofóbicos não alteraram os valores para a Tensão Máxima do compósito comparado ao polímero puro.

TABELA 16: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS CONTENDO HNiUDT, HNiULT, HNiUPT E HNiUST COMO CARGAS.

Carga	Módulo de Young (MPa)			
	HNiUDT	HNiULT	HNiUPT	HNiUST
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,2 %	136,32±4,58	142,89±4,12	128,64±0,58	133,17±7,35
0,5 %	122,46±1,85	123,39±3,73	128,13±1,47	127,89±1,21
2,0 %	126,84±8,72	143,82±2,67	127,84±1,27	127,88±1,23
5,0 %	137,88±6,20	134,53±3,47	127,74±1,09	145,40±12,37
7,0 %	130,78±8,86	132,15±1,18	127,52±1,63	130,82±6,52

Carga	Tensão Máxima (MPa)			
	HNiUDT	HNiULT	HNiUPT	HNiUST
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,2 %	10,70±0,24	11,61±0,35	10,92±0,28	11,22±0,22
0,5 %	10,51±0,30	10,40±0,18	11,03±0,39	11,12±0,24
2,0 %	9,81±0,64	11,05±0,42	11,00±0,39	11,12±0,23
5,0 %	10,24±0,53	10,80±0,15	11,11±0,26	10,88±0,40
7,0 %	10,15±0,45	10,96±0,29	11,10±0,19	10,99±0,47

Carga	Alongamento (%)			
	HNiUDT	HNiULT	HNiUPT	HNiUST
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,2 %	69,93±1,51	69,17±1,26	72,39±4,16	68,55±1,29
0,5 %	67,25±1,84	68,13±1,45	70,29±2,47	73,66±1,07
2,0 %	68,24±1,47	70,49±2,97	72,61±2,11	69,96±3,14
5,0 %	66,50±1,25	68,89±2,06	70,83±2,01	76,35±±1,99
7,0 %	59,52±2,41	66,85±2,32	75,89±3,51	284,71±9,74

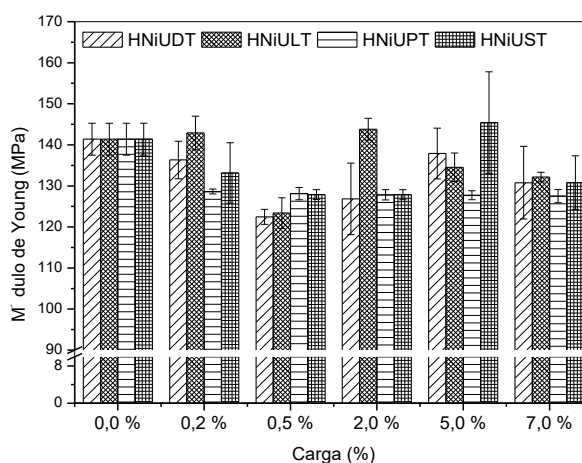


FIGURA 38: MÓDULO DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNiUDT, HNiULT, HNiUPT e HNiUST COMO CARGAS.

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 [83]. Assim, pode-se explicar que a adição HDLs de Ni/Al hidrofóbicos como carga contribuiu na homogeneidade dessas deformações e deslocamentos dos planos de escoamentos, e esse fenômeno permitiu valores semelhantes ao polímero puro no resultado da Tensão Máxima.

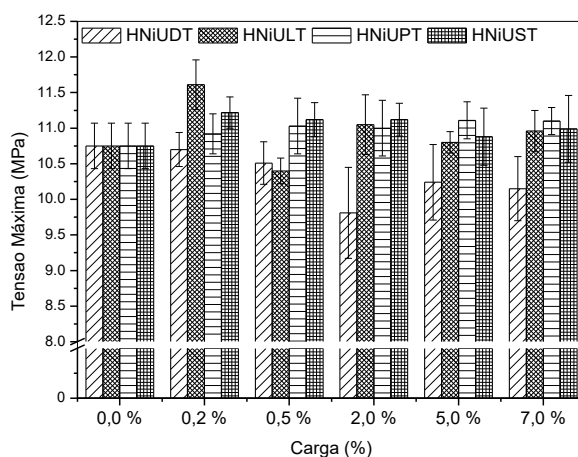


FIGURA 39: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNIUDT, HNIULT, HNIUPT e HNIUST COMO CARGAS.

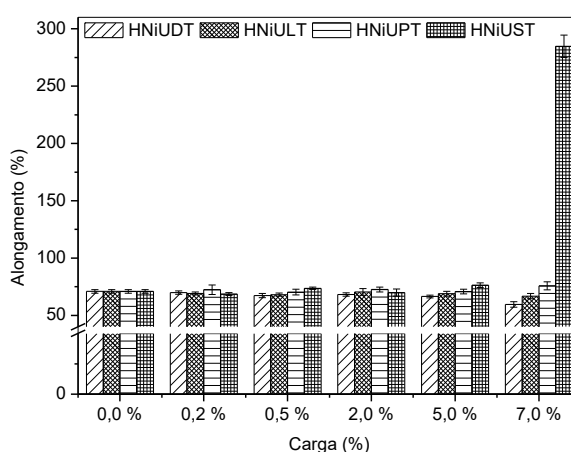


FIGURA 40: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HNIUDT, HNIULT, HNIUPT E HNIUST COMO CARGAS.

É possível observar, de maneira geral (Tabela 16 e Figura 40), que o aumento das cadeias dos ânions intercalados nos HDLs provocou um aumento

dos valores do alongamento. Dessa forma, observa-se que na adição de 0,5 a 7,0 % da carga HNiUST, há um aumento crescente nos valores para o módulo. Os valores obtidos pela adição dos HDLs intercalados com outros ânions (HNiUDT, HNiULT e HNiUPT) como carga foram muito próximos ao polímero puro. No entanto, a adição de 7,0 % do HDL intercalado com o íon estearato provocou um aumento de aproximadamente 300 % no valor do alongamento, enquanto a adição de 7,0 % do HDL intercalado com dodecilsulfato diminuiu 16 % no valor do alongamento comparado ao polímero puro. Os ânions aniônicos intercalados nos HDLs possuem afinidade com o polímero, e isso colaborou na lubrificação o que facilitou o escoamento das cadeias poliméricas durante o ensaio de tração. Valores para ductilidade superiores ao polímero puro são interessantes, especialmente quando se quer obter materiais compósitos capazes de absorver impacto e choques [158].

Os compósitos contendo os HDLs intercalados com estearato não alteraram os valores para o módulo, nem da tensão máxima comparada ao polímero puro e apresentou valores superiores para o alongamento. Dessa forma, pode-se afirmar que os compósitos obtidos com HDL intercalado com estearato obtiveram propriedades mecânicas melhoradas, quanto o alongamento, se comparado ao polímero puro. Esse fato pode ser explicado devido a boa interação da carga com a matriz, o que acarretou em melhores resultados para a ductilidade do compósito formado.

4.2.3 Propriedades mecânicas dos compósitos PHCoUDT, PHCoULT, PHCoUPT e PHCoUST variando porcentagem de carga

Os resultados para o módulo de Young do PEBD e dos compósitos contendo HDL de Co e Al intercalado com dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato são mostrados na Tabela 15 e Figuras 41-43.

Ao observar os resultados de Módulo de Young Tabela 15 e Figura 41 é possível afirmar que o aumento dos números dos carbonos dos ânions orgânicos intercalados nos HDLs intercalados com laurato, palmitato e estearato diminuíram os valores para o módulo em todas as porcentagens. Mas, com o aumento da porcentagem dos HDLs intercalados com dodecilsulfato, foi observado um aumento dos valores de Módulo de Young. Os resultados mostram que com o

aumento da porcentagem de todos os HDLs derivados de cobalto hidrofóbicos como carga, praticamente não alterou os valores para a Tensão Máxima (Tabela 15 e Figura 42) comparada ao polímero puro. Esses resultados (valores de módulo de Young e Tensão Máxima) podem ser explicados devido à boa dispersão do HDL na matriz polimérica. No processamento dos compósitos, essas partículas organofílicas foram dispersas homogêneas na matriz polimérica, o que contribuiu na facilidade da mobilidade das cadeias poliméricas mantendo a rigidez do compósito formado.

TABELA 17: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS

Carga	Módulo de Young (MPa)			
	HCoUDT	HCoULT	HCoUPT	HCoUST
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88	141,39±3,88
0,2 %	146,70±1,84	142,57±2,75	140,46±1,55	123,56±2,09
0,5 %	147,06±2,42	139,45±3,36	139,37±3,13	122,06±2,15
2,0 %	146,19±2,54	139,31±4,65	139,66±1,01	129,71±2,66
5,0 %	144,09±1,67	140,71±4,35	141,38±3,04	139,56±1,36
7,0 %	146,10±1,43	138,29±4,82	142,85±8,60	121,02±1,72
Carga	Tensão Máxima (MPa)			
	HCoUDT	HCoULT	HCoUPT	HCoUST
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32	10,75±0,32
0,2 %	11,04±0,12	10,88±0,15	10,87±0,26	10,8±0,14
0,5 %	11,24±0,38	10,88±0,28	10,84±0,19	10,72±0,39
2,0 %	11,21±0,40	10,81±0,31	11,10±0,33	10,84±0,14
5,0 %	11,02±0,39	10,77±0,13	11,11±0,39	10,58±0,24
7,0 %	11,06±0,21	10,92±0,39	10,85±0,26	10,49±0,27
Carga	Alongamento (%)			
	HCoUDT	HCoULT	HCoUPT	HCoUST
0,0 %	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56	70,96±1,56
0,2 %	73,12±1,96	67,82±2,65	70,12±0,99	76,72±2,37
0,5 %	71,95±1,12	63,78±1,66	65,95±2,16	77,29±0,78
2,0 %	68,17±1,54	69,75±5,34	67,19±2,54	76,91±1,63
5,0 %	67,58±1,67	67,11±1,52	64,38±3,69	70,00±2,51
7,0 %	61,81±1,43	67,52±3,24	60,08±3,13	75,83±1,51

Por outro lado, os resultados para o alongamento (Tabela 15 e Figura 43) não foram alterados quando os HDLs de Co/Al hidrofóbicos foram adicionados como carga ao polímero, com exceção do HDL intercalado com estearato.

Observando os resultados de Módulo de Young e alongamento (Figura 41 e 43) para os compósitos contendo HDL de Co/Al intercalado com estearato, percebe-se que o com o aumento da porcentagem de carga, os valores para o módulo decaem, enquanto que para o alongamento os valores aumentam. Esses

resultados mostram a formação de um compósito que se tornou menos rígido e mais dúctil com a adição desta carga, devido a boa dispersão e afinidade da carga com a matriz polimérica.

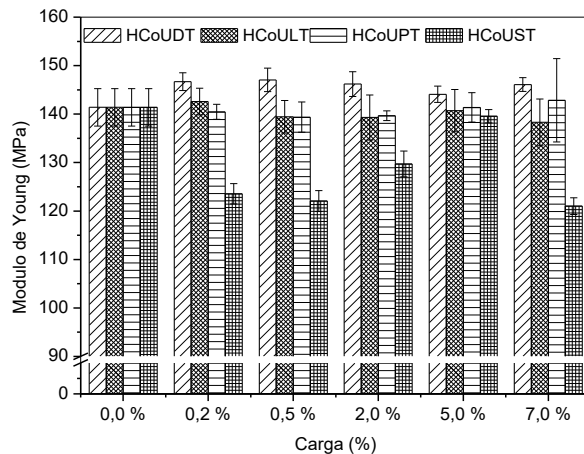


FIGURA 41: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS.

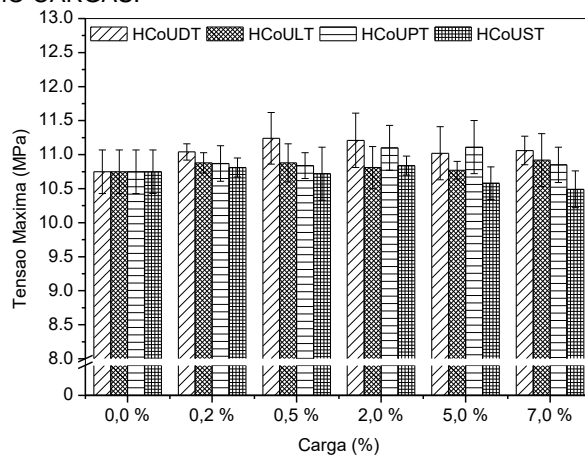


FIGURA 42: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS.

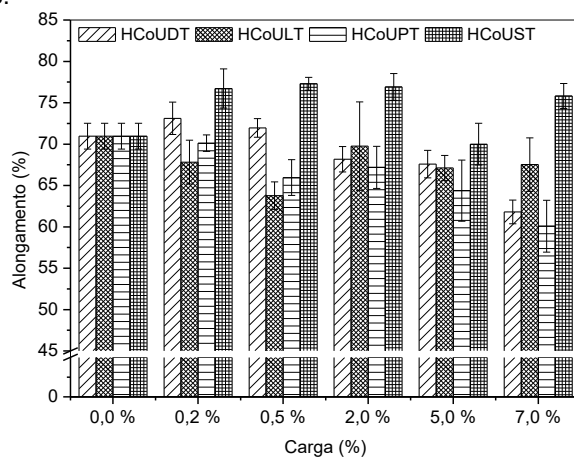


FIGURA 43: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HCoUDT, HCoULT, HCoUPT E HCoUST COMO CARGAS.

Por outro lado, em geral, os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos contendo os HDLs de Co/Al intercalados com dodecilsulfato, laurato e palmitato como carga não foram alterados comparado ao polímero puro, isso pode ser explicado devido a uma fraca interação da carga com a matriz polimérica, como visto nos resultados de tensão de ruptura e alongamento de Soltani e colaboradores [159].

4.2.4 Difração de raios X de alto ângulo (WAXS)

Os resultados para difração de raios X de alto ângulo (WAXS) estão apresentados nas Figuras 44 A e B para os compósitos contendo 0,2 % e 7,0 % dos HDLs de Ni/Al e Co/Al, respectivamente.

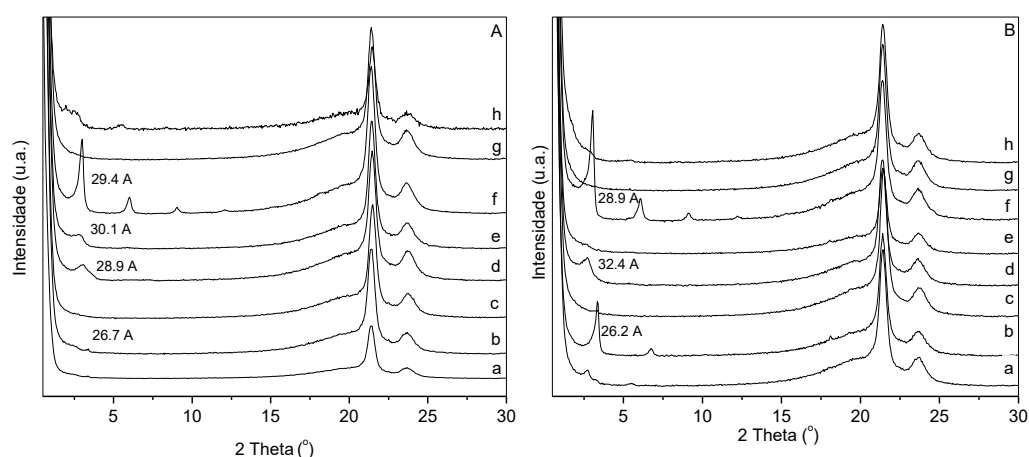


FIGURA 44: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS CONTENDO: A - HNiUDT 0,2% (a), HNiUDT 7,0% (b), HNiULT 0,2 % (c), HNiULT 7,0 % (d), HNiUPT 0,2 % (e), HNiUPT 7,0 % (f), HNiUST 0,2 % (g) e HNiUST 7,0% (h). B - HCoUDT 0,2% (a), HCoUDT 7,0% (b), HCoULT 0,2 % (c), HCoULT 7,0 % (d), HCoUPT 0,2 %, (e), HCoUPT 7,0 % (f), HCoUST 0,2 % (g) e HCoUST 7,0% (h).

Na região de 2 a 4° (em 2θ) foram observadas reflexões dos HDLs hidrofóbicos, com exceção das cargas HNiUST e HCoUST, onde a ausência de reflexões sugere a delaminação / esfoliação dos cristais dos HDLs na matriz polimérica de PEBD. Os padrões de DRX também mostraram um aumento na distância basal para a adição dos HDLs intercalados com dodecilsulfato, laurato e palmitato nos compósitos em comparação aos HDLs hidrofílicos (comparar Figura 44 com Figura 33). Mas, nos compósitos contendo 7,0 % das cargas HNiUPT e HCoULT (Figuras 33 A f, B d) foi possível observar planos atribuídos ao empilhamento basal (006) e (009) quando os HDLs hidrofóbicos foram adicionado, embora as distancias basais sejam ligeiramente maiores. Pode-se

concluir que durante o processo de extrusão, onde não foram aplicadas forças de cisalhamento, as cadeias poliméricas longas interagiram com ânions orgânicos intercalados no HDL devido à alta afinidade, causando expansão, delaminação / esfoliação dos cristais de HDLs na matriz polimérica. Nanocompósitos contendo HDLs intercalados com ânions carboxílicos apresentaram melhores resultados para esfoliação/delaminação. Normalmente os surfactantes sulfonato e carboxilato formam micelas normais com tamanhos variados de caudas não polares e cabeças polares. A difusão dessas micelas de tamanhos diferentes em partes centrais de lamelas grandes dos HDLs pode provocar diferentes interações da carga com a matriz polimérica. E esse efeito pode causar a diferença na eficiência de delaminação/esfoliação [158].

4.2.5 Medidas de análise térmica dos compósitos

As curvas de análise térmica (TGA/DTG) dos nanocompósitos de PEBD contendo os HDLs hidrofóbicos de Ni/Al e Co/Al são mostradas nas Figuras 45 A e B, respectivamente.

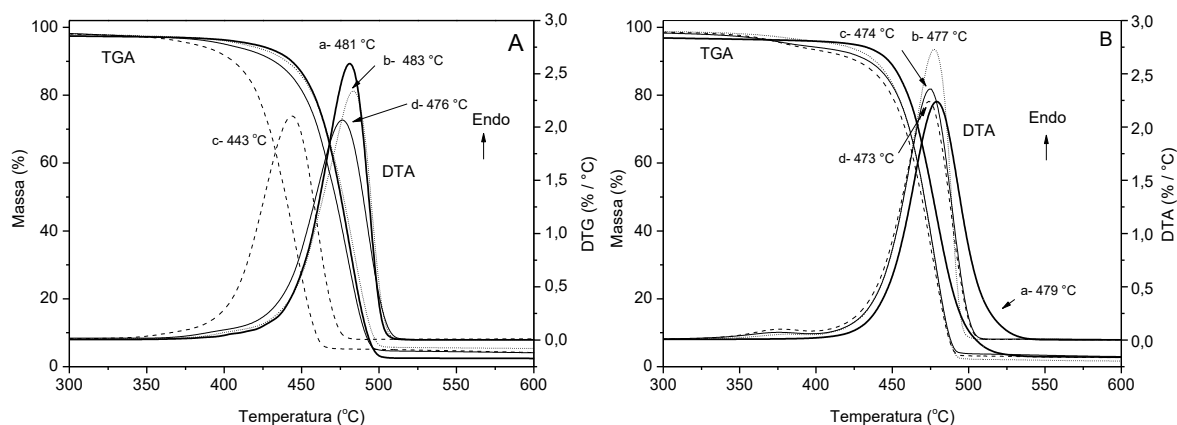


FIGURA 45: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUAS DERIVADAS (DTG) DOS COMPOSTOS DE PEBD CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS. A – HNIUDT (a), HNIULT (b), HNIUPT (c), HNIUST (d); B – HCoUDT (a), HCoULT (b), HCoUPT (c), HCoUST (d).

A perda de massa mostrada entre a temperatura ambiente e 300 °C, corresponde à remoção de água, com perda foi inferior a 5 %. A fase de decomposição térmica associada a temperaturas na faixa de 300-600 °C (com perda de massa superior a 90 %) foi atribuída à decomposição pirolítica do PEBD [156], além da decomposição do HDL. Para os compósitos contendo os HDLs derivados de níquel, o pico de DTG do nanocompósito contendo HNIUPT ocorre

em cerca de 443 °C (Figura 45 A, curva c), enquanto que os outros HDL de níquel se decompõe na faixa de 480 °C. Nos nanocompósitos contendo os HDLs de cobalto são observados picos de DTG em cerca de 480 °C demonstrando que a decomposição térmica desses nanocompósitos permaneceu praticamente constante, independente do ânion intercalado.

4.2.6 Medidas de microcalorimetria de combustão (MCC)

Microcalorimetria de combustão (MCC) é uma técnica de teste de flamabilidade em pequenas escalas [160,171]. É um instrumento de análise de combustão que avalia diretamente os riscos de incêndio pela medida do calor de combustão dos gases libertados durante o aquecimento controlado em miligramas de amostras [144]. Uma técnica relativamente nova e é considerada um dos métodos mais eficazes de bancada para investigar as propriedades de combustão de materiais poliméricos.

Semelhante a calorimetria de cone, a MCC tem como base o consumo de oxigênio, como princípio de funcionamento [161]. Nas medições da MCC, o calor é produzido por meio da combustão completa dos gases combustíveis gerados durante a pirólise das amostras, e vários parâmetros importantes são registrados, tais como a taxa de liberação de calor específico (TCE), capacidade de liberação de calor (CLC) e a liberação total de calor (LTC). Estes parâmetros são muito importantes para obter propriedades de combustão de materiais e permite uma estimativa razoável do risco de incêndio utilizando pequenas quantidades de amostras [146]. Os dados obtidos para os compósitos contendo os HDLs hidrofóbicos de Ni/Al e Co/Al estão resumidos na Tabela 18 e Figuras 46 A-B.

Os resultados para os valores medidos do pico da taxa de liberação de calor (PTLC) (Tabela 18) mostram que as adições dos HDLs intercalados com diferentes ânions orgânicos afetaram os resultados de retardamento de chama. Observou-se que os compósitos contendo HDLs de Ni e Al (Figura 46 A) apresentaram valores para o pico da taxa de liberação de calor diminuídos com o aumento do comprimento das cadeias dos ânions orgânicos intercaladas. Enquanto que, para os compósitos contendo HDLs de Co e Al (Figura 46 B), os

valores do pico da taxa de liberação de calor foram mantidos constantes, para a adição de todos os HDLs hidrofóbicos.

Estes resultados indicam claramente que os HDLs intercalados com diferentes ânions orgânicos podem melhorar o desempenho como retardante de chama do PEBD [146].

TABELA 18: RESULTADOS OBTIDOS PELAS MEDIDAS DE MCC DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 7,0 % DO HDL COMO CARGA

Amostras	CLC(J/g K)	LTC (kJ/g)	PTLC-me (W/g)
PEBD	1348	51	1244
PEBD-HNiUDT	1333	45,73	1104,2
PEBD-HNiULT	1112	43,90	996,43
PEBD-HNiUPT	1092	44,93	894,89
PEBD-HNiUST	1211	44,83	988,29
PEBD-HCoUDT	1302	46,13	1034,10
PEBD-HCoULT	1192	47,20	1134,50
PEBD-HCoUPT	1265	45,87	1135,30
PEBD-HCoUST	1186	46,70	1080,80

CLC: capacidade de liberação de calor; LTC: liberação de calor total; PTLC-me: medida do pico de taxa de liberação de calor.

A capacidade de liberação de calor (CLC) é outro parâmetro importante usado para avaliar o risco de incêndio, pois ele é um parâmetro de flamabilidade em nível molecular e avalia eficazmente a resistência a chama e o comportamento do material perante o fogo [162]. Os resultados apresentados na Tabela 18 mostram que os valores de capacidade de liberação de calor (CLC) para os compósitos de PEBD contendo HDLs intercalados com diferentes ânions orgânicos diminuíram com o aumento do tamanho das espécies orgânicas intercaladas. Esses resultados sugerem que a adição dos HDLs de Ni/Al e Co/Al agem como retardantes de chama e diferentes ânions intercalados tem diferentes comportamentos [146].

A liberação total de calor (LTC) é um parâmetro importante para a avaliação de risco de incêndio, pois determina como a chama se propaga. Uma vez que a ignição ocorre, o LTC aumenta progressivamente com o tempo de queima e alcança um estado estável antes que a acabe a flamabilidade. Dessa forma, para uma carga eficiente em retardar a chama, ela deve ser capaz de reduzir os valores para LTC uma vez incorporado ao polímero. Os valores para o LTC

praticamente se mantiveram constantes com a adição dos HDLs intercalados com diferentes ânions orgânicos como carga [146].

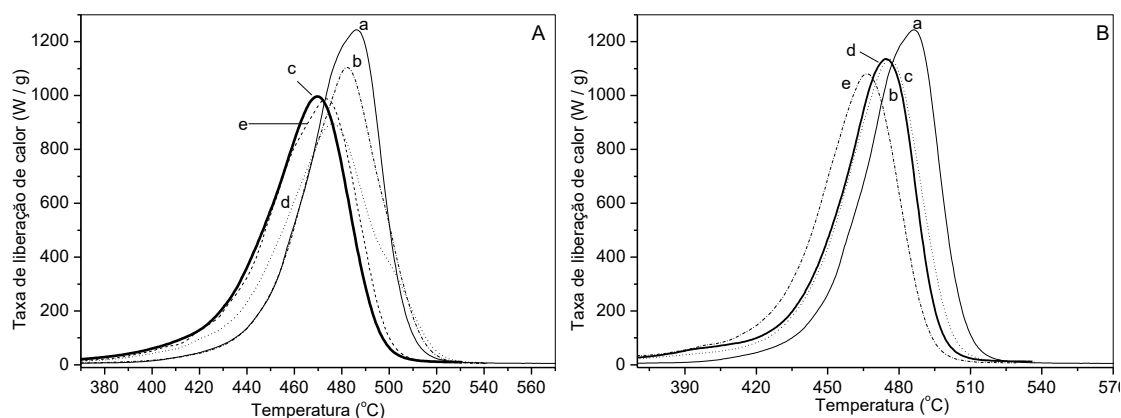


FIGURA 46: CURVAS DE TAXA DE LIBERAÇÃO DE CALOR (HRR) PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DOS HDLs: A- PEBD (a), HNiUDT (b), HNiULT (c), HNiUPT (d) e HNiUST (e). B – PEBD (a), HCoUDT (b), HCoULT (c), HNiUPT (d) e HNiUST (e).

O mecanismo da redução da flamabilidade dos compósitos, ou seja a diminuição dos valores dos parâmetros de flamabilidade CLC, ePTLC-me, pode ser provavelmente atribuído a criação de um efeito de barreira na superfície do polímero, o que retarda a transferência de calor e massa entre as fases de gás e condensados evita que o material subjacente entre em combustão. A liberação de gases que diluem o oxigênio e a decomposição endotérmica também contribuem para retardar a chama do material inflamado [50] [146].

4.2.7 Análise reológica

A resposta reológica dos nanocompósitos de PEBD contendo as diferentes concentrações de HDL hidrofóbico (HDL de Ni/Al e Co/Al intercalados com os ânions DDS, LAU, PAL ou STE) foi avaliada pelo módulo de cisalhamento versus a frequência. O módulo de elasticidade (G') e o módulo viscoso (G'') para os compósitos contendo os HDLs hidrofóbicos de Ni/Al e Co/Al são apresentados na Figura 47 a1, a2 e b1 e b2, respectivamente.

Nos compósitos contendo baixa concentração de HDL, não foi observado efeito significativo nos módulos de cisalhamento de PEBD. No entanto, com o aumento da concentração ($\geq 2\%$ em massa) para todos os compósitos contendo HDL de Ni/Al, observou-se uma redução do módulo G' e G'' em comparação para o PEBD puro. Esta redução para o PEBD não era esperada, a não ser que a

redução do módulo de cisalhamento em frequências mais elevadas pode ser atribuída a processos de separação de fases. Tal hipótese será investigada a seguir.

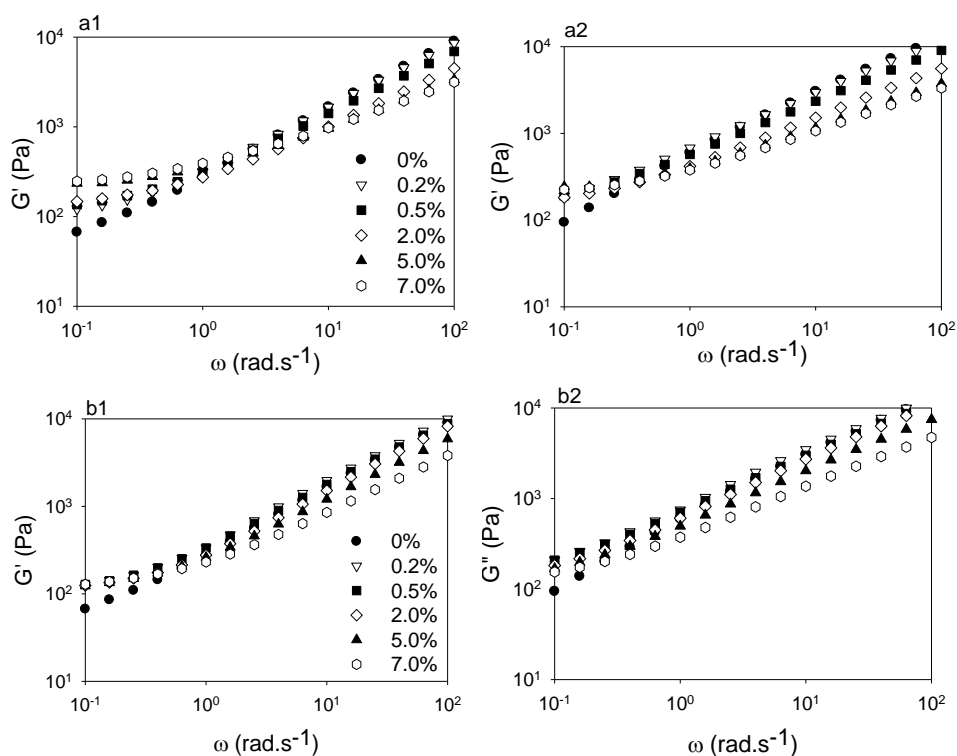


FIGURA 47: MÓDULO DE CISALHAMENTO VERSUS FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 0,2-7,0 % DOS HDLs HNIULT (a1,a2) e HNIUST (b1,b2), à 190 °C..

Para melhorar a comparação entre todas as cargas e concentrações com PEBD, foram construídas curvas mestre, usando um fator de deslocamento vertical (a_v) obtido na faixa de alta frequência ($\sim 100 \text{ rad.s}^{-1}$). O a_v foi usado em valores brutos G' e G'' (Figura 48). Os valores de a_v foram obtidos pela razão dos valores de PEBD com o módulo de cisalhamento dos compósitos contendo os HDLs. A alta frequência foi escolhida para calcular a_v devido à presença de redes transitórias, normalmente observadas para os polímeros e características de entrelaçamento de cadeia.

No entanto, para PEBD ou sistema PEBD-HDL, não foi observado qualquer cruzamento entre G' e G'' , mas foi observado que $G'' > G'$ em toda a varredura de frequência, evidenciando que no estado fundido não foram identificadas redes transitórias para o PEBD a 190 °C. A ausência de cruzamento poderia refletir a baixa massa molar dos polímeros fundidos utilizados e o deslocamento do

cruzamento entre G' e G'' para frequências mais altas, indicando menor tempo de relaxamento para PEBD a 190 °C.

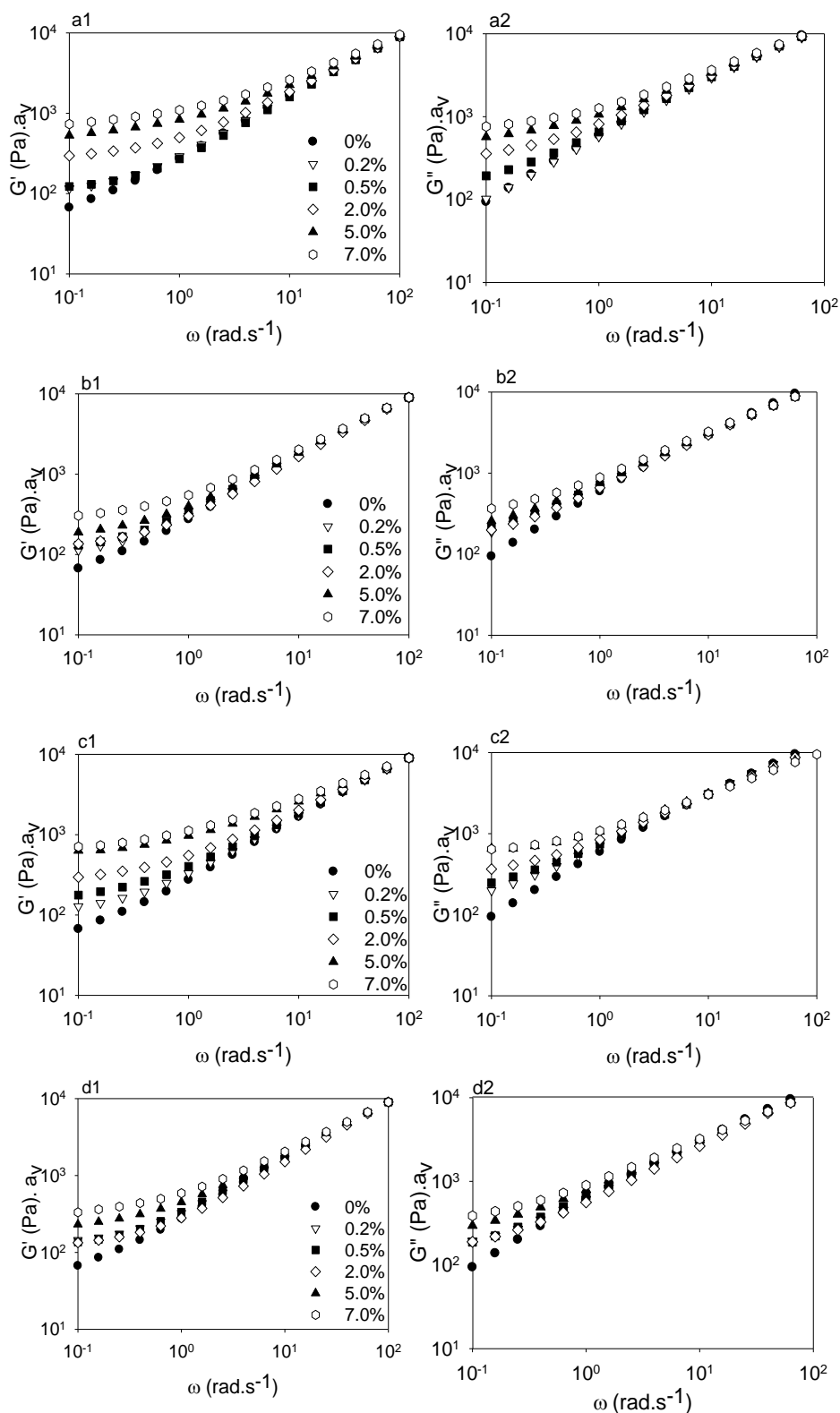


FIGURA 48: CURVAS MESTRE DE G' E G'' VERSUS A FREQUÊNCIA USANDO FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL PARA OS COMPOSTOS CONTENDO HDL DE NI/AL INTERCALADOS COM: DDS (a1, a2); STE (b1, b2); PAL (c1, c2) e LAU (d1, d2). USANDO COMO REFERENCIA O POLÍMERO PURO.

Para as cargas de HDL Ni/Al-STE e Ni/Al-PAL, foram observados praticamente os mesmos valores de a_v . Os nanocompósitos de PEBD contendo os HDLs Ni/Al-LAU apresentaram um fator de deslocamento maior do que as duas cargas anteriores e os valores a_v mais significativos foram relacionados ao HDL de Ni/Al-DDS. A redução significativa dos valores de G' e G'' , devido à presença de HDL, pode ser atribuída a um processo de separação de fases, conforme hipótese acima, com redução da concentração de polímero na massa.

Com base na a_v calculada em frequências mais elevadas, uma fração de HDL e PEBD foi excluída da matriz polimérica, e a separação de fases pode reduzir a concentração de HDL e PEBD no volume total.

Esta separação de fases de PEBD-HDL foi atribuída à formação de agregados que são segregados da fase contínua do nanocompósito.

Este efeito será mais bem descrito nas imagens de MEV e análises de DSC, em seções adiantes. Aparentemente, algumas regiões de HDL interagem fortemente com o PEBD, entretanto, de alguma forma, esta fração se segrega da fase contínua. A mesma agregação de polietileno e HDL foi demonstrada por Costa et al. [163,164], que foi minimizada devido a modificação do polietileno com anidrido maleico, aumentando a dispersão e os desempenhos reológicos, principalmente devido às interações hidrofílicas.

Apesar da separação de fases observada, os segmentos hidrofóbicos de HDL e PEBD também formaram redes permanentes, uma vez que o módulo elástico em baixas frequências ($0,0631$ a 5 rad.s^{-1}) sofreu um aumento evidente, sugerindo a formação de uma nova rede. Tal fato não foi observado na matriz de PEBD, com maior tempo de relaxamento. Esse aumento também foi observado por Costa et al. [163,164], e relacionado à interação matricial carga HDL e matriz PEBD.

No presente caso, observam-se dois eventos diferentes: um responsável por um processo significativo de separação de fases quantificado por a_v e uma rede permanente em frequências mais baixas. O primeiro pode ser atribuído a fortes interações hidrofóbicas entre PEBD e HDL, criando núcleo para agregação e após a fase de agregados separada. Outra possibilidade é que alguma incompatibilidade hidrofílica entre HDLs e matriz, devido às interações de zonas laterais das lamelas o HDL e PEBD, promovendo a separação de fases. Além

disso, o HDL pode induzir a cristalização no PEBD, com a separação de fases, sendo a última hipótese investigada pelas análises DSC.

A rede permanente pode ser associada à interação de PEBD com as superfícies hidrofóbicas do HDL, observada como uma volta ascendente em frequências mais baixas. O *up-turn* estava diretamente relacionado com a nova rede formada devido à associação de PEBD-HDL, e é dependente da concentração de carga do HDL de Ni/Al. Esta rede ainda estava presente em temperaturas mais elevadas (190 °C) e poderia ser atribuída às interações hidrofóbicas entre HDL e PEBD. Uma compilação dos fatores de deslocamento vertical (a_v) utilizados devido as cargas HDL de Ni/Al em PEBD é observada na Figura 49.

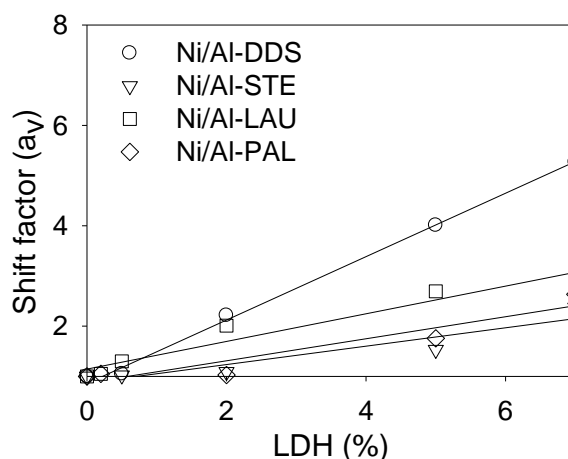


FIGURA 49: FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL (a_v) USADO DEVIDO AS CARGA HDL DE Ni/Al NO PEBD. OS VALORES DE a_v FORAM CALCULADOS BASEADOS NO MÓDULO DE CISALHAMENTO G' DO PEBD À 190 °C.

Para complementar a caracterização da rede permanente, a viscosidade dinâmica complexa (η^*) foi calculada conforme apresentado na Equação 27 e Figura 50.

A viscosidade complexa (η^*) foi calculada a partir das curvas de G' e G'' depois da correção o fator de deslocamento vertical (a_v), usando as Equações 26 e 27.

$$G^* = \sqrt{(G' \cdot a_v)^2 + (G'' \cdot a_v)^2} \quad \text{EQUAÇÃO 25}$$

$$\eta^* = \frac{G^*(\omega_i)}{\omega_i} \quad \text{EQUAÇÃO 26}$$

onde, G^* é o módulo de cisalhamento complexo e ω_i é a frequência em i.

Em baixas frequências, o *up-turn* observado na η^* calculada foi muito mais evidente em HDL de Ni/Al-DDS (Figura 50 a) e Ni/Al-LAU (Figura 50 c), bem como o aumento da viscosidade foi muito mais significativa após a correção a_v , demonstrando a formação de uma rede sobre PEBD induzida pela carga. O *up-turn* também aparece em frequências mais altas com aumento da concentração de HDL, sugerindo que a rede permanente comece a dominar a fase de massa.

Para confirmar a rede permanente, a agregação e as interações hidrofóbicas induzidas pela adição da carga, para fins comparativos, os compósitos contendo HDLs de Co/Al intercalados com os mesmo íons (DDS, LAU, PAL e STE) foram estudados. As curvas de G' e G'' para os compósitos contendo os HDLs de Co/Al LAU e Co/Al STE são mostradas na Figura 51.

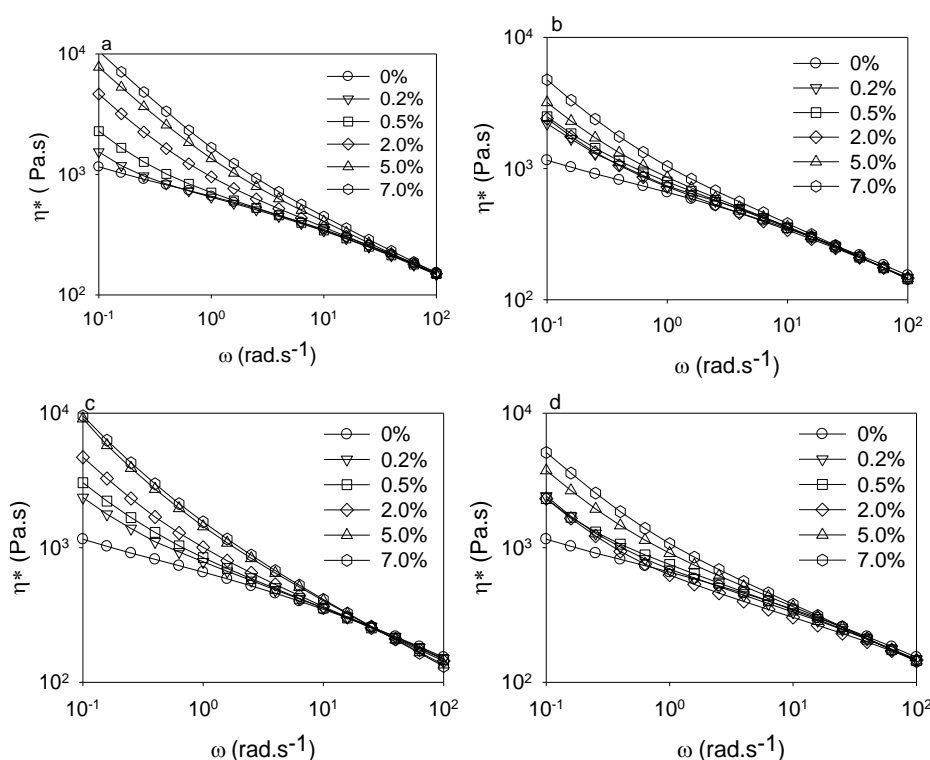


FIGURA 50: VALORES DE VISCOSIDADE COMPLEXA (η^*) OBTIDOS DAS CURVAS DE $G'a_v$ E $G''a_v$ PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO HDL DE Ni/Al INTERCALADOS COM DDS (a), STE (b), PAL (c) e LAU (d).

A redução dos módulos de cisalhamento foi observada para cargas de HDL de Co/Al nos compósitos com PEBD, em comparação com cargas de HDL de Ni/Al, uma vez que em ambos os casos os módulos G' e G'' do PEBD foi reduzido. No entanto, a relação do módulo pela frequência do HDL de Co/Al não era dependente. Todas as cargas apresentaram quase o mesmo comportamento em

altas frequências e alta concentração de HDL (7% em massa). Os módulos G' e G'' foram normalizados, para fins comparativos, usando a_v em alta frequência ($\sim 100 \text{ rad.s}^{-1}$) (Figura 52).

Para os compósitos contendo HDLs de Co/Al com diferentes íons intercalados, o up-turn em frequências mais baixas é muito mais evidente do que para o sistema contendo HDL de Ni/Al, mesmo com baixa concentração de HDL de Co/Al (0,2-0,5% em massa). Com relação aos agregados formados, a separação de fase da fase contínua foi muito mais evidente para HDL Co/Al-STE, mesmo com menor concentração (0,2% em massa) (Figura 52).

A maior separação de fases no compósito contendo a carga HDL de Co/Al-LDH em comparação ao sistema contendo HDL de Ni/Al também foi evidente devido à menor concentração de HDL que induziu agregação, com redução do módulo de cisalhamento. Além disso, após normalização dos módulos de G' e G'' por a_v , não foram observadas diferenças evidentes utilizando-se uma maior concentração de HDL (7% em massa) em frequências mais elevadas ($> 10 \text{ rad.s}^{-1}$), sugerindo que a maior parte da fase PEBD-HDL separadas, e os G' e G'' da fase contínua eram quase independentes da carga em maior concentração.

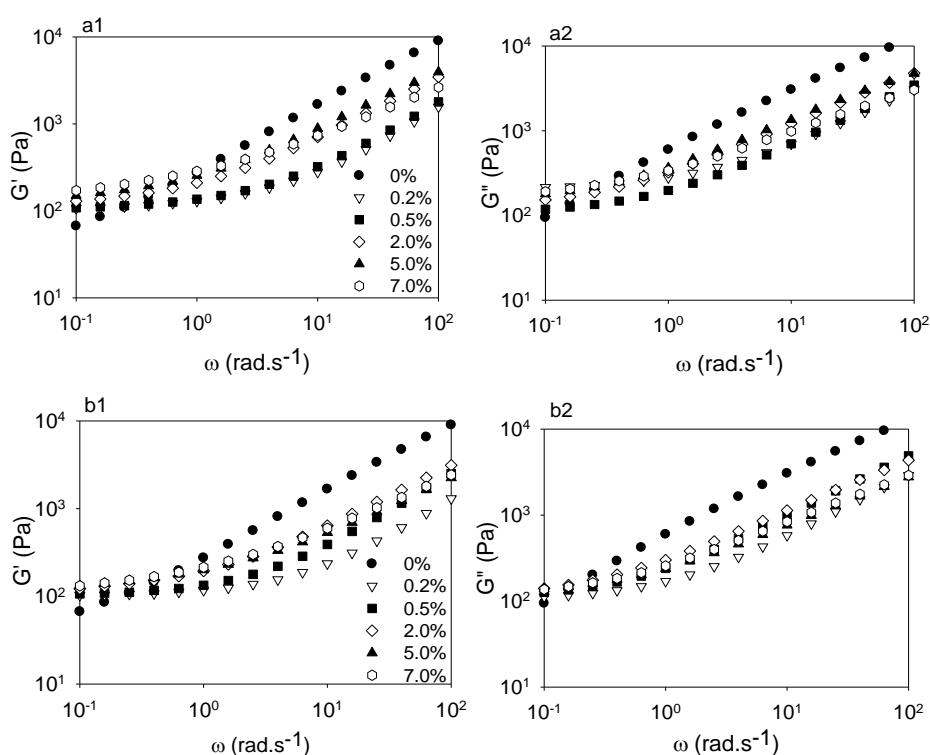


FIGURA 51: MÓDULO DE CISALHAMENTO VERSUS FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO OS HDLs de Co/Al INTERCALADOS COM LAU (a1, a2) e STE (b1, b2), COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

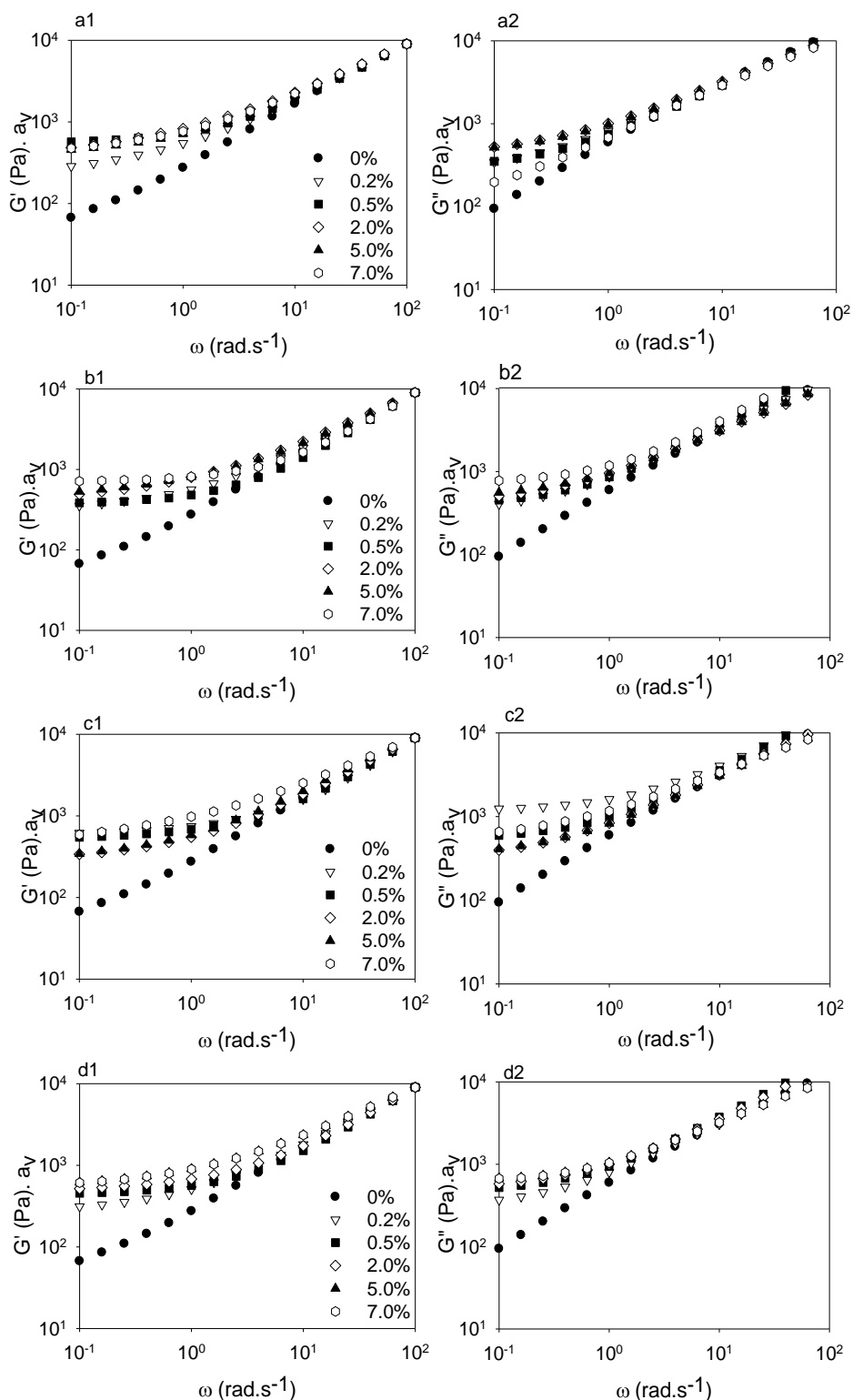


FIGURA 52: CURVAS MESTRE DE G' E G'' VERSUS A FREQUÊNCIA USANDO FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL PARA OS COMPOSTOS CONTENDO HDLS DE Co/Al INTERCALADOS COMDDS(a1,a2), STE (b1, b2), LAU (c1, c2) e PAL (d1, d2).

Na região de frequência mais baixa ($0,0631$ a 5 rad.s^{-1}), se a rede permanente foi observada para o compósito de PEBD, as amostras com as redes restantes fortes na fase contínua foram os compósitos contendo os HDLS de

Co/Al-LAU e Co/Al- PAL (Figura 53 c, d). Todas as amostras apresentaram em baixa concentração quase o mesmo comportamento de desbaste de cisalhamento em frequências muito baixas, em comparação com amostras de PEBD.

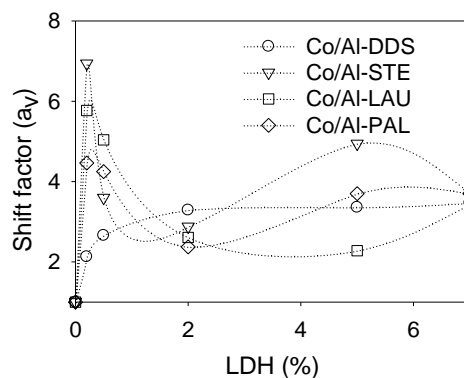


FIGURA 53: FATOR DE DESLOCAMENTO VERTICAL (A_v) USADO DEVIDO AS CARGAS DE HDL de Co/Al EM PEBD.

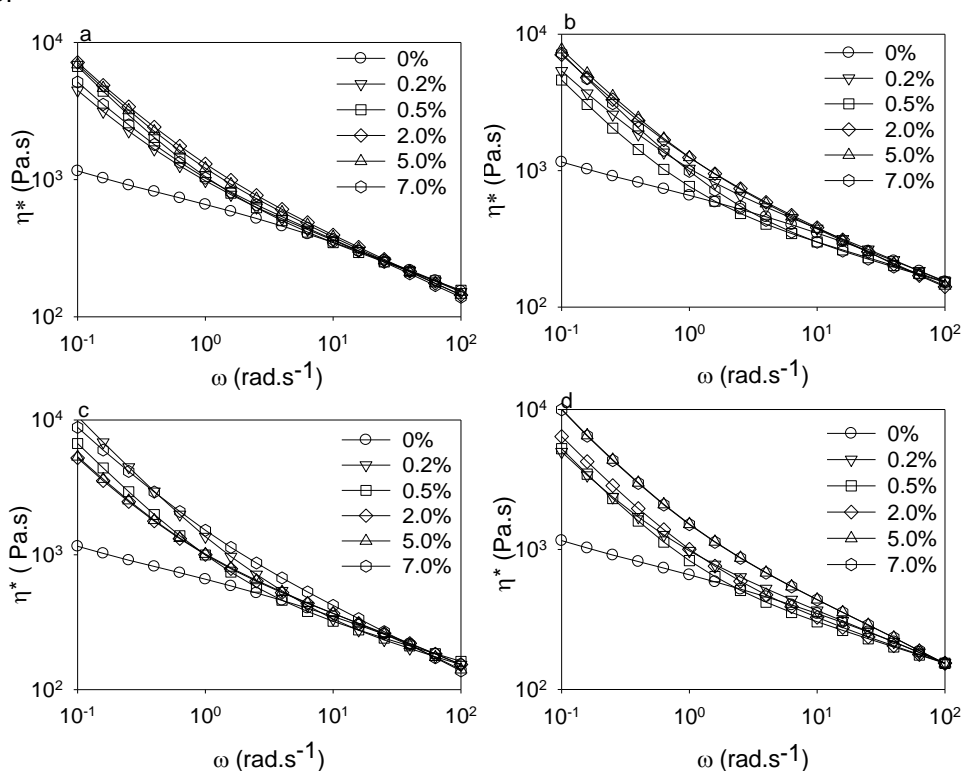


FIGURA 54: VISCOSIDADE COMPLEXA (η^*) OBTIDAS DE $G'a_v$ e $G''a_v$ PARA COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDL DE Co/Al INTERCALADOS COM DDS (a), STE (b), LAU (c) e PAL (d).

4.2.8 Análise calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os resultados para os experimento de aquecimento/ resfriamento obtidas por medições de DSC para nanocompósitos de PEBD contendo HDL de Ni/Al hidrofóbico (Figura 56) mostraram um pico exotérmico durante o primeiro

resfriamento e um pico endotérmico principal durante o segundo aquecimento, além de pequenos picos indicados por asteriscos, atribuídos à relaxação das cadeias do polímero. Como as amostras foram tratadas a 150 °C antes do registro das curvas, espera-se que a umidade tenha sido removida e os sinais observados sejam apenas para a fusão e cristalização do polímero, atribuída ao relaxamento do PEBD. De fato, o primeiro aquecimento foi conduzido para eliminar a história térmica dos nanocompósitos. Observaram-se diferentes valores de entalpia de fusão e cristalização (Figura 56), indicando que os eventos não são totalmente reversíveis, mas a carga HDL de Ni/Al parece não influenciar significativamente as temperaturas de fusão / cristalização do PEBD e nem mesmo o nível de cristalização. Apenas no caso da carga HNiUST (Figura 56 B, curva e), onde a entalpia é menor do que em PEBD puro, indicando a redução de cristalinidade.

Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para aquecimento dos nanocompósitos de PEBD contendo HDL de Co/Al hidrofóbicos (Figura 56 B) mostraram também o pico de relaxamento em cerca de 50 °C (indicado por *), um pico principal de fusão a cerca de 88 °C e pelo menos um pico a temperatura mais alta, o qual depende da espécie intercalada. Especialmente nas primeiras curvas de fusão do compósito contendo as cargas HCoUPT (Figura 56 A, curva d) e HCoUST (Figura 56 A, curva e), observa-se a presença de um segundo e terceiro picos de cristalização, que ocorre a temperaturas mais elevadas, os quais indicam que estes domínios cristalinos são mais abundantes do que nas outras amostras. Esta formação de domínios é induzida pelas cargas HCoUPT e HCoUST.

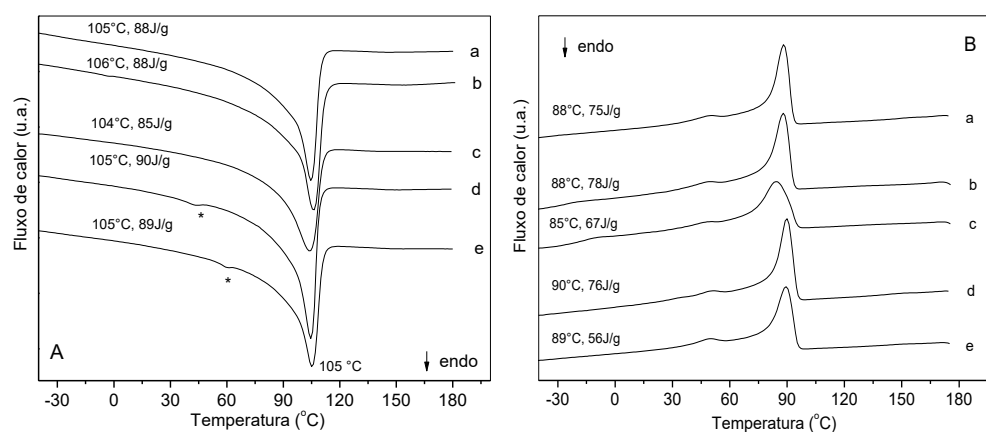


FIGURA 55: CURVAS DE DSC PARA: O POLÍMERO PURO PEBD (a) E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS HNiUDT (b), HNiULT (c), HNiUPT (d) e HNiUST (e). * = RELAXAÇÃO DO PEBD.

Para verificar com mais detalhes os eventos ocorridos com os compósitos contendo HDL de Co/Al intercalados estearato e palmitato, curvas de DSC desses compósitos serão apresentadas. Como pode ser observado para os compósitos contendo HCoUST (Figura 57 A), o primeiro resfriamento apresenta dois picos exotérmicos a 89 e 109 °C, o primeiro pico é atribuído à cristalização do PEBD [165] e o segundo, atribuído à formação de domínios cristalinos a alta temperatura, com a influência da carga, que agem como um agente nucleante [166]. Esta fase de alta temperatura ocorre devido à interação efetiva entre as cadeias poliméricas e a superfície do LDH, onde diferentes tamanhos de cristais são obtidos ou mesmo diferentes fases polimórficas de PEBD, devido a diferentes conformações de cadeia.

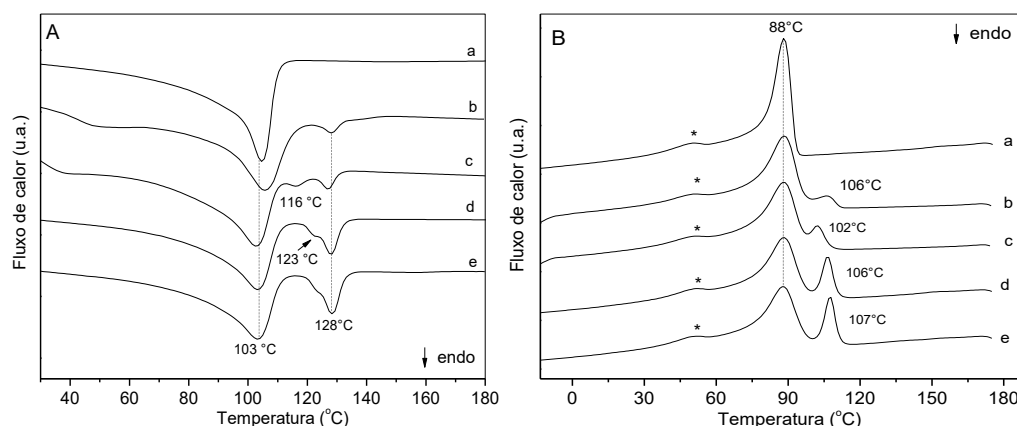
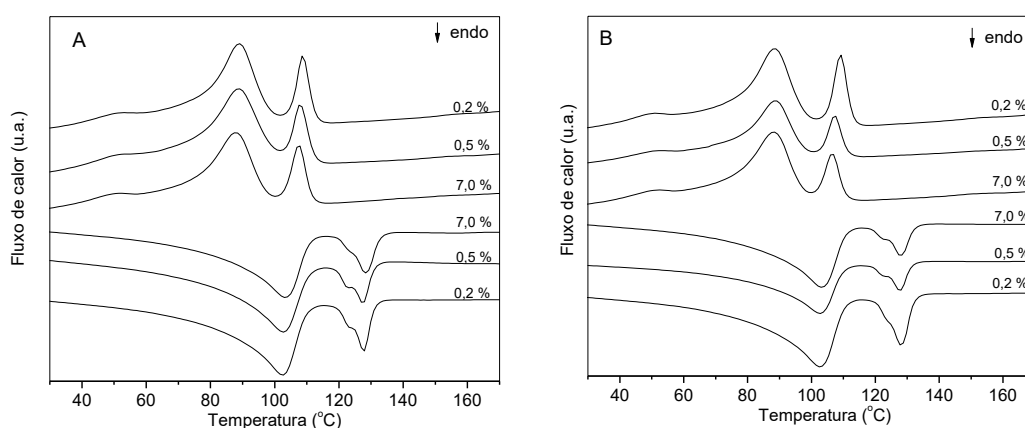


FIGURA 56: CURVAS DE DSC PARA: O POLÍMERO PURO PEBD (a) E NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HCoUDT (b), HCoULT (c), HCoUPT (d) e HCoUST (e). * = RELAXAÇÃO DO



PEBD.

FIGURA 57: CURVAS DE DSC PARA OS COMPÓSITO DE PEBD CONTENDO 0,2; 0,5E 7,0 % DAS CARGAS: A –HCoUST e B – HCoUPT.

Na fusão, observaram-se três eventos endotérmicos a 102, 123 e 128 °C, sendo o primeiro atribuído à fusão do PEBD [165], o segundo e terceiro, à fusão das fases obtidas a altas temperaturas, induzidas pela carga HDL [11]. No

compósito contendo HDL de Co/Al-PAL (Figura 57 B), observou-se um comportamento semelhante com a mesma posição das temperaturas de fusão / cristalização (Tabela 19). Um aspecto importante a ser observado é que a proporção entre a fase regular de PEBD e a fase de alta temperatura parece ser quase constante com o aumento do teor de carga. Isto pode ser visto quando as entalpias de fusão e de cristalização de ambas as fases são comparadas (Tabela 19) e observaram-se razões de cristalização ou fusão semelhantes de temperaturas elevadas / temperaturas baixas para os compósitos contendo HDLs de Co/Al-PAL e Co/Al-STE.

TABELA 19: PROPRIEDADES TÉRMICAS OBTIDAS DAS CURVAS DE DSC PARA O POLÍMERO PURO E COMPOSTOS.

Amostra	Fusão				Cristalização				Peak ratio	
	T_m (°C)		ΔH_m (J/g)		T_c (°C)		ΔH_c (J/g)		c2/ c1	m2/ m1
	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	ΔH_{c2} (J/g)		
PEBD	105	-	-88,2	-	88	-	74,5	-	-	-
Co/Al-STE 0,2 %	103	128	-80,8	-14,7	89	109	50,1	14,7	0,29	0,18
Co/Al-STE 0,5 %	103	128	-73,1	-13,1	89	108	48,1	12,7	0,26	0,18
Co/Al-STE 7%	103	128	-54,6	-13,6	88	108	48,4	14,0	0,29	0,25
Co/Al-PAL 0,2 %	103	128	-81,7	-18,2	88	109	54,4	17,8	0,33	0,22
Co/Al-PAL 0,5 %	103	128	-51,9	-9,7	89	107	39,6	9,80	0,25	0,19
Co/Al-PAL 7 %	104	128	-40,7	-10,8	88	107	39,5	11,5	0,29	0,27

O segundo evento observado pode ser atribuído à interação hidrofóbica entre HDL e PEBD, observado pela reologia como uma elevação na faixa de frequência muito baixa ($0,0631$ a 5 rad.s^{-1}). O material separado por fases ainda estava presente nas amostras até 190°C , temperatura da análise reológica, sugerindo uma fusão para os agregados em temperaturas muito mais elevadas. Aparentemente, os agregados remanescentes a temperaturas mais elevadas poderiam promover alguma organização de nucleação no PEBD, induzida provavelmente devido a interações hidrofóbicas.

Outra observação é a redução das entalpias em relação ao PEBD puro e com o teor de aumento de ambas as cargas, indicando a redução da mobilidade das cadeias PEBD, dificultando a formação dos cristais. Isso pode ser atribuído à boa interação entre as duas fases. De fato, ambos compósitos avaliados não apresentaram qualquer pico no padrão de difração de raios X, mesmo com 7% do enchimento, indicando delaminação / esfoliação, como apresentado anteriormente nos resultados de raios x de alto ângulo.

4.2.9 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura (MET) para os compósitos

A deformação plástica em zonas de cisalhamento ou fissuras, que são precursores da fratura do estágio em polímeros semicristalinos como PEBD, são mais bem analisadas quando a fratura do polímero é realizada criogenicamente. As imagens MEV do nanocompósitos de PEBD contendo HDL de Co/Al Ni/Al hidrofóbicos são mostradas nas Figuras 58 e 59. Nas imagens de MEV das amostras dos compósitos contendo HDL de Ni/Al (Figura 58 a-d) observa-se uma dispersão pobre das cargas em escala micrométrica, com segregação de aglomerados constituídos basicamente por HDL (partículas brancas na Figura 58 a-c).

Estes agregados foram por vezes destacados da matriz polimérica durante a fratura criogênica como observado na Figura 58 b,d, deixando grandes depressões. O compósito contendo HNiUST (Figura 58 b), parece apresentar a melhor dispersão, uma vez que não foram detectadas aglomerações mesmo na imagem de baixa ampliação. Este resultado é comparável com a a_v determinada pela reologia, confirmando a baixa separação de fases das cargas HNiUST junto com o PEBD. A baixa frequência *up-turn* é consistente com a observação de que a amostra é delaminada / exfoliada matriz polimérica.

Nas imagens de MEV dos compósitos contendo HDL de Co/Al (Figura 59 a-d), foram observadas fases relativamente homogêneas em escala micrométrica, com a segregação de algumas partículas ricas em HDL mas incorporadas na matriz de PEBD, nas quais o HDL também está disperso. Estas imagens são mais freqüentes no caso dos compósitos contendo as cargas HCoUDT, HCoUPT e HCoUST (Figura 59 b,c,d). No sistema contendo HDL de Co/Al intercalado com estearato, as medidas de WAXS indicaram também a delaminação / esfoliação do composto lamelar na matriz polimérica. Como essas partículas são especialmente observadas nas amostras contendo HDL de Co/Al, supõe-se que poderiam ser atribuídas àquelas observadas em picos de DSC de fusão / cristalização, os quais são também exclusivos para as mesmas amostras. O contraste entre a análise reológica sugerindo separação de fases e imagens de MEV, demonstra claramente que poderia ser uma associação de técnicas poderosa para indicar incompatibilidade do HDL no polímero e formação de fases não homogêneas.

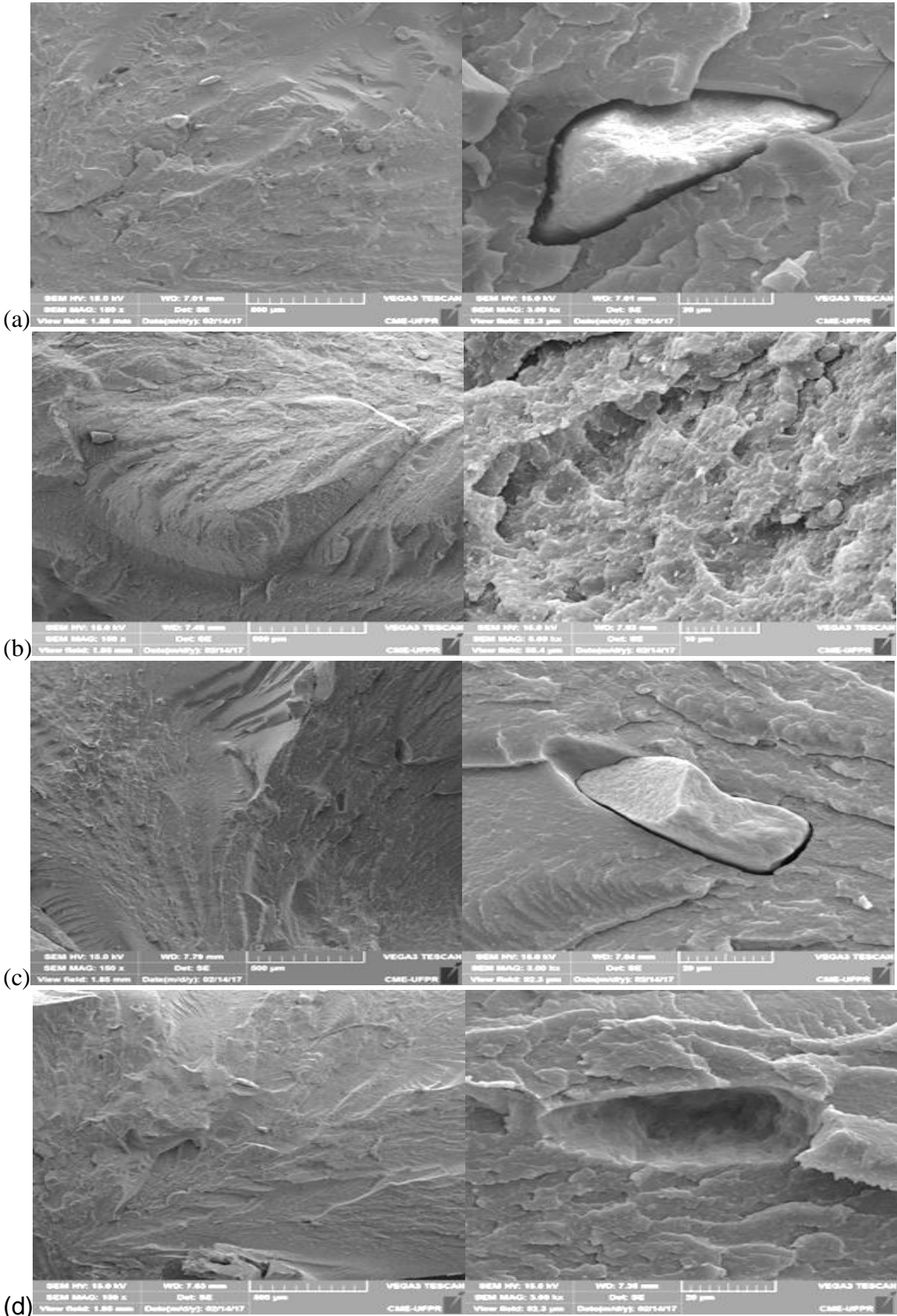


FIGURA 58:IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HNIUDT (a), HNIUST (b), HNIULT (c), HNIUPT (d)

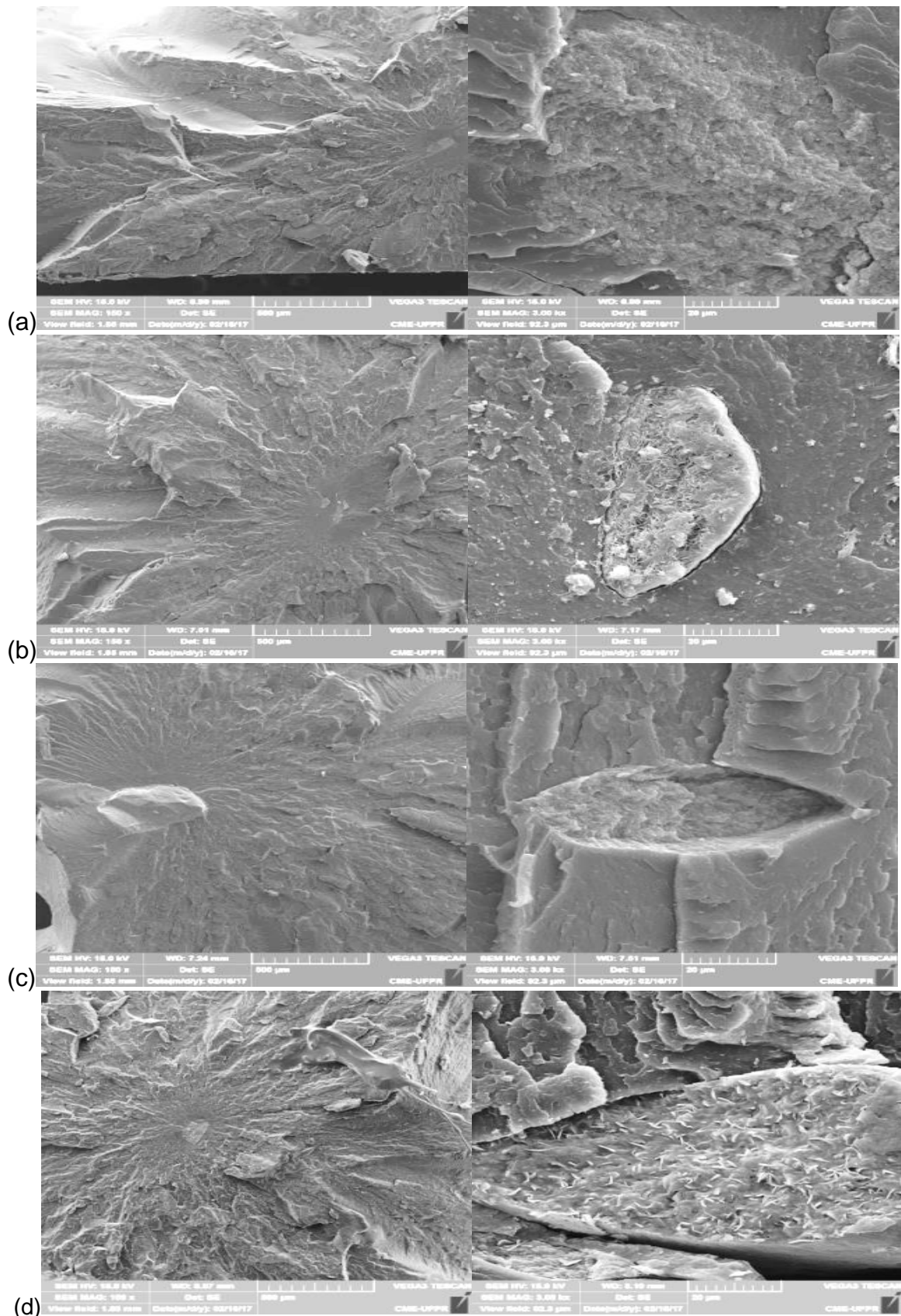


FIGURA 59: IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGENICAS PARA OS NANOCOMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HCoUDT (a), HCoUST (b), HCoULT (c) e HCoUPT (d).

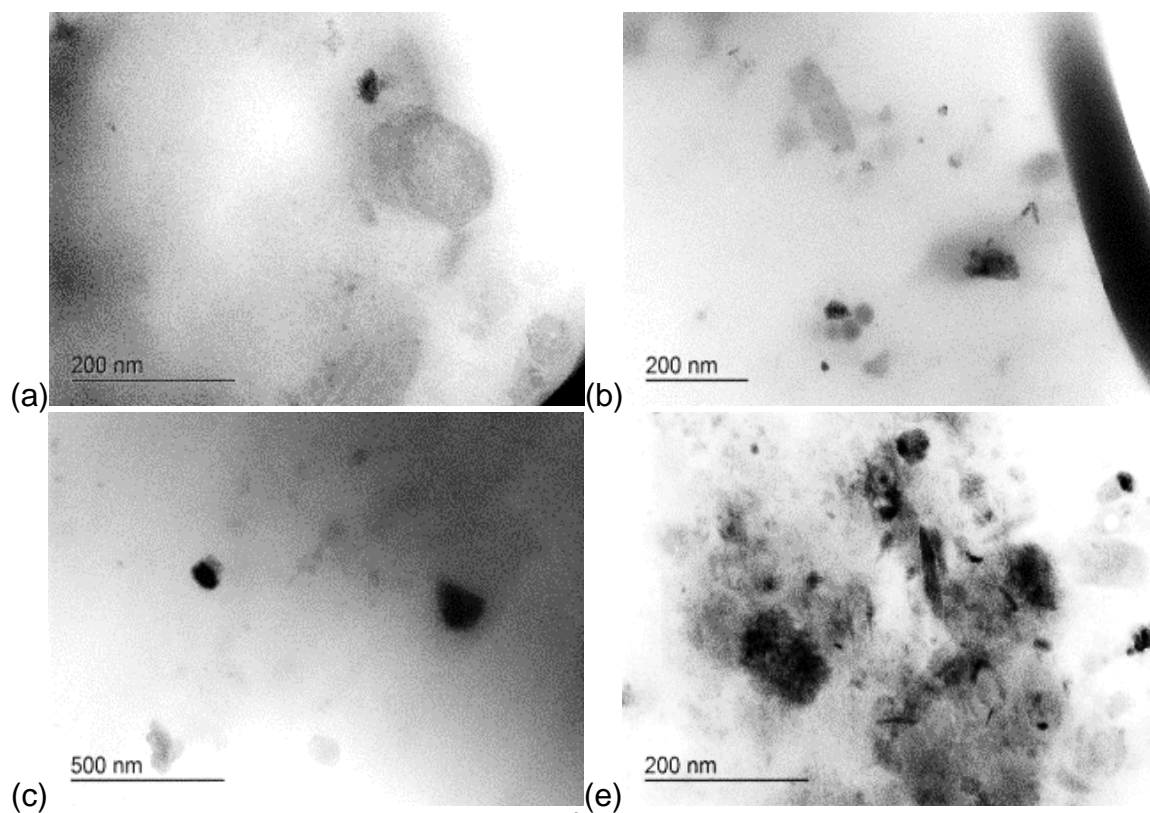


FIGURA 60: IMAGENS DE MET PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HDL DE Ni/Al: HNiUDT (a), HNiUST (b), HNiULT (c), HNiUPT (d);

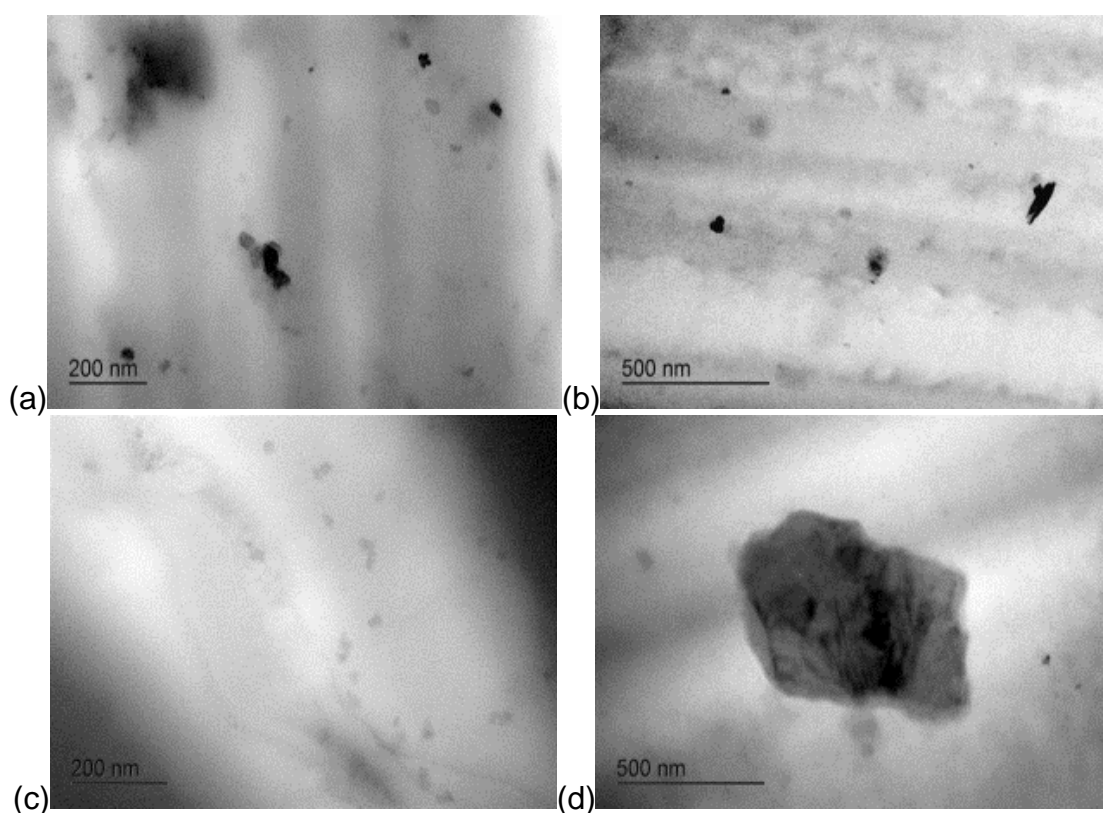


FIGURA 61: IMAGENS DE MET PARA OS COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % DAS CARGAS: HDL DE Co/Al: HCoUDT (a), HCoUST (b), HCoULT (c) e HCoUPT (d).

A Figuras 61 e 62 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos compósitos contendo HDLs de Ni/Al e Co/Al (7 % de carga), respectivamente, obtidas de filmes microtonados. Embora as análises tenham sido dificultadas pelas características dos filmes microtonados, as imagens mostram aglomerados das cargas na matriz polimérica. Pode-se observar a presença de partículas com arestas definidas, as quais são semelhantes aos compostos lamelares, mostrando que em algumas regiões das amostras, aparentemente cristais intactos puderam ser observados. Esses resultados vão de encontro com as medidas de difração de raios, onde são observados cristais do HDL intactos, especialmente para teores de 7% (Figura 44).

4.2.10 Espectros de DRUV-Vis para os compósitos

Os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRUV-Vis) para os HDLs de Ni/Al intercalados com os ânions orgânicos, para os compósitos de PEBD contendo esses HDLs e para o polímero puro são mostrados nas Figuras 62-63.

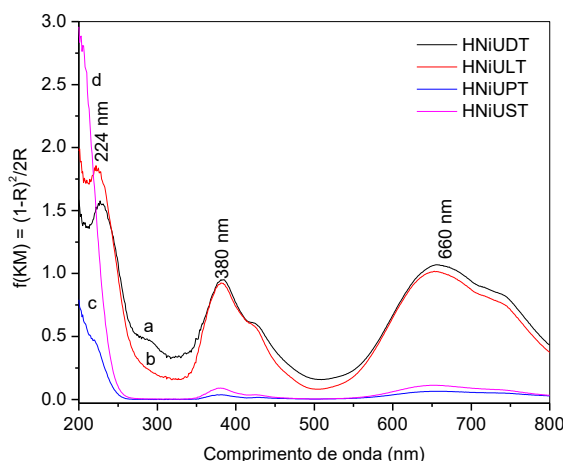


FIGURA 62: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARA OS HDLs: HNiUDT (a), HNiULT (b), HNiUPT (c) e HNiUST (d).

Os espectros dos HDL de Ni e Al intercalado com os ânions orgânicos, assim como seus respectivos compósitos (Figuras 62-63) apresentam um máximo em 650/660 nm na região do visível, banda correspondente para a transição ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ devido ao acoplamento spin órbita. A transição ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ dá origem a banda em 380 nm. São bandas que caracterizam transições d-d com simetria octaédrica. Bandas observadas na região do UV (200 – 300 nm) são

atribuídas ao processo de transferência de carga [167]. O espectro para o polímero PEBD, não apresenta máximos na região do visível, apenas máximos na região do ultravioleta entre 210 e 300 nm.

Os espectros dos HDLs de Ni/Al e dos compósitos contendo os HDLs de Ni/Al intercalados com os ânions orgânicos apresentaram dois máximos na região do visível, um em 660/ 650 nm e outro em 390 nm. De acordo com a Tabela 20, na região de 660 / 650 nm a cor absorvida é o vermelho e a observada é azul esverdeada. Os HDLs de Ni/Al em pó intercalados com os ânions orgânicos apresentaram cor esverdeada e quando misturados com polímero, o compósito formado também apresentava essas cores.

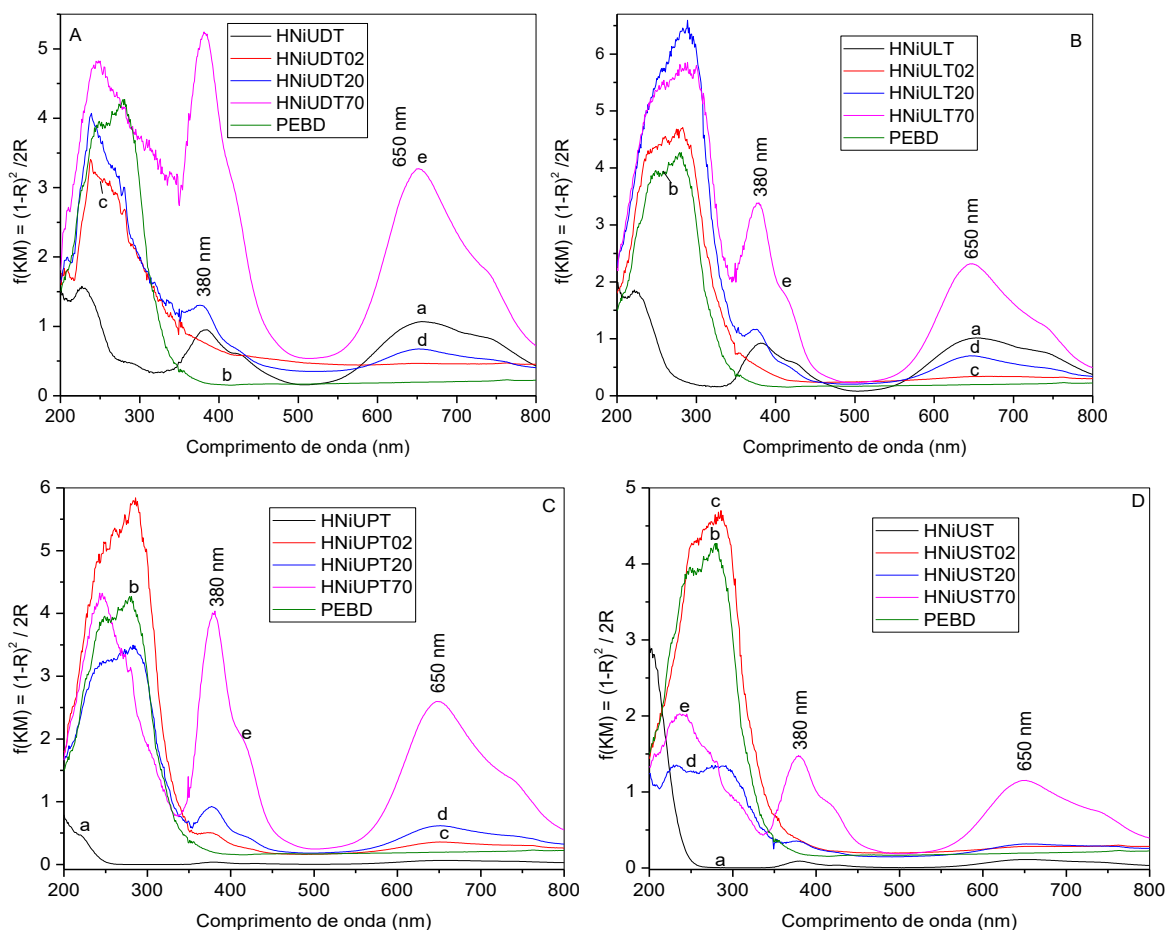


FIGURA 63: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARA OS HDLs DE Ni/Al INTERCALADO COM: A - DODECILSULFATO E SEUS COMPOSITOS, B- LAURATO E SEUS COMPÓSITOS, C – PALMITATO E SEUS COMPÓSITOS, D – ESTEARATO E SEUS COMPÓSITOS. SENDO HDL (a), PEBD (b), COMPÓSITOS CONTENDO 0,2 % (c), COMPÓSITOS CONTENDO 2,0 % (d) E COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % (e).

Nas Figuras 64 e 65 estão apresentados os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta e visível (DRUV-Vis) para os HDLs de Co/Al intercalados com os ânions orgânicos, para os compósitos de PEBD contendo esses HDLs e

para o polímero puro. O máximo na região do visível em 400 nm, para os HDLs de Co/Al e seus respectivos compósitos (Figuras 64 e 65), corresponde a transição ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$. Os máximos que aparecem na região do visível em 500-530 nm são correspondentes a transição ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$. Ambas transições d-d características de simétrica octaédrica.

A maioria dos espectros dos compósitos contendo os HDLs de Co/Al intercalados com ânions orgânicos (DDS, LAU, PAL) apresentaram dois máximos na região do visível em 400 nm e 500-530 nm. No entanto, o espectro dos compósitos contendo o HDL intercalado com estearato apresentou dois máximos no visível, em 510 e 600 nm. De acordo com a Tabela 20, a cor absorvida na região de 400 nm é a violeta e a observada é amarela ou verde, na região de 510 / 530 nm a cor absorvida é verde e a observada é roxa ou vermelha. E na região de 600 nm, a cor absorvida é laranja e observada é verde azulada.

TABELA 20: CORES ABSORVIDAS E OBSERVADAS NO ESPECTRO VISÍVEL

Intervalo de comprimento de onda (nm)	Cor absorvida	Cor observada
650-780	Vermelha	Azul esverdeada
595-650	Laranja	Verde azulada
460-595	Amarelo-verde	Roxa
500-560	Verde	Roxa / vermelha
490-500	Verde azulada	Vermelha
480-490	Azul esverdeada	Laranja
435-480	Azul	Amarela
380-435	Violeta	Amarela /Verde

TABELA 21: RESULTADO DA MISTURA DAS CORES

Cor 1	Cor 2	Mistura das cores 1 e 2
Amarela	Roxa	Marrom
Amarela	Vermelha	Laranja
Verde	Roxa	Marrom
Verde	Vermelha	Marrom alaranjada
Roxa	Verde	Marrom
Roxa	Verde azulada	Roxa azulada
Verde	Verde azulada	Verde azulada

Os HDLs Co/Al intercalados com dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato apresentavam cor rosada, alaranjada, marrom e roxa, respectivamente, quando se considera a mistura das cores observadas (Tabela 21), os máximos observados nos espectros concordam com as cores observadas dos HDLs.

Quando adicionados aos polímeros, o composto final apresentou as mesmas cores.

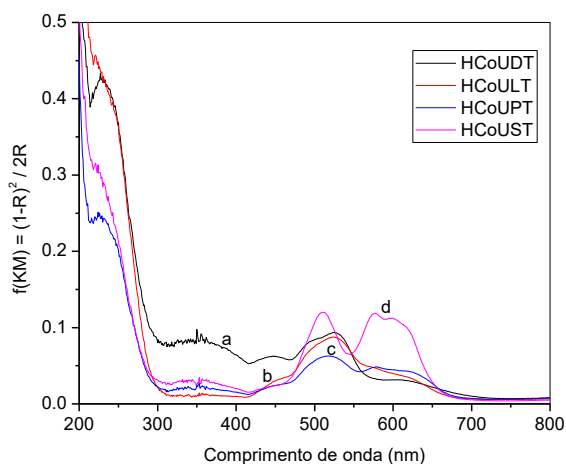


FIGURA 64: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARADOS HDLs: HCoUDT (a), HCoULT (b), HCoUPT (c) e HCoUST (d).

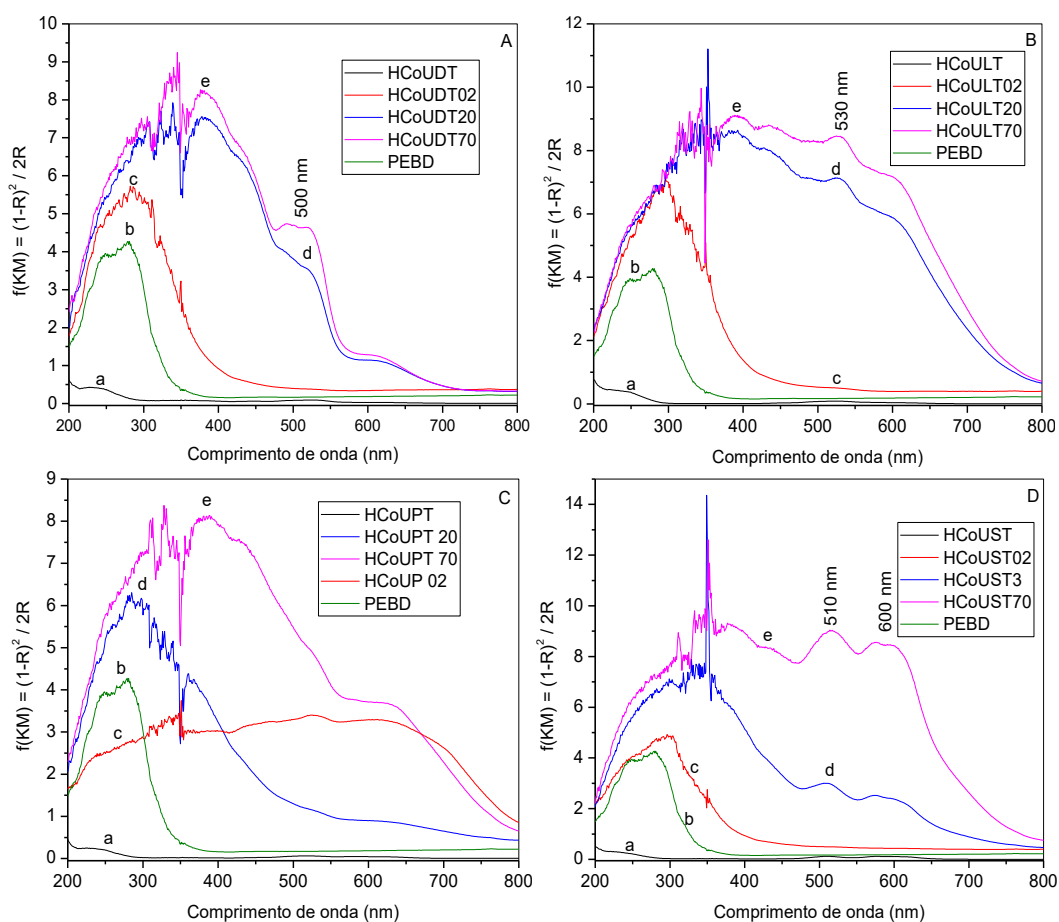


FIGURA 65: ESPECTROS DE DRUV-VIS PARA OS HDLs DE Co/AL INTERCALADO COM: A - DODECILSULFATO E SEUS COMPÓSITOS, B- LAURATO E SEUS COMPÓSITOS, C – PALMITATO E SEUS COMPÓSITOS, D – ESTEARATO E SEUS COMPÓSITOS. SENDO HDL (a), PEBD (b), COMPÓSITOS CONTENDO 0,2 % (c), COMPÓSITOS CONTENDO 2,0 % (d) E COMPÓSITOS CONTENDO 7,0 % (e).

Compostos que absorvem por meio de suas ligações químicas, como o HDL de Ni/Al e Co/Al, parte da luz visível incidente e reflete a fração não absorvida ou frequências geradas a partir da excitação de elétrons nos orbitais superiores em um intervalo de comprimento de onda que caracteriza a cor predominante visualizada, são conhecidos como pigmentos [122].

Portanto, os HDLs de Ni/Al e Co/Al com características colorantes utilizados como carga na matriz polimérica de PEBD contribuiu nas propriedades de absorções de cores do compósito final. Esses resultados mostram que os HDLs apresentando máximos na região do visível adicionado ao polímero o qual não apresentava máximos nessa região gerou outro material híbrido, um compósito, colorido e com diversas outras propriedades abordadas anteriormente.

4.3 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES DE Ni/Al, Co/Al e Zn/Al

Os resultados apresentados a seguir se referem ao preparo de HDLs de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ pelo método da uréia e subsequente troca iônica dos contra íons pelos ânions orgânicos dodecilsulfato e estearato. Foi realizada uma comparação entre os HDLs comerciais de $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ contendo íon nitrato, dodecilsulfato (obtido por troca iônica) e estearato com os HDLs não comerciais (preparados pelo método da uréia), os quais foram posteriormente usados como carga nos compósitos contendo PEBD com anidrido maleico (PG).

4.3.1 Difratogramas de raios X (DRX)

A Figura 66 A-C apresenta os difratogramas de raios X dos HDLs de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ sintetizados pelo método da hidrólise da uréia e do HDL de $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ comercial.

Observa-se que todas as fases mostradas no difratogramas de raios X apresentam um padrão típico de difração de raios X para os HDLs. Os picos de difração foram indexados no sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo especial R-3m), pois esse grupo especial é frequentemente usado para sistemas HDLs [136]. A presença de picos de reflexão basal referentes aos planos do empilhamento das lamelas (003), (006) e (009) mostram boa cristalinidade, uma boa sequência de picos basais e um empilhamento ordenado do composto

formado. A presença do pico de reflexão para o plano (012) indica a formação de HDLs do polítipo 3R [137].

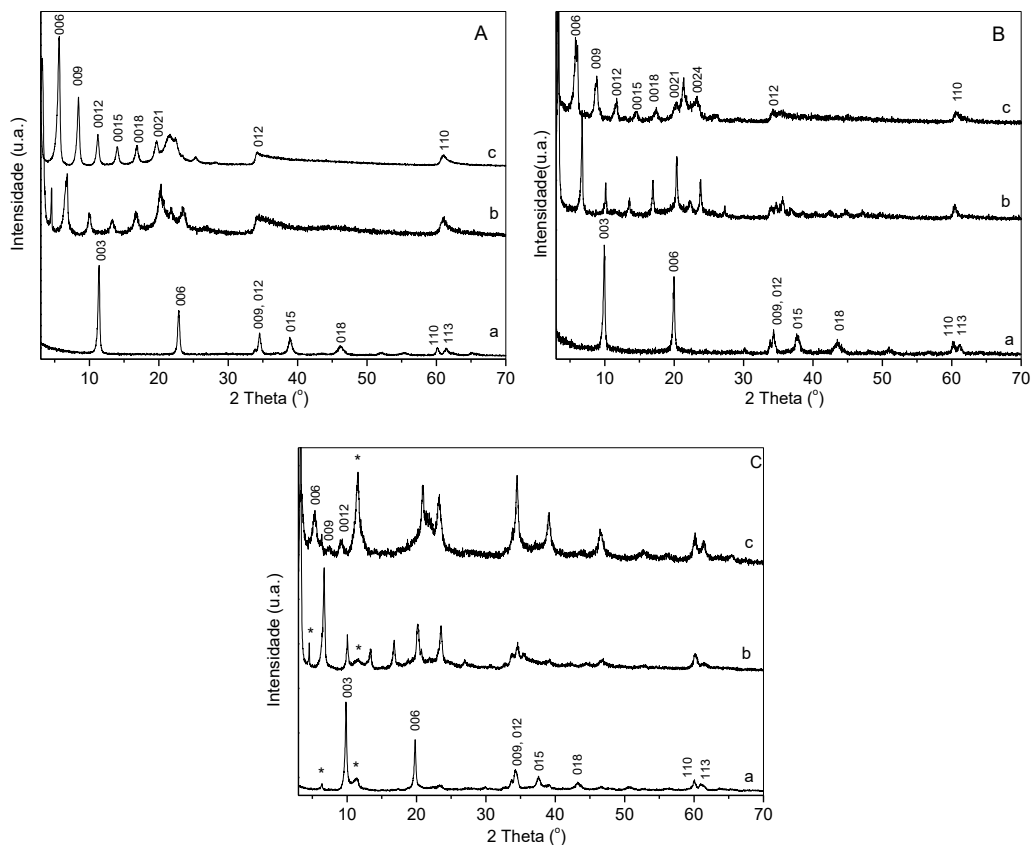


FIGURA 66: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA A: HNi (a), HNiD (b), HNiS (c); B: HCo (a), HCoD (b), HCoS (c); E C: HZnNO₃com (a), HZnDcom (b), HZnScom (c).

As distâncias basais calculadas para os HDLs de Ni²⁺/Al³⁺ e Co²⁺/Al³⁺ foram de 7,77 e 7,93 Å, respectivamente e para o HDL de Zn e Al comercial foi 8,95 Å (plano 006). Esses valores confirmam a intercalação do íon CO₃²⁻ nos HDLs de Ni²⁺/Al³⁺ e Co²⁺/Al³⁺ e do íon NO₃²⁻ no HDL de Zn²⁺/Al³⁺ comercial, respectivamente.

Os HDLs hidrofóbicos (Figura 66 A-C b-c) também foram indexados no 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).

Da mesma forma, pode-se afirmar que os produtos formados apresentaram uma boa cristalinidade e uma boa sequência de picos basais

indicando a presença de um empilhamento ordenado, devido à presença dos picos de reflexão referentes aos planos no sentido do empilhamento das lamelas (003), (006) e (009). Os HDLs intercalados com os ânions orgânicos permaneceram com a estrutura dos HDLs com polítipo 3R, devido a presença do pico de reflexão do plano cristalográfico (012) [137].

A intercalação dos íons orgânicos foi comprovada pelo deslocamento das reflexões basais na direção de menores ângulos (em 2θ), o que ocasionou um aumento da distância interplanar. As distâncias basais dos HDLs contendo CO_3^{2-} e NO_3^{2-} como contra-íon foram calculadas pela Lei de Bragg com o pico de maior ordem possível, enquanto que para os HDLs intercalados com os íons orgânicos, os resultados foram corrigidos de acordo com os cálculos demonstrados no trabalho de Hermans e colaboradores [140](Tabela 22).

TABELA 22: CÁLCULOS DAS DISTÂNCIAS BASAIS DOS HDLs

Amostras	n	Distância basal (Å)
HNiU	2	7,77*
HNiUD	1 a 5	26,1
HNiUSte	1 a 5	30,66
HCoU	2	7,93*
HCoUD	1 a 5	26,2
HCoUSte	1 a 5	31,55
HZnAlNO ₃ com.	2	8,95*
HZnAlD com.	1 a 5	26,28
HZnAlSte com.	1 a 5	34,76

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

Observa-se que os valores dos compostos intercalados com ânions dodecilsulfato (HNiUD = 26,1 Å e HCoUD = 26,2 Å) possuem valores praticamente idênticos àqueles descritos pela teoria (26,41 Å, Figura 66), demonstrando que diferentes graus de hidratação podem ser obtidos quando diferentes metodologias são obtidas, com pequenas variações do espaçamento basal.

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de HDLs de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ sintetizados pelo método da uréia e do HDL de $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ comercial são apresentados na Figura 67.

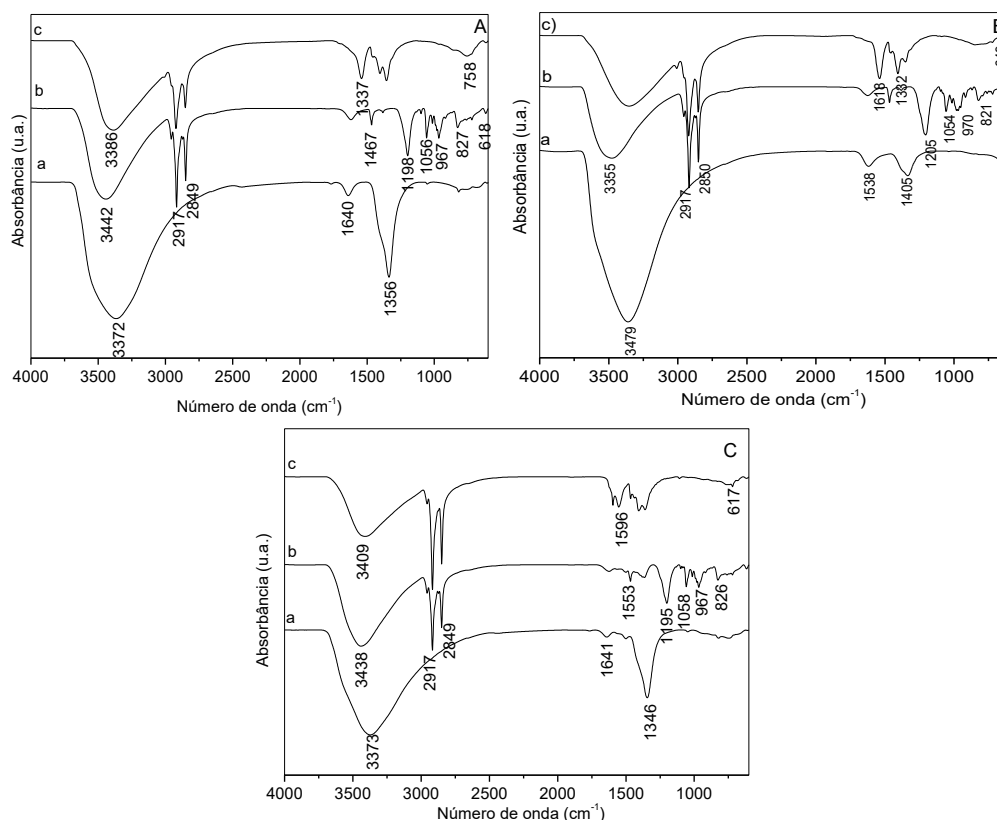


FIGURA 67: ESPECTROS DE FTIR PARA OS COMPOSTOS A: HNi (a), HNiD (b), HNiS (c); B: HCo (a), HCoD (b), HCoS (c); E C: HZnNO₃com (a), HZnDcom (b), HZnScom (c).

Os espectros de FTIR dos HDLs hidrofílicos (Figura 67 A-C a) apresentaram uma banda larga de absorção próxima à 3457 cm^{-1} atribuída às vibrações das ligações O-H das hidroxilas das lamelas dos HDLs e moléculas de água intercaladas ou adsorvidas [135]. Na região de 1640 cm^{-1} tem-se bandas relativas a deformação angular da ligação H-O-H das moléculas de água. As bandas na região de 684 , 621 e 607 cm^{-1} estão atribuídas ao modo translacional da ligação Al-OH, essas bandas são características para a formação de hidróxidos duplos lamelares [135].

Os espectros das Figuras 67 A-C b-c para os HDLs hidrofóbicos mostram uma banda larga na região de 3584 - 3586 cm^{-1} , geralmente atribuída às vibrações das ligações O-H de grupamentos hidroxila provenientes da matriz lamelar. Os espectros de todos os produtos apresentaram uma banda em 729 e 620 cm^{-1} que podem estar atribuídas às vibrações M-O das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH da lamela [167].

Para os HDLs intercalados com o surfactante DDS foi possível observar bandas em 2920 - 2926 e 2846 - 2852 cm^{-1} , referentes à deformação axial da

ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 e em 1456-1467 e 1410-1413 cm^{-1} vibrações de deformação assimétrica e simétrica da ligação C-H da metila, respectivamente proveniente da cadeia orgânica. Em 1213-1229, 1051-1064, 984-986 e 830-825 cm^{-1} são observadas bandas características dos modos vibracionais da ligação S-O do grupo sulfato [167]. Para os HDLs intercalados com os ânions contendo o grupo carboxilato foi possível observar em 1550-1548 e 1410-1413 cm^{-1} , bandas características dos modos vibracionais antissimétricos e simétricos, respectivos da ligação C-O [168]. Esses resultados mostram o sucesso da intercalação dos ânions orgânicos nos HDLs.

4.3.3 Medidas de análises térmicas

As curvas de decomposição térmica dos hidróxidos duplos lamelares hidrofílicos e hidrofóbicos de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ e $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ estão presentes na Figura 68 A-C. Todas as curvas apresentaram três perdas de massa principais, sendo o primeiro relacionado a perdas de moléculas de água sorvidas e interlamelar, outro ao processo de desidroxilação e perda do contra íon e no evento final, ocorre a formação dos óxidos NiO, CoO, ZnO, Al_2O_3 , SO_2 e CO_2 [169].

Na Figura 68 A-C a, os eventos térmicos entre 35 e aproximadamente 180 °C da curva de DTG para os HDLs hidrofílicos representaram uma perda de massa de 8,64; 9,55 e 9,45 % (para os HDLs de Ni/Al; Co/Al e Zn/Al intercalados com CO_3^{2-} e NO_3^{2-} , respectivamente), relacionados a perdas de moléculas de água do espaço interlamelar do HDL. A perda de massa entre 180 e 300 °C foi relacionada à perda de 13,32; 19,53 e 9,35 % dos ânions CO_3^{2-} e NO_3^{2-} intercalados, para os HDLs de Ni/Al; Co/Al e Zn/Al, respectivamente. As perdas de massa acima de 700 °C foram relacionados à formação de óxidos.

Na decomposição térmica dos HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al intercalado com o ânion dodecilsulfato (Figura 68 A-C b), em aproximadamente 170 °C ocorreu a perda de moléculas de água (7,2; 5,97 e 6,99 %, para os respectivos HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al), enquanto as perdas de matéria orgânica do íon dodecilsulfato entre 170 e 400 °C corresponderam a 50; 44,46 e 8,39%, para os HDLs de Ni/Al; Co/Al e Zn/Al, respectivamente. A perda de massa acima de 500 °C está relacionada a formação dos óxidos. Os eventos térmicos para os HDLs de

Ni/Al, Co/Al e Zn/Al intercalado com o ânion estearato (Figura 68 A-C c), observou-se a perda de umidade até 170 °C (12,55; 4,61 e 15,39%) e 52,98; 48,52 e 37,74 % de perda de matéria orgânica para os HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al, respectivamente. Acima de 500 °C ocorreu perdas de massa relativas a formação de óxidos.

As Tabelas 23 e 24 apresentam os cálculos dos resíduos teóricos e experimentais, a partir da análise térmica da Figura 68.

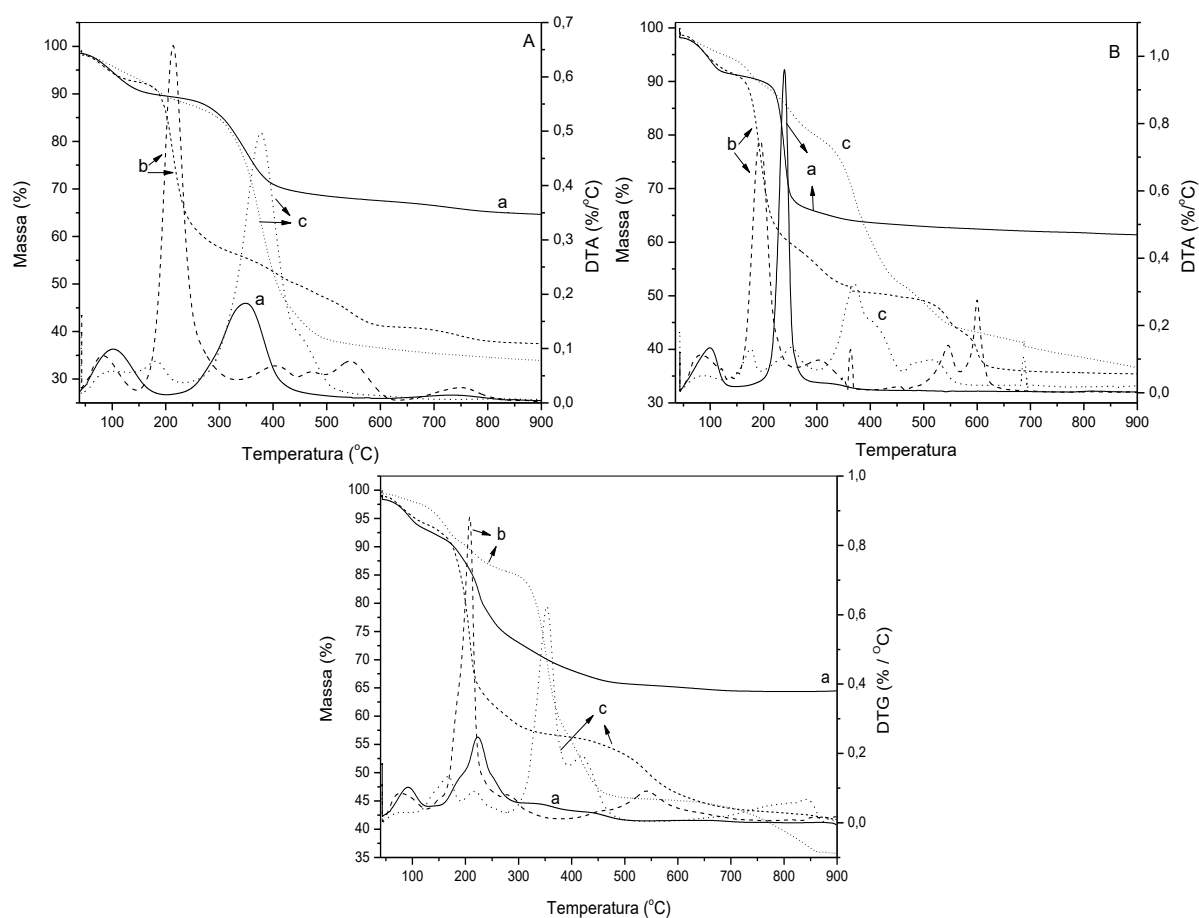


FIGURA 68: CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA E DTG) PARA: A – HNi (a), HNiD (b), HNiS (c); B – HCo (a), HCoD (b), HCoS (c) C HZnNO3com (a), HZnDcom (b) e HZnScom (c).

O aumento da razão molar, para os dados teóricos calculados, causa uma variação ligeiramente maior na porcentagem do resíduo. Comparando os valores determinados a partir das curvas de perdas de massa das análises térmicas (Tabela 24) com os valores teóricos (Tabela 23), pode-se afirmar que a porcentagem de resíduo calculado são mais próximos com os valores calculados para HDLs na razão molar 3:1 ($M^{II}:M^{III}$) para os sistemas Ni/Al e Co/Al e razão molar 2:1 ($M^{II}:M^{III}$) para o sistema Zn/Al. A variação nos valores das porcentagens está atribuída à incerteza do evento de perda de umidade da amostra, o que

acarreta no resultado de porcentagem um pouco menores do que aquele calculado teoricamente.

TABELA 23: CÁLCULOS DAS PERCENTAGENS DE RESÍDUO TEÓRICOS DOS HDLS, CONSIDERANDO RAZÃO MOLAR 2:1 E 3:1 ($M^{II}:M^{III}$) E MATERIAIS ANIDROS.

HDL Co/Al 2:1	% teórico	HDL Ni/Al 2:1	% teórico	HDL Zn/Al 2:1	% teórico
HDL Co/Al CO ₃	72,62	HDL Ni/Al CO ₃	72,57	HDL Zn/Al NO ₃	66,42
HDL Co/Al DDS	39,43	HDL Ni/Al DDS	39,38	HDL Zn/Al DDS	40,70
HDL Co/Al STE	38,09	HDL Ni/Al STE	38,04	HDL Zn/Al STE	39,34
HDL Co/Al 3:1	% teórico	HDL Ni/Al 3:1	% teórico	HDL Zn/Al 3:1	% teórico
HDL Co/Al CO ₃	74,57	HDL Ni/Al CO ₃	74,52	HDL Zn/Al NO ₃	76,22
HDL Co/Al DDS	45,57	HDL Ni/Al DDS	45,50	HDL Zn/Al DDS	49,97
HDL Co/Al STE	44,24	HDL Ni/Al STE	44,18	HDL Zn/Al STE	48,49

TABELA 24: CÁLCULO DAS PERCENTAGENS DE RESÍDUO A PARTIR DA ANÁLISE TÉRMICA DA FIGURA 55.

HDL Co/Al 3:1	% calculado	HDL Ni/Al 3:1	% calculado	HDL Zn/Al 2:1	% calculado
HDL Co/Al CO ₃	67,47	HDL Ni/Al CO ₃	72,18	HDL Zn/Al NO ₃	69,49
HDL Co/Al DDS	38,54	HDL Ni/Al DDS	40,73	HDL Zn/Al DDS	44,52
HDL Co/Al STE	38,58	HDL Ni/Al STE	38,36	HDL Zn/Al STE	41,79

4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e difração de elétrons em área selecionada (SAED)

As Figuras 69 e 70 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAED) para os HDLs hidrofílicos e hidrofóbicos de Zn e Al. As imagens de MET mostram cristais lamelares finos com contraste homogêneo. Também foi possível visualizar franjas mais escuras que correspondem às lamelas empilhadas ao longo do eixo basal na Figura 69 c. As imagens de difração de elétrons em área selecionadas e as distâncias interplanares calculadas a partir do padrão do ouro para os HDLs de Zn/Al hidrofílicos e hidrofóbicos estão na Figuras 70 e Tabela 25. Os parâmetros de rede “*a*” determinados para os HDLs HZnAlNO₃ com e HZnAlS com e todos os outros determinados pelo difratograma de raios X (Tabela 20 e 21), são compatíveis com o parâmetro estrutural dos HDLs derivados de Ni e Co, considerando uma célula unitária do tipo hidrotalcita [149].

Os parâmetros de rede *a* calculados a partir dos padrões de SAED no valor de 5,184 (Tabela 25) sugerem que a célula unitária desse composto apresente uma supercélula do tipo $a(3)^{1/2} \times a(3)^{1/2}$ (Figura 44), como mostrado nos resultados de SAED para os HDLs de Ni/Al e Co Al. Essa supercélula seria a

esperada para esses produtos comerciais, considerando-se o fato de que os materiais apresentam a razão molar $M^{II}:M^{III}$ de 2:1.

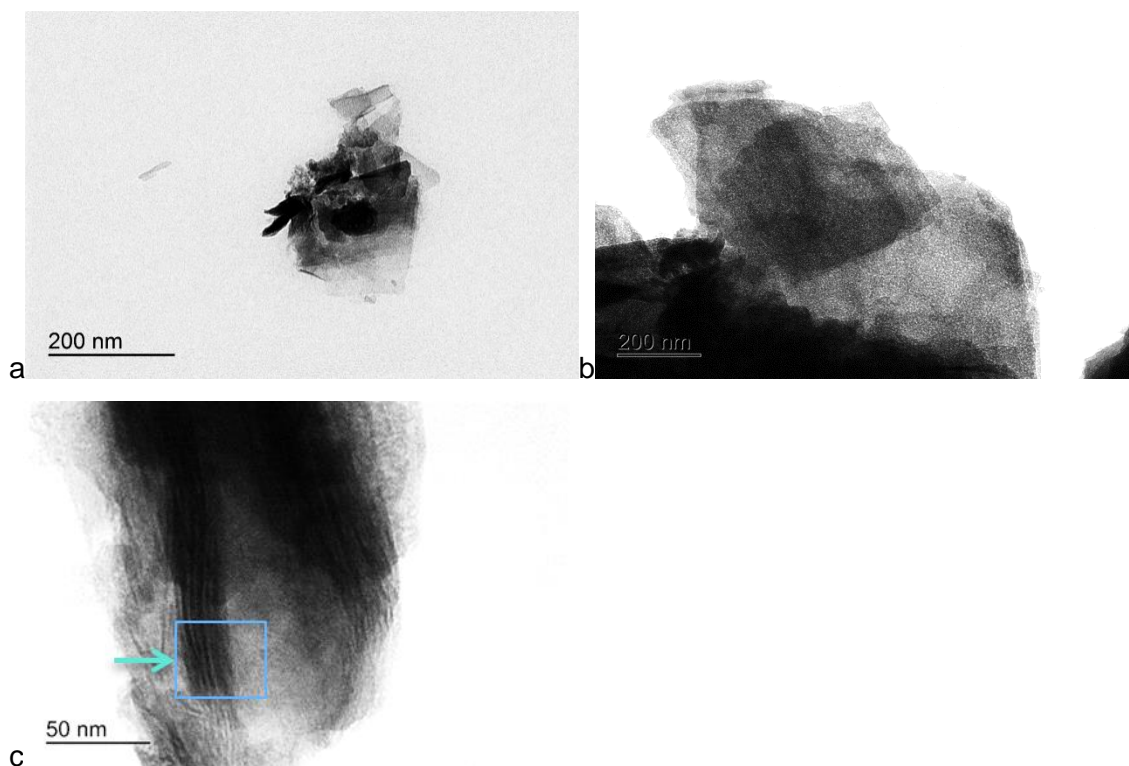


FIGURA 69: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA OS COMPOSTOS HZnAlInO_3 com (a), HZnAlDDScm (b) e HZnAlISTcom (c).

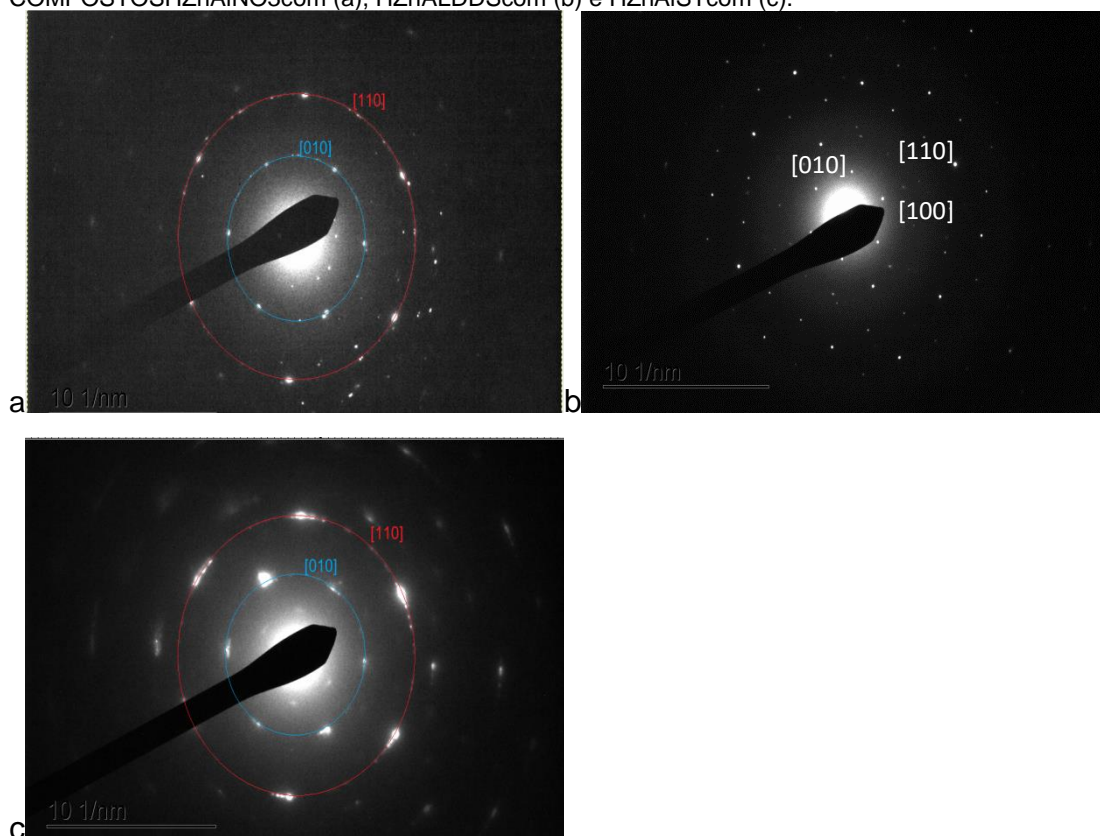


FIGURA 70: IMAGENS DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA (SAED) PARA HZnAlInO_3 com (a), HZnAlDDScm (b) e HZnAlISTcom (c).

TABELA 25: DISTÂNCIAS INTERPLANARES CALCULADAS A PARTIR DOS SPOTS (FIGURA 56) E RESPECTIVAS INDEXAÇÕES.

hkl	d (Å) (parâmetro de rede <i>a</i>)		
	HZnAlNO ₃ com	HZnAlD com	HZnAlS com
110	1,518 (3,036)	2,592 (5,184)	1,517 (3,034)
010	2,634 (3,041)	4,535 (5,237)	2,623 (3,029)
100	-	4,553 (5,257)	-

TABELA 26: PARÂMETROS DE REDE *a* CALCULADOS A PARTIR DO DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA FIGURA 52 E DAS IMAGENS DE SAED DA FIGURA 56.

Amostra	Parâmetro de rede <i>a</i> (<i>a</i> = <i>d</i> ₀₁₀ × 2) calculado a partir de:	
	Difratogramas de DRX	Difração de elétrons em área selecionada
HZnAlNO ₃ com	3,082	3,039 (*)
HZnAlD com	3,076	5,226 (*)
HZnAlS com	3,076	3,032 (*)

* MÉDIA DOS VALORES OBTIDOS DOS SPOTS INDEXADOS COMO 100, 010 E 110. ** $a = a / (3)^{1/2}$

Com objetivo de comprovar a razão molar a partir do parâmetro de rede *a* observada nos resultados de difração de raios X e de SAED (Tabelas 25 e 26), o parâmetro de rede *a* foi calculado a partir da Lei de Vegard (Equação 25) [150].

Para tais cálculos, foram consideradas as razões molares de 2:1 e 3:1 para os metais M^{II} e M^{III}, as constantes utilizadas nos cálculos e os valores de *a*_{HDL} estão nas Tabelas 13 e 26. Os valores das Tabelas 25 e 26 analogamente aos da Tabela 27 estão de acordo com parâmetro de rede para HDLs de Zn/Al com razão molar 2:1 (M^{II}:M^{III}).

TABELA 27: PARÂMETRO DE REDE *a*_{HDL} CALCULADO A PARTIR DA LEI DE VEGARD.

Valor do parâmetro de rede (<i>a</i> _{HDL}) calculado a partir da Equação 20 para os HDLs:	
Zn/Al (2:1)	3,093
Zn/Al (3:1)	3,117

4.4 COMPÓSITOS DE PG (PEBD MODIFICADO) CONTENDO OS HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al

4.4.1 Difração de raios de alto ângulo (WAXS) para os compósitos de PG contendo os HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al

Os difratogramas de raios X para os compósitos de PEBD contendo a porcentagem de 4,0 % dos HDLs hidrofílicos Ni²⁺/Al³⁺, Co²⁺/Al³⁺ e Zn²⁺/Al³⁺ (Figura 71) mostram que os compósitos apresentaram picos de difração (indicados por *), além dos picos atribuídos aos planos cristalográficos (110) e

(200) do polietileno (região de 20 a 25° em 2 θ), com a estrutura ortorrômbica [170]. Não foi possível perceber a presença dos picos de difração das cargas dos HDLs hidrofóbicos (Figura 71 a, d e f), o que sugere a esfoliação dos compostos lamelares nos compósitos. No caso dos HDLs intercalados com estearato, os planos de empilhamento das lamelas foram observados em baixos ângulos, com distâncias superiores a 50 Å, sugerindo a intercalação das unidades poliméricas entre as lamelas dos HDLs.

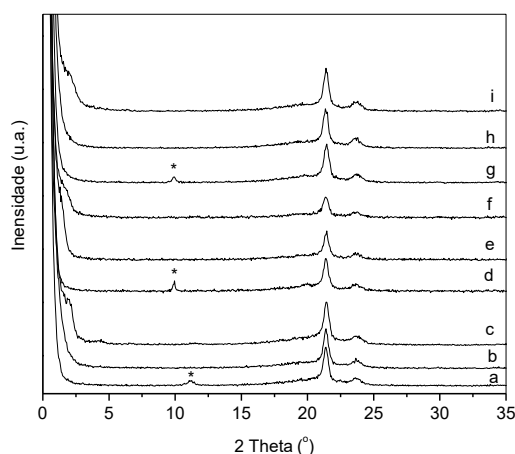


FIGURA 71: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 4,0 % DAS CARGAS: HNi (a), HNiD (b), HNiS (c), HCo (d), HCoD (e), HCoS (f), HZnNO₃com (g), HZnDcom(i) e HZnScom (f).

4.4.2 Medidas de análise térmica (TGA/DTG) dos compósitos

Os resultados das medidas de análise térmica dos compósitos de PEBD de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al são mostrados nas Figuras 72 A-C.

Observa-se que abaixo de 300 °C não há uma perda de massa insignificante, indicando que as amostras são anidras. Este é um comportamento esperado já que a amostra foi extrudada a 180 °C [146].

Na faixa de 400-500 °C observa-se uma etapa importante na decomposição térmica do compósito, cujo evento está atribuído à decomposição pirolítica do polietileno e a volatilização dos derivados de polímeros [171]. Todas as amostras apresentaram o pico DTG centrado na faixa de 472 a 476 °C, exceto a amostra PG-HZnS com, que se decompôs a 460 °C (Figura 72 C). Essas observações indicam que, em geral, os HDLs hidrofílicos e hidrofóbicos praticamente não influenciaram na estabilidade térmica da matriz polimérica.

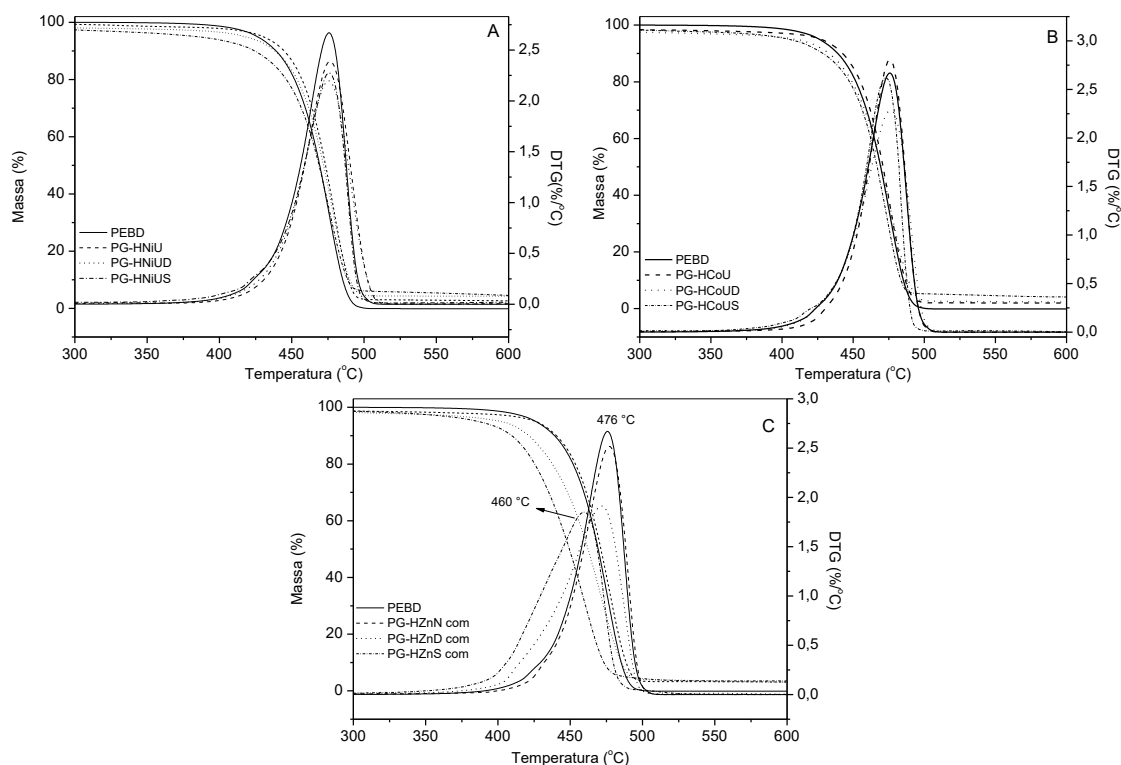


FIGURA 72: CURVAS DE ANÁLISE TERMICA (TGA/DTG) PARA O PEBD PURO E COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADO CONTENDO 4,0 % DOS HDLSD E Ni/Al, Co/Al e Zn/Al COMO CARGA.

4.4.3 Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Tabela 28 e Figura 73 apresentam os resultados de análise de calorimetria diferencial de varredura para os compósitos.

Os resultados de medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) obtidos para os compósitos de matriz polimérica PEBD modificado com anidrido maleico contendo 2,0% e 4,0% de HDLs hidrofílicas e hidrofóbicas de Ni /Al, Co /Al e Zn /Al (Figura 73 e Tabela 28) mostram que a adição das cargas não afetaram as temperaturas de fusão e cristalização (T_m e T_c , respectivamente).

A adição de HDLs hidrofóbicos diminui sistematicamente a entalpia de fusão e cristalização em comparação com o polímero puro. As maiores diminuições do valor da entalpia foram observadas para o compósito de PEBD modificado contendo 2,0 % da carga HCoUDT, onde a entalpia de fusão e cristalização foi diminuída em cerca de 45 J / g, o que corresponde a aproximadamente 30% (Tabela 28 e Figura 73 B,B'd).

A entalpia de cristalização inferior é atribuída a uma boa interação entre a carga e a matriz polimérica, impedindo a formação de domínios cristalinos [157,160,161].

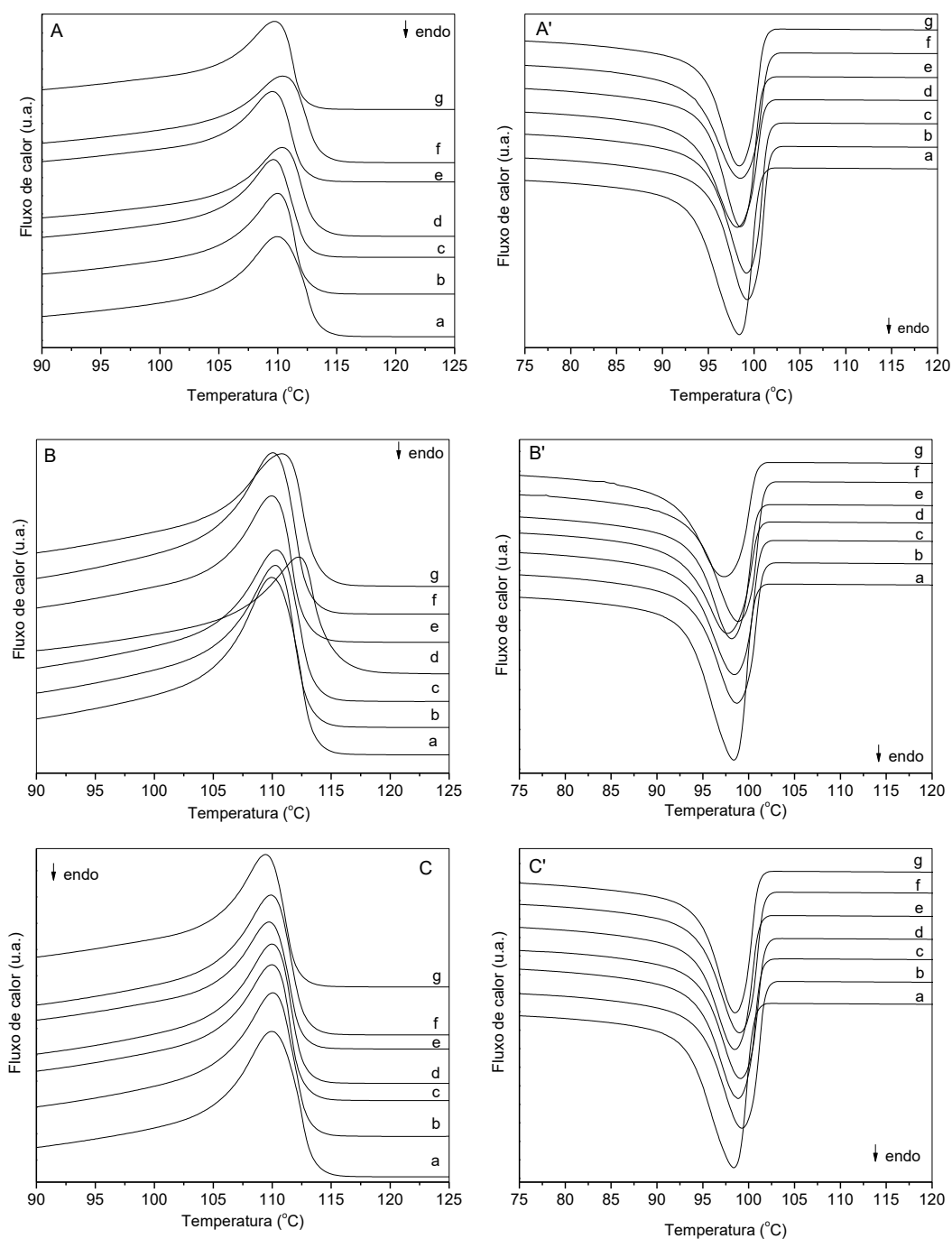


Figura 73: Curvas de DSC para: polímero puro (a), compostos contendo A,A': 2 % HNiU (b), 4% HNiU (c), 2% HNiUDT (d), 4 % HNiUDT (e), 2 % HNiUST (f), 4 % HNiUST (g); B,B': 2 % CoU (b), 4% CoU (c), 2 % HCoUDT (d), 4 % HCoUDT (e), 2 % HCoUS (f), 4 % HCoUST (g); C,C': 2 % HZnNO₃ com (b), 4% HZnNO₃ com (c), 2 % HZnD com (d), 4 % HZnD com (e), 2 % HZnScom (f), 4 % H ZnScom (g). A,B,C= primeiro resfriamento, A',B',C' = segundo aquecimento.

TABELA 28: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HDLS HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS DE Ni²⁺/Al³⁺, Co²⁺/Al³⁺ e Zn²⁺/Al³⁺.

Amostra	Fusão		Cristalização	
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
PEBD	98,3	-155,6	109,9	156,2
PG-HNi 2,0%	99,2	-144,1	110,0	147,7
PG-HNi 4,0%	99,2	-139,0	109,7	139,2
PG-HNiD 2,0%	98,1	-142,4	110,4	142,6
PG-HNiD 4,0%	98,6	-146,6	109,5	146,7
PG-HNiS 2,0%	98,5	-143,0	110,5	143
PG-HNiS 4,0%	98,3	-137,6	109,7	137,6
PG-HCo 2,0%	98,7	-142,6	110,3	144,4
PG-HCo 4,0%	98,4	-141,0	110,3	141,5
PG-HCoD 2,0%	97,7	-109,8	112,2	109,8
PG-HCoD 4,0%	98,1	-135,9	109,9	138,8
PG-HCoS 2,0%	98,9	-143,8	110,1	144,6
PG-HCoS 4,0%	97,3	-137,0	110,8	139,1
PG-HZnNO ₃ com 2,0%	99,3	-152,1	110,1	152,9
PG-HZnNO ₃ com 4,0%	98,8	-132,6	110	145,6
PG-HZnDcom 2,0%	99,1	-147,1	110,0	147,7
PG-HZnDcom 4,0%	98,5	-140,5	109,7	146,7
PG-HZnScom 2,0%	99,1	-149,1	109,9	149,3
PG-HZnScom 4,0%	98,5	-142,9	109,4	143,9

4.4.4 Microcalorimetria de combustão (MCC)

A Figura 74 e Tabela 29 apresentam resultados de microcalorimetria de combustão para os compósitos.

Em todas as medidas de microcalorimetria de combustão (MCC), o calor é produzido através da combustão completa dos gases combustíveis gerados durante a pirólise das amostras, e vários parâmetros importantes são registrados, como a capacidade de liberação de calor (CLC - que representa quão rápido um incêndio pode chegar a um estágio incontrolável), o calor total de liberação (LTC - que indica a intensidade do incêndio) e a medida da taxa máxima de liberação de calor (PTLCm - que indica a taxa máxima de liberação de calor medida em qualquer ponto durante o período de ensaio). Estes parâmetros permitem uma estimativa razoável do risco de incêndio utilizando pequenas quantidades de amostras [146]. Para os valores de capacidade de liberação de calor (CLC) todos os compósitos apresentaram redução neste parâmetro (Tabela 29).

Para os compósitos contendo os HDLs de Co /Al e Zn/ Al intercalados com dodecilsulfato e estearato, o aumento do comprimento da cadeia intercalada resultou em valores de CLC semelhantes. No entanto, os compósitos de PEBD

contendo HDL de Ni/Al intercalados com estearato (PG-NiUS) apresentaram valores mais baixos comparados com os compósitos contendo HDL de Ni/Al e Zn/Al, especialmente quando intercalados com dodecilsulfato. Para todos os compósitos, a adição de HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al hidrofílicos e hidrofóbicos diminuiu os valores de libertação total de calor (LTC) em comparação com o polímero puro.

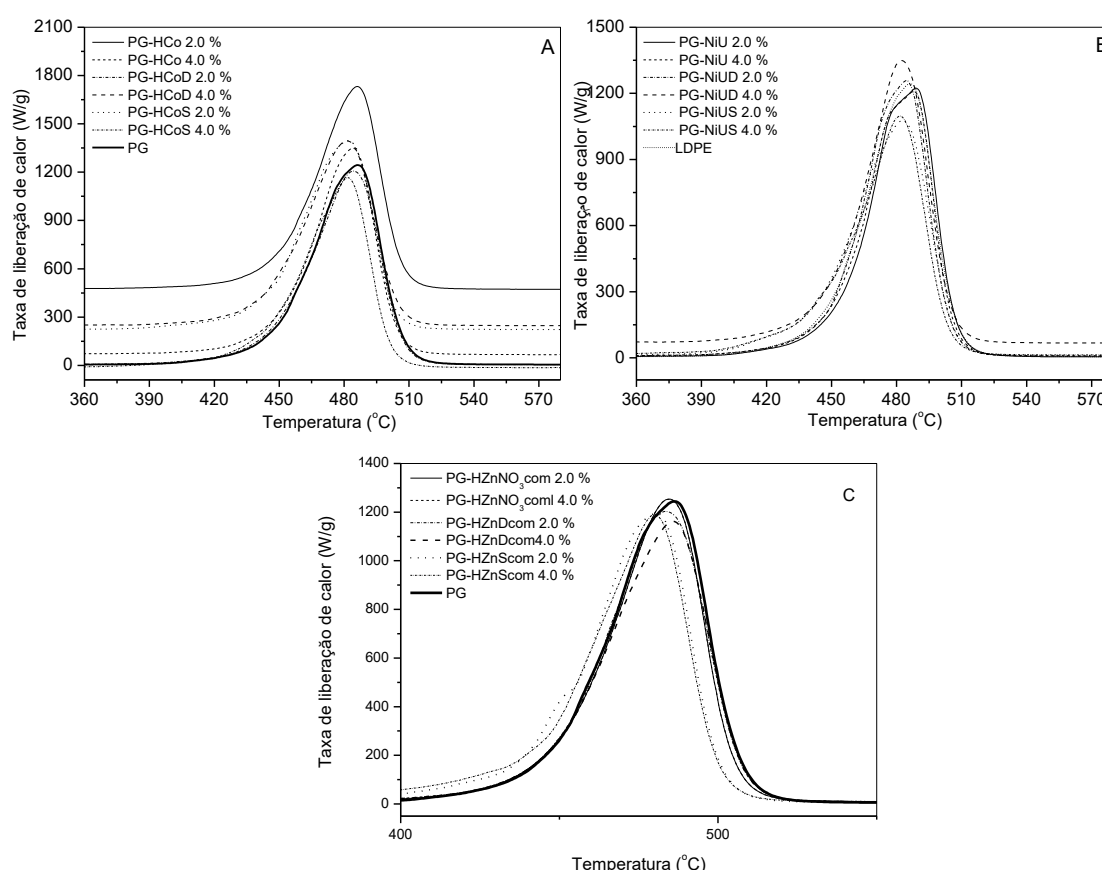


FIGURA 74: CURVAS DE TAXA DE LIBERAÇÃO DE CALOR PARA OS COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADOS CONTENDO 2,0 E 4,0 % DOS HDLs HIDROFÍLICOS E HIDROFÓBICOS DE: A – Ni/Al, B – Co/Al e C – Zn/Al.

Os resultados para os valores medidos do pico da taxa de libertação de calor (PTLC-m) na Figura 74, mostraram que a adição de HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al hidrofílicos e hidrofóbicos afeta positivamente e negativamente este parâmetro de retardamento de chama em comparação com o polímero puro.

O parâmetro é grandemente reduzido especialmente para os compósitos contendo HDL de Ni/Al intercalado com estearato e é especialmente atribuído à boa dispersão de HDL hidrofóbico na matriz polimérica na presença de pequenas

quantidades de anidrido maleico, responsável por estabelecer a compatibilização da carga com a matriz polimérica [146,147].

TABELA 29: RESULTADOS OBTIDOS PELAS MEDIDAS DE MCC PARA OS COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE CONTENDO OS HDLS DE Ni^{2+}/Al^{3+} , Co^{2+}/Al^{3+} E Zn^{2+}/Al^{3+} .

Amostras	CLC(J/g K)	LTC (kJ/g)	PTLC-mea (W/g)
PEBD	1347,7	50,7	1244
HDLS de Ni^{2+}/Al^{3+}			
PG-HNi 2,0%	1331,3	48,3	1223
PG-HHNi 4,0%	1297,0	47,0	1209
PG-HNiD 2,0%	1279,7	47,1	1258
PG-HNiD 4,0%	1255,0	46,8	1349
PG-HNiS 2,0%	1126,0	48,2	1078
PG-HNiS 4,0%	1162,3	45,1	1097
HDLS de Co^{2+}/Al^{3+}			
PG-HCo 2,0%	1312,7	47,2	1732
PG-HCo 4,0%	1343,7	46,6	1349
PG-HCoD 2,0%	1256,3	47,7	1207
PG-HCoD 4,0%	1160,7	46,0	1394
PG-HCoS 2,0%	1251,3	46,6	1395
PG-HCoS 4,0%	1249,3	47,9	1166
HDLS de Zn^{2+}/Al^{3+}			
PG-HZnNO ₃ com 2,0%	1312,7	47,9	1254
PG-HZnNO ₃ com 4,0%	1314,3	47,1	1254
PG-HZnDcom 2,0%	1259,3	48,1	1203
PG-HZnDcom 4,0%	1214,0	46,5	1162
PG-HZnScom 2,0%	1266,0	49,2	1195
PG-HZnScom 4,0 %	1235,3	47,4	1189

CLC: capacidade de liberação de calor; LTC: liberação de calor total; PTLC -mea: medida do pico de taxa de liberação de calor

5.0 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os HDLs hidrofílicos e hidrofóbicos de Ni/Al e Co/Al foram sintetizados com sucesso em fases puras por meio de um método simples, usando materiais de baixa custo e se mostraram promissores como cargas em nanocompósitos poliméricos, especialmente devido a característica de atribuir cor ao compósito final.

Os dados de DRX e FTIR são consistentes com a intercalação do íon carbonato no material produzido pela hidrólise da uréia, onde os ânions carbonato foram substituídos por ânions cloreto hidratados e subsequentemente substituídos por ânions orgânicos, dodecilsulfato, laurato, palmitato e estearato. Os materiais organofílicos caracterizados foram utilizados como carga em PEBD e foram obtidos nanocompósitos macroscopicamente homogêneos e coloridos. As cargas adicionadas ao PEBD com concentrações de 0,2, 0,5, 2 e 5% apresentaram, em geral, a manutenção do módulo de Young e resistência à tração, tendendo à redução com o aumento da carga. A maioria dos nanocompósitos apresentou alongamentos semelhantes, embora a adição da carga HNiUST se destacou, com um de alongamento de 300%, com pequeno desvio padrão, para 5 amostras testadas preparadas usando diferentes lotes.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos (MEV) indicaram que a maioria das amostras estava mal dispersa na matriz polimérica. O comportamento térmico analisado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicou que os compósitos contendo HDLs de Ni/Al, as temperaturas de fusão e cristalização foram praticamente inalteradas em relação ao PEBD enquanto aqueles contendo os HDLs Co/Al-PAL e Co/Al-STE, observou-se uma outra fase com temperatura de cristalização e de fusão superiores ao PEBD puro. Esta fase de alta temperatura foi atribuída ao efeito de nucleação de domínios cristalinos pela carga de HDL.

As entalpias de cristalização e fusão medidas das amostras de compósitos contendo HDL de Co/Al foram reduzidas com o aumento da porcentagem de carga, indicando uma redução dos índices de cristalinidade causada pela influência do HDL como carga. As propriedades reológicas indicaram a formação de uma rede permanente, reduzindo os módulos de

cisalhamento e dificultando a dispersão da carga produzindo aglomerados, especialmente para compósitos contendo os HDLs Ni/Al-LAU, Ni/Al-DDS, Co/Al-LAU, Ni/Co-PAL. Outras caracterizações (DRUV-Vis e MCC) demonstraram que o HDL adicionado como carga atribuíram também as propriedades de redução de inflamabilidade e cor ao compósito final.

Em outra etapa do estudo, compósitos de PEBD modificado contendo vários HDLs (Co/Al, Ni/Al e Zn/Al) organofílicos foram estudados em termos de suas características estruturais, decomposições térmicas, comportamentos de fusão/ cristalização e propriedades de inflamabilidade, a fim de avaliar como o HDL, quanto carga influencia na formação do compósito final.

Os dados de DRX para os HDLs organomodificados de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al mostraram planos de empilhamento basais e deslocamento dos picos de difração para menores ângulos (2θ), o que indicou a intercalação de ânions orgânicos. Estes resultados foram confirmados pelos espectros de FTIR devido à presença de bandas típicas de tensoativos aniônicos, além das bandas típicas dos HDLs. A adição dos HDLs de Ni/Al e Co/Al organofílicas na matriz de PEBD, em geral, não afetou a estabilidade térmica em comparação ao polímero puro, mas foi observada menor estabilidade térmica do composto contendo 4,0% da carga HZnS com.

Observou-se nos resultados de DSC, o compósito de PEBD contendo 2,0% do da carga HCoUD teve sua entalpia de fusão e cristalinidade diminuída em cerca de 45 J/g. A diminuição do índice de cristalinidade pode ser atribuído a uma boa interação entre a carga e a matriz polimérica, devido a formação de domínios cristalinos. Porém, não se observou a formação de eventos secundários de fusão e cristalização devido a adição dos HDLs de Ni/Al e Co/Al como observado nos compósitos anteriores, esse fato provavelmente pode estar relacionado a boa distribuição da carga na matriz polimérica, devido ao uso do compatibilizante anidrido maleico, o qual permite uma maior interação das cargas organofílicas com a matriz polimérica. A adição dos HDLs de Ni/Al, Co/Al e Zn/Al intercaladas com ânions orgânicos de dodecilsulfato e estearato na matriz de PEBD resultou em valores de redução de inflamabilidade como mostrado nos resultados de MCC.

Em geral, os resultados mostram que o desempenho dos nanocompósitos depende de vários fatores, incluindo a organo modificação dos hidróxidos duplos lamelares, e pode-se obter nanocompósitos coloridos a partir da combinação correta de metais M^{+2}/M^{+3} na composição do HDL a ser usado como carga, abrindo uma nova estratégia para produzir um compósito colorido, sem utilizar cargas que contenham sais de corante, os quais podem exudam à superfície, provocando danos aos usuários desses materiais.

6.0 CONCLUSÕES

Este trabalho buscou-se primeiramente investigar a funcionalização de materiais poliméricos por meio da organomodificação de hidróxidos duplos lamelares. Os HDLs são considerados materiais com várias características vantajosas, dentre elas, pode ser encontrado na natureza, diminui a inflamabilidade de polímeros, pode ser sintetizado com alta pureza, pode-se obter compostos lamelares com combinações e composições dos metais de preferência. Suas lamelas positivas são equilibradas com ânions em seu espaço interlamelar, os quais podem ser trocados com diferentes ânions de surfactantes. Devido a presença de ânions orgânicos no seu espaço interlamelar, os HDLs podem obter maiores graus de dispersão no processo de extrusão com a matriz polimérica. Os nanocompósitos podem possuir características adicionais tais como diminuição da propagação de chama, reforço, barreira de gases, entre outras, devido a seleção do ânion intercalado.

Esta tese também apresentou que o sucesso da intercalação de ânions orgânicos depende de vários elementos, tais como condições de síntese, o método de modificação do HDL, natureza do ânion intercalante e suas interações entre si. O tamanho das lamelas de HDL também foi outro fator que influenciou no sucesso da modificação orgânica dos HDLs, onde os ânions de cadeia longa foram mais bem intercalados em HDLs que apresentavam lamelas maiores.

Os hidróxidos duplos lamelares apresentaram boas propriedades térmicas. No entanto, quando usados como aditivos, diminuíram ou praticamente não alteraram as temperaturas máximas de decomposição dos nanocompósitos finais. As dispersões dos HDLs como aditivos na matriz de PEBD foram avaliadas por difração de raios X de alto ângulo, reologia e microscopia eletrônica de varredura. Foi possível observar que os compósitos contendo polímero modificado com anidrido maleico apresentaram melhores graus de dispersão dos HDLs. Por outro lado, os resultados para os compósitos usando o polímero não modificado, mostraram uma interação muito efetiva dos aditivos HDLs organomodificados com a matriz polimérica, formando até outra fase cristalina no material, devido a formação de um aglomerado de HDL-polímero. Esse aglomerado não permite e não facilita o processamento do material, mas foi de

grande importância para investigação a fundo das interações partícula-partícula do aditivo (HDL) e partícula-polímero, resultado esse inédito na literatura. A cor atribuída ao compósito foi verificada a partir de espectroscopia eletrônica de DRUV-Vis, mas visualmente, foi possível ver a boa dispersão do aditivo colorido, sem a exsudação do pigmento, com a apresentação de cores chamativas.

Assim, umaastuta modificação do HDL pode integrar novas funcionalidades ao polímero Os HDLs são considerados materiais potentes a serem investigados devido a sua versatilidade nas funcionalidades e, com certeza, possuem novas oportunidades para aplicações industriais.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sobre os hidróxidos duplos lamelares:

- avaliar características de HDLs com outros metais coloridos como Cu e Fe;
- intercalar ânions orgânicos que possam atribuir novas funcionalidades aos materiais;
- avaliar propriedades elétricas.

Sobre os nanocompósitos poliméricos contendo os HDLs:

- Avaliar o uso de outros polímeros, tais como polímeros condutores, também com o objetivo de inovar na funcionalidade do material formado;
- Avaliar propriedades elétricas destes compósitos.

8.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] SHU, Y., YIN, P., WANG, J., LIANG, B., WANG, H., GUO, L. Bioinspired Nacre-like Heparin/Layered Double Hydroxide Film with Superior Mechanical, Fire-Shielding, and UV-Blocking Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 53, 3820-3826, 2014.
- [2] MORALES, A.R., CRUZ, C.V.M., PERES, L. Nanocompósitos de PEAD/PEBDL - Avaliação 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.
- [3] KOJIMA, 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] SHUKRI, T.M., MOSNAĆEK, J., BASFAR, A.A., BAHATTAB, M.A., NOIREAUX, P., COURDREUSE, A. Flammability of Blends of Low-Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Crosslinked by Both Dicumyl Peroxide and Ionizing Radiation for Wire and Cable Applications. **Journal of Applied Polymer Science**, 109, 167–173, 2008.
- [7] CHERISSAFIS, K., BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochimica Acta**, 523, 1-24, 2011.
- [8] 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.
- [9] COSTA, F.R., ABDEL-GOAD, M. WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G. , Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization. **Polymer**, 46, 4447–4453, 2005.
- [10] BUDHYSUTANTO, W.N., CAINS, P.W., ROSMALEN, G.M., KRAMER, H.J.M. Stability of polytypes 3R2 Mg-Al Layered Double Hydroxides towards various anions. **Applied Clay Science**, 62–63, 27–31, 2012.
- [11] ZIMMERMANN, A., JAERGER, S., ZAWADZKI, S.F., WYPYCH, F. Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into high-

density polyethylene composites: first insights. **Journal of Polymer Research**, 20, 224-227, 2013.

[12] MARANGONI, R., RAMOS, L. P., WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly(vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface**, 330, 303-309, 2009.

[13] MARANGONI, R. *Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros*. DEP. DE QUÍMICA. 2009, UFPR.

[14] 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.

[15] CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, 21, 300-311, 1998.

[16] ARIZAGA, G.G.C., SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F. Layered hydroxide slats: synthesis, properties and potential applications. **Solid State Science**, 178, 1143-1162, 2007

[17] 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.

[18] 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.

[19] 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

[20] 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.

[21] 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.

[22] FORANO, C., HIBINO, T., LEROUX, F. TAVIOT-GUÉHO, C., *Handbook of Clay Science. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxide*. 2006.

- [23] CONSTANTINO, V.R.L., PINNAVAIA, T.J. Basic Properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, 34 (4), 883-892, 1995.
- [24] NAKAGAKI, S., MANTOVANI, K. M., MACHADO, G.S., CASTRO, K. A. D. DE F., WYPYCH, F. Recent Advances in Solid Catalysts Obtained by Metalloporphyrins Immobilization on Layered Anionic Exchangers: A Short Review and Some New Catalytic Results. **Molecules**, 21, 291, 2016.
- [25] HE, J., LI, M.W.B., KANG, Y., EVANS, D.G., DUAN, X. , *Preparation of Layered Double Hydroxides*. Struct Bond, 119, 89–119, 2006.
- [26] DE ROY, A., FORANO, C., BESSE, J.P. *Layered double hydroxide: presente and future* Ed by Vicente Rives, Nova Science Publishers, cap 1, 2006.
- [27] FORANO, C. *Clay Surfaces – Fundamentals and Applications*, ed. By F. Wypych and K.G. Satyanarayana, Academic Press, Amsterdam, cap. 14, 2004.
- [28] BADREDDINE, M., LEGROURI, A., BARROUG, A., DE ROY, A., BESSE, J.P. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. **Materials Letters** 38, 391-395, 1999.
- [29] KANED, K., JITSUKAWA, K., EBITANI, K., MIZUGAKI, T. MOTOKURA, K. Hydrotalcite-bound ruthenium as a multifunctional heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of α -alkylated nitriles and quinolines. **Research on Chemical Intermediates**, 34, 475-486, 2008.
- [30] MAIZENA, L., NAVROTSKY, A., DYAR, D. Enthalpy of formation of sulfate green rusts. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, 72, 1143-1153, 2008.
- [31] BRATERMAN, P.S., XU, Z.P., YARBERRY, F. *Handbook of Layered Materials* ed. By Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K. CRC Press, cap 8, 373, 2004.
- [32] PEGHER, S.B.C., CORMA, A., FORNES, V. Pillared layered materials: preparation and properties. **Química Nova**, 22, 693-709, 1999.
- [33] <https://www.dakotamatrix.com/products/6248/hydrotalcite-2h> acessado em 03 de Setembro de 2017.
- [34] <https://e-rocks.com/item/csw188109/pyroaurite-serpentine> acessado em 03 de Setembro de 2017.
- [35] <https://www.dakotamatrix.com/mineralpedia/7258/manasseite> acessado em 03 de Setembro de 2017.
- [36] KHAN, A.I., O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry** 11, 3191-3199, 2002.

- [37] BRAVO-SUÁREZ, J.J., PÁEZ-MOZO, E.A., AND OYAMA, S.T., Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Quimica Nova**, 2004. **27**: p. 601-614.
- [38] MEYN, M., BENEKE, K., AND LAGALY, G., Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. **Inorganic Chemistry**, 1990. **29**(26): p. 5201-5207.
- [39] YANG, P., YU, J., WANG, Z., LIU, Q., AND WU, T., Urea method for the synthesis of hydrotalcites. **React. Kinet. Catal. Lett.**, 2004. **83**(2): p. 275-282.
- [40] DUAN, X. AND EVANS, D.G., eds. *Layered Double Hydroxides*. Struct. Bond., ed. D.M.P. Mingos. Vol. 119. 2005, Springer-Verlag: Germany.
- [41] COSTANTINO, U., MARMOTTINI, F., NOCCHETTI, M., AND VIVANI, R., New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds – Characterisation and Properties of the Obtained Materials. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 1998. 1998(10): p. 1439-1446.
- [42] ADACHI-PAGANO, M., FORANO, C., AND BESSE, J.-P., Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. **J. Mater. Chem.**, 2003. 13(8): p. 1988-1993.
- [43] SHAW, W.H.R. AND BORDEAUX, J.J., The Decomposition of Urea in Aqueous Media. **J. Am. Chem. Soc.**, 1955. 77(18): p. 4729-4733.
- [44] OGAWA, M. AND KAIHO, H., Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles. **Langmuir**, 2002. 18(11): p. 4240-4242.
- [45] MIYATA, S., Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays Clay Miner.**, 1983. 31(4): p. 305-311.
- [46] MIYATA, S. AND KUMURA, T., Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. **Chem. Lett.**, 1973. 2(8): p. 843-848
- [47] MEYN, M., BENEKE, K., AND LAGALY, G., Anion-exchange reactions of hydroxy double salts. **Inorg. Chem.**, 1993. 32(7): p. 1209-1215.
- [48] IYI, N. AND SASAKI, T., Deintercalation of carbonate ions and anion exchange of an Al-rich MgAl-LDH (layered double hydroxide). **Applied Clay Science**, 2008. 42(1–2): p. 246-251.
- [49] OKAMOTO, K., SASAKI, T., FUJITA, T., AND IYI, N., Preparation of highly oriented organic-LDH hybrid films by combining the decarbonation, anion-exchange, and delamination processes. **J. Mater. Chem.**, 2006. 16(17): p. 1608-1616.
- [50] IYI, N. AND SASAKI, T., Decarbonation of MgAl-LDHs (layered double hydroxides) using acetate–buffer/NaCl mixed solution. **J. Colloid Interface Sci.**, 2008. 322(1): p. 237-245.

- [51] IYI, N. AND YAMADA, H., Efficient decarbonation of carbonate-type layered double hydroxide (CO₃²⁻-LDH) by ammonium salts in alcohol medium. **Applied Clay Science**, 2012. 65–66(0): p. 121-127.
- [52] DOWLING, N.E. *Mechanical behavior of materials*. New Jersey: Prentice Hall. 1993.
- [53] IUPAC, *Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials*. 2007: p. 1810.
- [54] <https://www.astm.org/Standard/standards-and-publications.html> acessado em 28 de Agosto de 2017.
- [55] PADILHA, A.F. *Materiais de Engenharia*. Hemus, Brasil. 2007.
- [56] XI-LIN WU, L.W., CHEN, C.L., XU, A.W. XIANG-KE WANG, X.K. Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal. **Journal of Materials Chemistry**, 21, 17353-17359, 2011.
- [57] BECKER, C.M., GABBARDO, A.D., WYPYCH, F., AMICO, S. C. Mechanical and flame-retardant properties of epoxy/Mg–Al LDH composites. **Composites: Part A**, 42, 196-202, 2011.
- [58] NICOTERA, I.K.A., COPPOLA, L., ENOTIADIS, A., PEDICINI, R., CARBONE, A., GOURNIS, D. Composite polymer electrolyte membranes based on Mg–Al layered double hydroxide (LDH) platelets for H₂/air-fed fuel cells. **Solid State Ionics**, 276, 40-46, 2015.
- [59] DIAO, Z. P., ZHANG, Y. X., HAO, X. D., WEN, Z.Q. Facile synthesis of CoAl-LDH/MnO₂ hierarchical nanocomposites for high-performance supercapacitors. **Ceramics International**, 40, 2115–2120, 2014.
- [60] LI, F.L.M., CHENG, J.P., YING, J., ZHANG, X.B. Enhanced performance of nickel–aluminum layered double hydroxide nanosheets/carbon nanotubes composite for supercapacitor and asymmetric capacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, 635, 225–232, 2015.
- [61] KUTLU, B., MEINL, J., LEUTERITZ, A., BRÜNIG, H., HEINRICH, G. Melt-spinning of LDH/HDPE nanocomposites. **Polymer**, 54, 5712-5718, 2013.
- [62] PAUL, D.R. AND ROBESON, L.M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, 2008. 49(15): p. 3187-3204.
- [63] BURAK, K. *Function Integrated Polymer Nanocomposites based on Modified Layered Double Hydroxides*. PHD Dissertation, Technische Universität Dresden, Alemanha, 2014.
- [64] OKAMOTO, K., IYI, N., AND SASAKI, T., Factors affecting the crystal size of the MgAl-LDH (layered double hydroxide) prepared by using ammonia-releasing reagents. **Applied Clay Science**, 2007. 37(1–2): p. 23-31.

- [65] LEROUX, F. AND BESSE, J.-P., Polymer Interleaved Layered Double Hydroxide: A New Emerging Class of Nanocomposites. **Chem. Mater.**, 2001. 13(10): p. 3507-3515.
- [66] HERRERO, M., MARTÍNEZ-GALLEGOS, S., LABAJOS, F.M., AND RIVES, V., Layered double hydroxide/polyethylene terephthalate nanocomposites. Influence of the intercalated LDH anion and the type of polymerization heating method. **J. Solid State Chem.**, 2011. 184(11): p. 2862-2869.
- [67] MOUJAHID, E.M., DUBOIS, M., BESSE, J.-P., AND LEROUX, F., Role of Atmospheric Oxygen for the Polymerization of Interleaved Aniline Sulfonic Acid in LDH. **Chem. Mater.**, 2002. 14(9): p. 3799-3807.
- [68] MOSTAFA MOUJAHID, E., BESSE, J.-P., AND LEROUX, F., Synthesis and characterization of a polystyrene sulfonate layered double hydroxide nanocomposite. In-situ polymerization vs. polymer incorporation. **J. Mater. Chem.**, 2002. 12(11): p. 3324-3330.
- [69] VIEILLE, L., TAVIOT-GUÉHO, C., BESSE, J.-P., AND LEROUX, F., Hydrocalumite and Its Polymer Derivatives. 2. Polymer Incorporation versus In Situ Polymerization of Styrene-4-sulfonate. **Chem. Mater.**, 2003. 15(23): p. 4369-4376.
- [70] ROLAND-SWANSON, C., BESSE, J.-P., AND LEROUX, F., Polymerization of Sulfopropyl Methacrylate, a Surface Active Monomer, within Layered Double Hydroxide. **Chem. Mater.**, 2004. 16(25): p. 5512-5517.
- [71] PENG, H., TJIU, W.C., SHEN, L., HUANG, S., HE, C., AND LIU, T., Preparation and mechanical properties of exfoliated CoAl layered double hydroxide (LDH)/polyamide 6 nanocomposites by in situ polymerization. **Compos. Sci. Technol.**, 2009. 69(7-8): p. 991-996.
- [72] GUO, S., ZHANG, C., PENG, H., WANG, W., AND LIU, T., Structural characterization, thermal and mechanical properties of polyurethane/CoAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via in situ polymerization. **Compos. Sci. Technol.**, 2011. 71(6): p. 791-796.
- [73] QIU, L., CHEN, W., AND QU, B., Exfoliation of layered double hydroxide in polystyrene by in-situ atom transfer radical polymerization using initiator-modified precursor. **Colloid. Polym. Sci.**, 2005. 283(11): p. 1241-1245.
- [74] CARJA, G., CHITANU, G.C., KAMESHIMA, Y., CHIRIAC, H., AND OKADA, K., LDH-maleic anhydride copolymers as new hybrid materials and their textural organisation. **Applied Clay Science**, 2008. 41(3-4): p. 107-112.
- [75] LEROUX, F., ARANDA, P., BESSE, J.-P., AND RUIZ-HITZKY, E., Intercalation of Poly(Ethylene Oxide) Derivatives into Layered Double Hydroxides. **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2003. 2003(6): p. 1242-1251.

- [76] YANG, Q.Z., SUN, D.J., ZHANG, C.G., WANG, X.J., AND ZHAO, W.A., Synthesis and Characterization of Polyoxyethylene Sulfate Intercalated Mg–Al–Nitrate Layered Double Hydroxide. **Langmuir**, 2003. 19(14): p. 5570-5574.
- [77] COSTA, F.R., LEUTERITZ, A., MEINL, J., WAGENKNECHT, U., AND HEINRICH, G., LDH as Nanofiller: Organic Modification and Dispersion in Polymers. **Macromolecular Symposia**, 2011. 301(1): p. 46-54.
- [78] DENNIS, H.R., HUNTER, D.L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J.L., CHO, J.W., AND PAUL, D.R., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polymer**, 2001. 42(23): p. 9513-9522.
- [79] FORNES, T.D., YOON, P.J., KESKKULA, H., AND PAUL, D.R., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. **Polymer**, 2001. 42(25): p. 09929-09940.
- [80] DU, L., QU, B., MENG, Y., AND ZHU, Q., Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation. **Compos. Sci. Technol.**, 2006. 66(7–8): p. 913-918.
- [81] HSUEH, H.-B. AND CHEN, C.-Y., Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites. **Polymer**, 2003. 44(18): p. 5275-5283.
- [82] CARLI, L. N. *et al.* Development and characterization of composites with ground elastomeric vulcanized scraps as filler. **Materials Science and Engineering**, v. 29, p. 383- 386, 2009.
- [83] MEYERS, M., CHAWLA, K. *Mechanical Behavior of Materials*. USA, Cambridge University Press 2009.
- [84] MAITI, P., NAM, P.H., OKAMOTO, M., HASEGAWA, N., AND USUKI, A., Influence of Crystallization on Intercalation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene/Clay Nanocomposites. **Macromolecules**, 2002. 35(6): p. 2042-2049.
- [85] LONKAR, S.P., MORLAT-THERIAS, S., CAPERAA, N., LEROUX, F., GARDETTE, J.L., AND SINGH, R.P., Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. **Polymer**, 2009. 50(6): p. 1505-1515.
- [86] COIAI, S., PASSAGLIA, E., HERMANN, A., AUGIER, S., PRATELLI, D., AND STRELLER, R.C., The influence of the compatibilizer on the morphology and thermal properties of polypropylene-layered double hydroxide composites. **Polym. Compos.**, 2010. 31(4): p. 744-754.
- [87] DAGNON, K.L., CHEN, H.H., INNOCENTINI-MEI, L.H., AND D'SOUZA, N.A., Poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)]/layered double hydroxide nanocomposites. **Polym. Int.**, 2009. 58(2): p. 133-141.

- [88] CUI, W., JIAO, Q., ZHAO, Y., LI, H., LIU, H., AND ZHOU, M., Preparation of poly(ethylene terephthalate)/layered double hydroxide nanocomposites by in-situ polymerization and their thermal property. **eXPRESS Polymer Letters**, 2012. 6(6): p. 485.
- [89] CHEN, W. AND QU, B., Structural Characteristics and Thermal Properties of PE-g-MA/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites Synthesized by Solution Intercalation. **Chem. Mater.**, 2003. 15(16): p. 3208-3213.
- [90] LONKAR, S.P., THERIAS, S., LEROUX, F., GARDETTE, J.-L., AND SINGH, R.P., Thermal, mechanical, and rheological characterization of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, 2012. 52(9): p. 2006-2014.
- [91] ZUBITUR, M., GÓMEZ, M.A., and Cortázar, M., Structural characterization and thermal decomposition of layered double hydroxide/poly(p-dioxanone) nanocomposites. **Polym. Degrad. Stab.**, 2009. 94(5): p. 804-809.
- [92] LIU, J., CHEN, G., YANG, J., AND DING, L., Improved thermal stability of poly(vinyl chloride) by nanoscale layered double hydroxide particles grafted with toluene-2,4-di-isocyanate. **Mater. Chem. Phys.**, 2009. 118(2-3): p. 405-409.
- [93] LIU, J., CHEN, G., AND YANG, J., Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxide nanocomposites with enhanced thermal stability. **Polymer**, 2008. 49(18): p. 3923-3927.
- [94] CHIANG, M.-F., CHU, M.-Z., AND WU, T.-M., Effect of layered double hydroxides on the thermal degradation behavior of biodegradable poly(l-lactide) nanocomposites. **Polym. Degrad. Stab.**, 2011. 96(1): p. 60-66.
- [95] CAMINO, G., MAFFEZZOLI, A., BRAGLIA, M., DE LAZZARO, M., AND ZAMMARANO, M., Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. **Polym. Degrad. Stab.**, 2001. 74(3): p. 457-464.
- [96] ZHAO, C.-X., LIU, Y., WANG, D.-Y., WANG, D.-L., AND WANG, Y.-Z., Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol). **Polym. Degrad. Stab.**, 2008. 93(7): p. 1323-1331.
- [97] NYAMBO, C., WANG, D., AND WILKIE, C.A., Will layered double hydroxides give nanocomposites with polar or non-polar polymers? **Polym. Adv. Technol.**, 2009. 20(3): p. 332-340.
- [98] MANZI-NSHUTI, C., SONGTIPYA, P., MANIAS, E., Jimenez-Gasco, M.d.M., Hossenlopp, J.M., and Wilkie, C.A., Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: Effects of the polymeric compatibilizer and of composition on the thermal and fire properties of PP/LDH nanocomposites. **Polym. Degrad. Stab.**, 2009. 94(11): p. 2042-2054.

- [99] NYAMBO, C., CHEN, D., SU, S., AND WILKIE, C.A., Does organic modification of layered double hydroxides improve the fire performance of PMMA? **Polym. Degrad. Stab.**, 2009. 94(8): p. 1298-1306.
- [100] SOLOMON, M.J., ALMUSALLAM, A.S., SEEFELDT, K.F., Somwangthanaroj, A., and Varadan, P., Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. **Macromolecules**, 2001. 34(6): p. 1864-1872.
- [101] KRISHNAMOORTI, R., VAIA, R.A., AND GIANNELIS, E.P., Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. **Chem. Mater.**, 1996. 8(8): p. 1728-1734.
- [102] KRISHNAMOORTI, R., Ren, J.X., and Silva, A.S., Shear response of layered silicate nanocomposites. **J. Chem. Phys.**, 2001. 114(11): p. 4968-4973.
- [103] REN, J., SILVA, A.S., AND KRISHNAMOORTI, R., Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene–Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, 2000. 33(10): p. 3739-3746.
- [104] KRISHNAMOORTI, R. AND GIANNELIS, E.P., Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, 1997. 30(14): p. 4097-4102.
- [105] COSTA, F.R., WAGENKNECHT, U., JEHNICHEN, D., GOAD, M.A., AND HEINRICH, G., Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. Part II. Rheological characterization. **Polymer**, 2006. 47(5): p. 1649-1660.
- [106] WANG, D. AND WILKIE, C.A., In-situ reactive blending to prepare polystyrene–clay and polypropylene–clay nanocomposites. **Polym. Degrad. Stab.**, 2003. 80(1): p. 171-182.
- [107] WAGENER, R. AND REISINGER, T.J.G., A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**, 2003. 44(24): p. 7513-7518.
- [108] da SILVA, M. L. N. Compósitos de poli(álcool vinílico) – PVA com hidroxissais lamelares, intercalados com corantes aniônicos azo. Curitiba, 2012. Dissertação de mestrado apresentada pelo programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - UFPR.
- [109] ZIMMERMANN, A. Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânions cloreto e corantes azo. Curitiba, 2014. Tese de doutorado apresentada pelo programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais - UFPR.
- [110] KUPFER, V. L. Compósitos de poli(álcool vinílico) – PVA contendo paligorsquita/corantes azo. Curitiba, 2014. Dissertação de mestrado apresentada pelo programa de Pós Graduação em Química - UFPR.

- [111] YACAMAN, M.J.; RENDON, L.; ARENAS, J. & PUCHE, M.C.J. Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. **Science**, 273, 223 (5272), 1996.
- [112] POLETTE, L., UGARTE, N., CHIANELLI, R. The New Archaeology and the Ancient Maya ("Scientific American" Library). **Scientific American Discovering Archeology**, 8, 46, 2000.
- [113] ARNOLD, D.E. BRANDEN, JR. WILLIAMS, P.R., FEINMAN, G.M., BROWN, J.P. The first direct evidence for the production of Maya blue: Rediscovery of a technology. **Antiquity**, 82, 151-164, 2007.
- [114] VAN OLPHEN, H. Maya blue: a clay-organic pigment?. **Science** 154, 645-646, 1966.
- [115] SANCHEZ DEL RIO, M., MARTINETTO, P., REYES-VALERIO, C., DORRYÉE, E., Suárez, M. Synthesis and acid resistance of maya blue pigment. **Archeometry** 48, 115-130, 2006.
- [116] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R: Reports** 28, 1-63, 2000.
- [117] BALAZES, A.C., EMRICK, T., RUSSELL, T. Nanoparticle polymer composites: where two small worlds meet. **Science** 314, 1107-10, 2006.
- [118] DARDER, M., RUIZ, A.I., ARANDA, P., VAN DAMME, H., RUIZ-HITZKY, E. Bio-Nanohybrids Based on Layered Inorganic Solids: Gelatin Nanocomposites. **Current Nanoscience**, 2, 231-241, 2006.
- [119] WANG, W. J., CHIN, W.K., WANG, W.J. Synthesis and structural characterizations of [chromophore]⁺-saponite/polyurethane nanocomposites. **Journal of Polymer Science B** 40, 1690-1703, 2002.
- [120] ATKINS, P.W., JONES, L. *Princípios De Química - Questionando A Vida Moderna E O Meio Ambiente* - 5ª Ed. – 2011.
- [121] PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução da 4ª edição norte americana. Cengage Learning, 2010.
- [122] ASSIS, O.B.G. A asa da borboleta e a nanotecnologia: cor estrutural. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 35, n. 2, 2301-1 – 2301-9, 2013.
- [123] ATKINS, P.W., SHRIVER, D. F. *Química Inorgânica* - 4ª Ed. Bookman 2008.
- [124] HARRIS, D.C., BERTOLUCCI, M.D. *Symmetry and Spectroscopy na Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Oxford University Press, 1989.
- [125] WASILKOSKI, C.M., *Caracterização do Polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise*

por impedância dielétrica, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia. 2002, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.

[126] 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.

[127] https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Glossario_de_termos_aplicados_a_polimeros.pdf- acessado em 20 de maio de 2017.

[128] GUJEL, A. A. *Obtenção e caracterização de artefatos elastomericos contendo aditivos provenientes de fontes renováveis*. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, 2012.

[129] ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. 2. ed. São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros, 2003.

[130] SILVA, I. B. **Desenvolvimento de Formulação de Compostos Elastoméricos**. São Leopoldo: SENAI-CETEP, Centro Tecnológico de Polímeros, 2005.

[131] COLUCCINI C, SPORER I, LEUTERITZ A, KUEHNERT I, WANG D-Y. Layered double hydroxide: a new promising nanomaterial in energy application. **Nanomaterials Energy**; 3, 177–191, 2014.

[132] SHANMUGANATHAN K, ELLISON C.J. *Layered double hydroxides: an emerging class of flame retardants, chapter 20, polymer green flame retardants*. Elsevier; 2014. p. 675–707.

[133] WILKIE, C. A., MORGAN, A.B., NELSON, G.L. *Fire and polymers VI: new advances in flame retardant chemistry and science*. ACS symposium series, vol. 1118, 2012.

[134] RUAN, X., HUANG, S., CHEN, H., QIAN, G., Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, 72, 96-103, 2013.

[135] LIU, J., SONG, J., XIAO, H., ZHANG, L., QIN, Y., LIU, D., HOU, W., DU, N. Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. **Powder Technology**, 253, 41-45, 2014.

[136] KAMEDA, T., SAITO, M., UMETSU, Y. Preparation and Characterization of Mg–Al Layered Double Hydroxides Intercalated with 2-Naphthalene Sulphonate and 2,6-Naphthalene Disulphonate. **Materials Transactions**, 47, 923-930, 2006.

[137] BRITTO, S., RADHA, A.V., RAVISHANKAR, N., KAMATH, V.P. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. **Solid State Ionics**, 9, 279-286, 2007.

- [138] TAKEI, T., MIURA, A., KUMADA, N. Soft-chemical synthesis and catalytic activity of Ni-Al and Co-Al layered double hydroxides (LDHs) intercalated with anions with different charge density. **Journal of Asian Ceramic Societies**, 2, 289-296, 2014.
- [139] GAO, Y., WANG, Q., WANG, J., HUANG, L., YAN, X., ZHANG, X., HE, Q., XING, Z., GUO, Z. Synthesis of highly efficient flame retardant high-density polyethylene nanocomposites with inorgano-Layered Double Hydroxide as nanofiller using solvent mixing method. **American Chemical Society**, 6, 594-5104, 2014.
- [140] HERMANS, J.J., KEUNE, K., LOON, A. von, CORKEY, R.W., IEDEMA, P.D. The molecular structure of three types of long-chain zinc(II) alkanoates for the study of oil paint degradation. **Polyhedron**, 81, 335–340, 2014.
- [141] COSTA, F.R., LEUTERITZ, A., WAGENKNECHT, AUF DER LANDWEHR, M., JEHNICHEN, D. HAEUSSLER, L., HEINRICH, G. Alkyl sulfonate modified LDH: Effect of alkyl chain length on intercalation behavior, particle morphology and thermal stability. **Applied Clay Science**, 44, 7-14, 2009.
- [142] CELIS, R., ADELINO, M. Á., GÁMIZ, B., HERMOSÍN, M. C., KOSKIN, W. C., CORNEJO, J. Nanohybrids of Mg/Al layered double hydroxide and long chain (C18) unsaturated fatty acid anions: Structure and sorptive properties. **Applied Clay Science**, 96, 81-90, 2014.
- [143] HERRERO, F.M.L.M., RIVES, V. Size control and optimisation of intercalated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, 42, 5010-5018, 2009.
- [144] KANEZAKI, E. Effect of atomic ratio Mg/Al layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature powder X-ray diffraction. **Materials Research Bulletin**, 33, 773–778, 1998.
- [145] KOPKA, H., BENEKE, K., LAGALY, G. Anionic Surfactants between Double Metal Hydroxide Layers. **Journal of Colloid and Interface Science**, 123, 427-436, 1988.
- [146] COSTA, F.R., WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G. LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. **Polymer Degradation and Stability** 92, 1813-1823, 2007.
- [147] IYI, N., TAMURA, K., YAMADA, H. One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates: Extended “homogeneous precipitation” method. **Journal of Colloid and Interface Science**, 340, 67-73, 2009.
- [148] MUKSING, N., MAGARAPHAN, R., COIAI, S., PASSAGLIA, E. Effect of surfactant alkyl chain length on the dispersion, and thermal and dynamic

mechanical properties of LDPE/organo-LDH composites. **Express Polymer Letters**, 5, 428–448, 2011.

[149] MILLS, S. J., CHRISTY, A.G., GE'NIN, J.M.R., KAMEDA, T., COLOMBO, F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, October 2012, Vol. 76(5), pp. 1289–1336.

[150] RICHARDSON, I.G. Zn- and Co-based layered double hydroxides: prediction of the parameter from the fraction of trivalent cations and vice versa. **Acta Crystallographica**, B69, 414–417. 2013.

[151] PUSHPARAJ, S. S. C., FORANO, C., PREVOT, V., LIPTON, A. S., REES, G.J., HANNA, J. V., NIELSEN, U.G. How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, 119, 27695–27707, 2015.

[152] HALL, D.S., LOCKWOOD, D. J., BOCK, C., MACDOUGALL, B.R. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and Properties. **Proceedings of the Royal Society**, 471, 1-65. 2014.

[153] HUNT, D., GARBARINO, G., RODRIGUEZ-VELAMZAN, J.A., FERRAR, V., JOBBAGY, M., SHERLIS, D. A. The magnetic structure of b-cobalt hydroxide and the effect of spin-orientation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 18, 30407—30414, 2016.

[154] RICHARDSON, I.G. The importance of proper crystal-chemical and geometrical reasoning demonstrated using layered single and double hydroxides. **Acta Crystallographica**, B69, 150–162, 2013.

[155] SHANNON, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studied of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**, A32, 751-757, 1976..

[156] DINTCHEVA, N.TZ., ALESSI, S., ARRIGO, R., PRZYBYTNIAK, G., SPADARO, G. Influence of the e-beam irradiation and photo-oxidation aging on the structure and properties of LDPE-OMMT nanocomposite films. **Radiation Physics and Chemistry**, 81, 432–436, 2012.

[157] TANG, Y., XIA, X., WANG, Y., XIE, C. Study on the mechanical properties of Cu/LDPE composite IUDs. **Contraception**, 83, 255–262, 2011.

[158] KUTLU, B., LEUTERITZ, A., BOLDT, R., JEHNICHEN, D., HEINRICH, G. Effects of LDH synthesis and modification on the exfoliation and introduction of a robust anion-exchange procedure. **Chemical Engineering Journal**, 243, 394–404, 2014.

[159] SOLTANI,Z., ZIAIE, F., GHAFARI, M., AFARIDEH, H., EHSANI, M. Mechanical and thermal properties and morphological studies of 10 MeV electron beam irradiated LDPE/hydroxyapatite nano-composite. **Radiation Physics and Chemistry**, 83, 79–85, 2013.

[160] SCARFATO, P., INCARNATO, L., MAIO, L.D., DITTRICH, B., SCHARTEL, B. Influence of a novel organo-silylated clay on the morphology, thermal and burning behavior of low density polyethylene composites. **Composites Part B**, 98, 444-452, 2016.

[161] WANG, D.Y., LEUTERITZ, A., KUTLU, B. LANDWEHR, M. auf der, JEHNICHEN, D., WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G. Preparation and investigation of the combustion behavior of polypropylene/organomodified MgAl-LDH micro-nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, 3497–3501, 2011.

[162] YANG, W., MA, L., SONG, L., HU, Y. Fabrication of thermoplastic polyester elastomer/layered zinc hydroxide nitrate nanocomposites with enhanced thermal, mechanical and combustion properties. **Materials Chemistry and Physics**, 141, 582-588, 2013.

[163] COSTA, F.R., WAGENKNECHT, U., JEHNICHEN, D., GOAD, M.A., HEINREICH, G. Nanocomposites based on polyethylene and Mg–Al layered double hydroxide. Part II. Rheological characterization. **Polymer**, 47, 1649–1660, 2006.

[164] COSTA, F. R., SAPHIANNIKOVA, M., WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G. Layered Double Hydroxide Based Polymer Nanocomposites. **Advanced Polymer Science**, 210, 101–168, 2008.

[165] ZAMAN, H. U., BEG, M. D. H. Influence of two novel compatibilizers on the properties of LDPE/organoclay nanocomposites. **Journal of Polymer Engineering**, 34, 1-9, 2014.

[166] LEE, Y., PORTER, R. S. Double-melting behavior of poly(ether ketone). **Macromolecules**, 20, 1336-134, 1987.

[167] LI, B., HE, J., EVANS, D.G. Experimental investigation of sheet flexibility of layered double hydroxides: One-pot morphosynthesis of inorganic intercalates. **Chemical Engineering Journal**, 144, 124-137, 2008.

[168] BABAKHANI, S., MOHD, Z.A.T.Z. H., AHMED, A.A.A. Synthesis and Characterization of Zn-Al Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposite Intercalated with Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). **Advanced Materials Research**, 1024, 52-55, 2014.

[169] 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.

[170] MORAWIEC, J., PAWLAK, A., SLOUF, M., GALESKI, A., PIORKOWSKA, E., KRASNIKOWA, N. Preparation and properties of compatibilized LDPE/organomodified montmorillonite nanocomposites. **European Polymer Journal**, 41, 1115–1122, 2005.

- [171] HOFMEISTER, W., VON PLATEN, H. Crystal Chemistry and atomic order structures in brucite-related double-layer. **Crystallography Reviews**, 3:1, 3-26, 1992.
- [172] SHAO, M., HAN, J., WEI, M., EVANS, D.G., DUA, X. The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, 168, 519–524, 2011.
- [173] LI, Y., TANG, L.P., ZHOU, W., WANG, X.R. Fabrication of intercalated p-aminobenzoic acid into Zn-Ti layered double hydroxide and its application as UV absorbent. **Chinese Chemical Letters**, 27, 1495–1499, 2016.
- [174] JAERGER, S. Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos e hidróxidos lamelares organofílicos e organofóbicos. Dissertação de mestrado, Programa de PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 2013, UFPR.
- [175] CHENG, J., PODUSKA, K.M.A. Strategy for Hydroxide Exclusion in Nanocrystalline Solid-State Metathesis Products. **Nanomaterials**, 3(3), 317-324, 2013.
- [176] WEN, W., WU, J., JIANG, Y., YU, S., BAI, J. CAO, M., CUI, J. Anatase TiO₂ ultrathin nanobelts derived from room-temperature synthesized titanates for fast and safe lithium storage. **Scientific Reports**, 5:11804, 1-10, 2015.
- [177] LEE, J. W.; CHOI, W. C.; KIM, JONG-DUK; Size-controlled layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate: effect of alcohol type on dodecyl sulfate template. **Crystal Engineering Communications**, 13, 2296, 2010.
- [178] LI, B., HE, J., EVANS, D.G. Experimental investigation of sheet flexibility of layered double hydroxides: One-pot morphosynthesis of inorganic intercalates. **Chemical Engineering Journal**, 144, 124–137, 2008.

ANEXO 1



Folha de Dados

Revisão 5 (Maio/10)

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 ³	0,915

Propriedades Típicas:

Propriedades de Referência de Placa^a

	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 ^b	D 1693	h/F50	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:

- Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefinicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
- As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, 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.
- Em algumas aplicações, a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
- Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
- 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 CAS: 009002-88-4.
- Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
- A Braskem não recomenda 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.
- As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham 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 da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
- As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
- Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

ANEXO 2



ExxonMobil™ LDPE LD 600BA

Low Density Polyethylene Resin

Product Description

LD 600BA is a high flow LDPE grade, characterized by high stiffness and good toughness. It's easy processable.

General

Availability ¹	• Africa & Middle East	• Europe	
Additive	• Antiblock: No	• Slip: No	• Thermal Stabilizer: No
Applications	• Caps • Closures • Compounding • Food Packaging Containers	• Houseware Articles • Injection Molding • Masterbatch Base Resin • Technical Parts	• Toys • Viscosity Modifier
Revision Date	• 01/01/2017		

Resin Properties	Typical Value	Unit	Test Based On
Density	0.924	g/cm ³	ExxonMobil Method
Melt Index (190°C/2.16 kg)	21	g/10 min	ASTM D1238
Peak Melting Temperature	230	°F	ExxonMobil Method

Thermal	Typical Value	Unit	Test Based On
Vicat Softening Temperature	194	°F	ISO 306

Molded Properties	Typical Value	Unit	Test Based On
Tensile Modulus	24000	psi	ISO 527-2/1A/1
Tensile Stress (100% Strain)	1360	psi	ISO 527-2/1A/50
Tensile Strain at Break	> 100	%	ISO 527-2/1A/50
Shore Hardness (Shore D)	46		ISO 868

Legal Statement

Contact your ExxonMobil Chemical Customer Service Representative for potential food contact application compliance (e.g. FDA, EU, HPFB).

This product is not intended for use in medical applications and should not be used in any such applications.

Processing Statement

The molded properties have been measured on 4 mm (157.5 mil) thick injection molded specimen, based on ISO 1872-2

Notes

¹ Product may not be available in one or more countries in the identified Availability regions. Please contact your Sales Representative for complete Country Availability.

For additional technical, sales and order assistance: www.exxonmobilchemical.com/ContactUs

Worldwide and the Americas
ExxonMobil Chemical Company
13501 Katy Freeway
Houston, TX 77079-1398
USA

Asia Pacific
ExxonMobil Chemical Asia Pacific
1 HarbourFront Place
#06-00 HarbourFront Tower One
Singapore 098633

Europe, Middle East and Africa
ExxonMobil Chemical Europe
Hemeslaan 2
1831 Machelen, Belgium

exxonmobilchemical.com

APÊNDICE 1

INFORMAÇÕES ACADÊMICAS

2º Semestre de 2013

Código	Disciplina	Créditos	Conceito
CQ 736E	Tópicos Especiais em Química II - Técnicas e Fundamentos em Caracterização de Polímeros	04	A

Responsáveis pelas disciplinas: CQ 736E: Prof^o Dr. Ronilson Vasconcelos

1º Semestre de 2014

Código	Disciplina	Créditos	Conceito
CQ 830	Métodos Espectroscópicos I	04	B
CQ 825	Métodos Espectroquímicos de Análise	04	C
CQ 832	Química Inorgânica Avançada	04	B

Responsáveis pelas disciplinas: CQ 830: Prof. Dr. Fábio Nunes

Prof. Dr João Batista

CQ 825: Prof. Dr. Gilberto Abate

Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Junior

CQ 832: Prof. Dr. Herbert Winnischofer

Prof. Dr. Flávio Matsumoto

2º Semestre de 2014

Código	Disciplina	Créditos	Conceito
CQ 794	Seminários C	01	A

Responsáveis pelas disciplinas: CQ 794: Bruno José Gonçalves da Silva e Leandro

Piovan

1º Semestre de 2016

Código	Disciplina	Créditos	Conceito
CQ.7040	Seminários D2	01	B

Responsáveis pelas disciplinas: CQ 7040: Ronny Ribeiro

APÊNDICE 2

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ARTIGOS.

1 – 10 a 14 de Agosto de 2014 – BMIC – Araxá, Minas Gerais, Brasil. Apresentação de poster no Congresso Internacional XVII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. NANOCOMPOSITES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE CONTAINING GREEN ORGANOPHILIC Ni²⁺/Al³⁺ LAYERED DOUBLES HYDROXIDES. Silvia Jaeger e Fernando Wypych

2 - 28 de setembro a 02 de outubro de 2014 – SBPMat – João Pessoa, Paraíba, Brasil. Apresentação de pôster no Congresso XIII Meeting of Internacional Brazilian Materials Research Society. BLUE ORGANOPHILIC Cu²⁺/Al³⁺ LAYERED DOUBLE HYDROXIDES USED AS FILLERS IN LOW DENSITY POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES. Silvia Jaeger e Fernando Wypych.

3 - 28 a 31 de Agosto de 2016 – BCCM-3- Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. Trabalho completo apresentado oralmente no Brazilian Conference on Composite Materials. LOW DENSITY POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES CONTAINING ORGANOPHILIC GREEN COLORED Ni²⁺/Al³⁺ LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. Silvia Jaeger, Fernando Wypych.

4 – 25 a 29 de Setembro de 2016 – SBPMat – Campinas, São Paulo, Brasil. Trabalho Apresentação de pôster apresentado no Congresso XIII Meeting of Internacional Brazilian Materials Research Society. RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LOW DENSITY POLYETHYLENE NANOCOMPOSITES CONTAINING ORGANOPHILIC GREEN COLORED Ni²⁺/Al³⁺ LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. Silvia Jaeger, Fernando Wypych.

5 – **Publicação:** ZIMMERMANN, A.; JAERGER, S.; ZAWADZKI, S. F.; WYPYCH, F. Nanocompósitos poliméricos de polietileno de alta densidade contendo hidróxidos duplos lamelares intercalados com anions derivados de corantes azo. **Polímeros**, 24, 332-343, 2014.

6 – **Publicação:** JAERGER, S.; ZIMMERMANN, A.; ZAWADSKI, S. F.; AMICO, S. C.; WYPYCH, F. Zinc layered hydroxide salts: intercalation and incorporation into low-density polyethylene. **Polímeros**, 24, 683-688, 2014.

7 – **Publicação:** KUPFER, V.; WYPYCH, F.; JAERGER, S. Nanocompósitos de poli(álcool vinílico) contendo materiais híbridos mimetizando o pigmento Azul Maya. **Polímeros**, 25, 77-88, 2015.

8 – **Publicação:** JAERGER, S.; DOS SANTOS, A.; FERNANDES, A. N.; ALMEIDA, C. A. P. Removal of p-Nitrophenol from Aqueous Solution Using Brazilian

Peat: Kinetic and Thermodynamic Studies. **Water, Air and Soil Pollution**, 226, 226-236, 2015.

9 – **Publicação**: JAERGER, S.; ZAWADSKI, S. F.; WYPYCH, F.; LEUTERITZ, A. New Alternative to Produce Colored Polymer Nanocomposites: Organophilic Ni/Al and Co/Al Layered Double Hydroxide as Fillers into Low-Density Polyethylene. **Journal of the Brazilian Chemical**, aceito em 2017.

10 – **Publicação**: JAERGER, S., FREITAS, R. A., LEUTERITZ, A., WYPYCH, F. Rheological properties of low-density polyethylene nanocomposites filled with hydrophobic Co(Ni)/Al layered double hydroxides. Artigo submetido para a revista **Polímeros**, 2017.

11 – **Publicação**: JAERGER, S., WYPYCH, F. Thermal behavior of polyethylene composites filled with hydrophilic/hydrophobic layered double hydroxides. Artigo submetido para a revista **Polímeros**, 2017.

APÊNDICE 3

1.0 COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO HIDROXISSAL DE Zn/TiO₂ E HDL DE Cu/Al

Os resultados apresentados a seguir mostram caracterizações de compostos lamelares contendo Zn e Ti e sua aplicação como carga em matriz polimérica de PEBD, com o objetivo de utilizar esse composto como estabilizante foto-oxidativo do polímero. Também foi investigado o uso de HDL de Co/Al intercalado com ânion dodecilsulfato como carga em matriz polimérica de PEBD, com o objetivo de obter um compósito colorido. Na verdade, trata-se de um item que aborda alguns resultados de compostos lamelares contendo outros metais, os quais se mostram bastantes interessantes para serem utilizados como cargas em matrizes poliméricas.

1.1 Metodologias de sínteses dos compostos lamelares e preparação dos compósitos poliméricos

1.1.1 Sínteses dos compostos lamelares

O hidroxissal de Zn/TiO₂ foi preparado pelo método da síntese da uréia, o qual consistiu em uma mistura de 200 mL da solução dos sais contendo 80 mmol de cloreto de zinco, 20 mmol de cloreto de titânio e 80 mmol de ureia. Essa solução foi colocada em um balão de fundo redondo sob refluxo por 24 h a 100 °C. O sólido branco formado foi separado por filtração, lavado diversas vezes e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h.

Este hidroxissal depois de seco foi submetido a uma reação de troca iônica, onde seus contra-íons foram trocadas pelo ânion dodecilsulfato. Para isso, prepararam-se 300 mL de uma solução contendo 70 mmol de dodecilsulfato, à qual foi adicionada 3,0 g do hidroxissal. Essa reação permaneceu sob agitação magnética constante por 24 h. O sólido final foi separado por filtração, lavado e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 24h.

O método de síntese para obtenção do hidróxido duplo lamelar de Cu/Al intercalado dodecilsulfato foi o de co-precipitação. Para isso, foram preparadas

200 mL de duas soluções. Uma delas contendo 60 mmol e 20 mmol dos sais de Ni e Al, respectivamente, e outra contendo 0,1 mol/L de NaOH. As duas soluções foram gotejadas simultaneamente sobre outra solução que estava contida em um reator contendo o ânion dodecilsulfato (200 mL de solução com 80 mmol de dodecilsulfato), até atingir o pH igual a 9. Esta dispersão foi mantida sob agitação magnética constante a temperatura de 60 °C, por um período de 72 h. O sólido de cor azul foi separado por centrifugação, lavado diversas vezes e seco em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h. Esse sólido foi nomeado HCuAIDT3.

1.1.2 Preparação dos compósitos poliméricos

A preparação dos compósitos poliméricos modificados com anidrido maleico contendo o hidroxissal de Zn/TiO₂ ocorreu em duas etapas. Primeiro os hidroxissais foram misturados ao polímero LDPE-g-MAH (polietileno de baixa densidade aditivado com anidrido maleico), sendo a mistura aquecida em uma extrusora com capacidade para 12 g (Instituto de Leibniz – Alemanha) de polímero na proporção 1:3 de hidroxissal:LDPE-g-MAH. Essa mistura foi aquecida e extrudada à 180 C, à 100 rpm e em um tempo de 6 minutos. Os cordões extrudados, depois de frios, foram armazenados em pacotes plásticos e em seguida peletizados com auxílio de um alicate de corte, para então serem adicionado ao PEBD (Exxonmobil), livre de aditivos.

Na segunda etapa da preparação dos compósitos, os pellets (mistura de hidroxissal e LDPE-g-MAH na proporção 1:3) foram adicionados ao polímero PEBD Exxonmobil (livre de aditivos) contendo 1,0 % do hidroxissal intercalado com carbonato e com dodecilsulfato.

Para os compósitos contendo o HDL HCuAIDT3, a matriz polimérica utilizada foi o polietileno de baixa densidade (PEBD - Braskem). As amostras de compósitos foram preparadas pelo aquecimento do PEBD contendo 0,2; 0,5; 2,0; 5,0 e 7,0 % de HDL como carga, em uma micro-rosca extrusora a 160 bar, 130 °C e 5 minutos (Figura 20). Depois de aquecidos, os materiais foram injetados à 320 bar, para formação dos corpos de prova à 40 °C, em um tempo de injeção de 5 segundos (Figura 21). Os corpos de prova possuíam as dimensões de acordo com a norma ASTM D 638-10 (Figura 22C).

1.2 Resultados e discussões das caracterizações dos compostos lamelares e compósitos poliméricos

1.2.1 Resultados de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise térmica do hidroxissal /óxido.

A Figura 75 apresenta os resultados de difração de raios X para o composto lamelar de Zn, na presença de anatase e após reação de troca iônica carbonato/ dodecilsulfato, no composto lamelar.

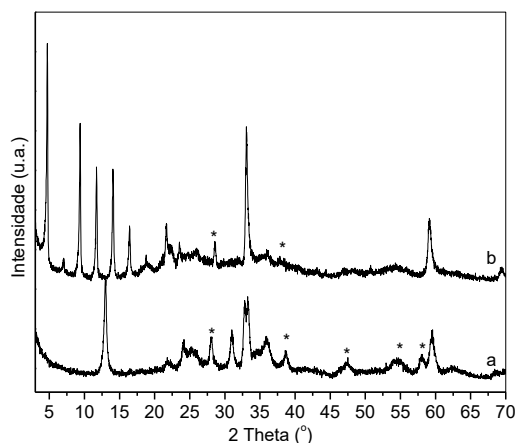


FIGURA 75: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS: HIDROXISSAL DE Zn NA PRESENÇA DE ANATASE (a) E HIDROXISSAL DE Zn INTERCALADO COM O ÍON DODECILSULFATO (b). * PICOS CARACTERÍSTICOS DA ANATASE.

Os resultados mostram que o produto formado é um composto lamelar devido a existência de picos de difração característicos. Esse composto lamelar tem sido denominado erroneamente por muitos pesquisadores como HDL, como visto no trabalho de Shao e colaboradores e Li e colaboradores [172,173], pois eles não apresentam picos de difração para compostos lamelares do tipo HDL e sim de um HSL.

A formação de um hidroxissal ocorre quando há 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 aloca os cátions. O resultado desta modificação é um hidroxissal lamelar (HSL), com composição genérica igual a $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$; sendo M^{2+} o cátion

metálico (no caso deste trabalho, Zn^{2+}) e A o ânion de carga n-, denominado de contra-íon [174].

O hidroxissal formado (Figura 75 a) possui picos de difração caraterísticos do hidroxicarbonato de zinco ou hidrozincita ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) (Figura 76 A). A hidrozincita ocorre na presença de anatase, um polimorfo de TiO_2 (Figura 76 B). Quando o ânion orgânico foi intercalado no composto lamelar, a Figura 75 b mostra que os picos referentes ao empilhamento basal foram deslocados para menores ângulos (em 2θ), o que é um índice que comprova a intercalação do ânion.

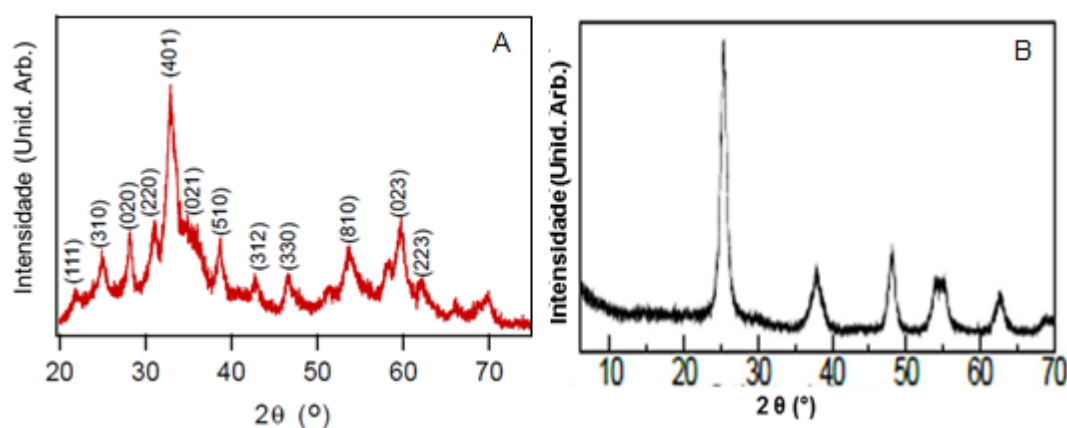


FIGURA 76: PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA O MINERAL HIDROZINCITA (HIDROXICARBONATO DE ZINCO) (A) [175] E ANATASE (B) [176]

Os espectros de FTIR do HSL de zinco na presença de anatase, antes e após troca iônica com íons DDS, estão representados na Figura 77. Os espectros apresentam uma banda intensa na região de 3314 cm^{-1} a qual pode ser atribuída às vibrações dos grupamentos hidroxilas que mantem múltiplas ligações de hidrogênio com moléculas de água. Bandas na região de 1497 , 1385 e 734 cm^{-1} podem ser atribuídas aos diferentes modos vibracionais, das ligações C-O do grupo carbonato. 1497 cm^{-1} referente ao estiramento antissimétrico (modo ν_3) em 734 cm^{-1} referente a deformação axial (modos ν_2 e ν_4) [174]. O composto lamelar contendo o ânion dodecilsulfato mostrado na Figura 77b apresenta bandas referentes a deformação axial da ligação C-H dos grupos CH_2 da cadeia orgânica em 2923 e 2854 cm^{-1} . O espectro também apresenta um banda de pequena intensidade na região de 1204 cm^{-1} que pode ser caracterizadas pelos modos vibracionais da ligação S-O do grupo sulfato.

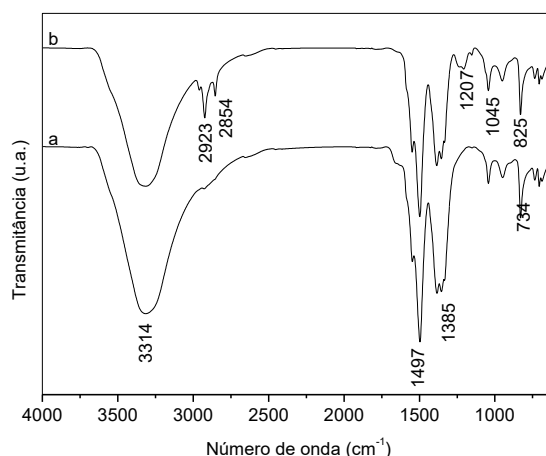


FIGURA 77: ESPECTRO DE FTIR PARA AS AMOSTRAS: HIDROXISSLAL DE Zn INTERCALADO COM CARBONATO (a) E INTERCALADO COM DODECILSULFATO (b). A AMOSTRA ESTÁ NA PRESENÇA DE TEOR DESCONHECIDO DE ANATASE.

O perfil de decomposição térmica do hidroxissal de Zn/TiO₂ (Figura 78 a) apresenta apenas um evento de perda de massa, relacionado a desidratação, desidroxilação da estrutura lamelar e também a formação de ZnO.

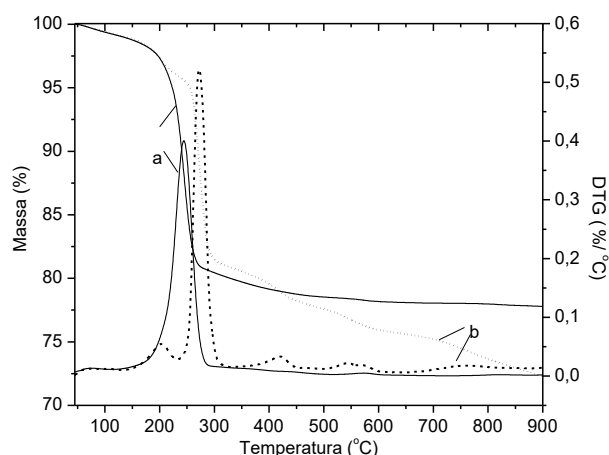


FIGURA 78: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) PARA AS AMOSTRAS: HIDROXISSLAL DE Zn INTERCALADO COM CARBONATO (a) E INTERCALADO COM DODECILSULFATO (b). A AMOSTRA ESTÁ NA PRESENÇA DE TEOR DESCONHECIDO DE ANATASE.

Na decomposição térmica do hidroxissal contendo o ânion dodecilsulfato (Figura 78 b) observa-se eventos de perda de massa mais complexos. A primeira perda de massa, observada na região em até aproximadamente 250 °C ocorreu a perda de moléculas de água. Entre 250 °C e aproximadamente 600 °C a perda de massa foi relativa à queima da matéria orgânica, o que correspondeu aos três eventos da curva de DTG. Entre 700 e 900 °C ocorreu a formação dos óxidos relativos ao último evento da curva de DTG. Não foi possível realizar um comparativo entre os resíduos calculados e teóricos, pois a composição química

do hidroxissal de Zn contendo a anatase, ainda é indefinida. Seriam necessárias análises mais detalhadas para determinar a composição química desse material.

1.2.2 Caracterização dos compósitos com difração de raios X de alto ângulo (WAXS), análise térmica e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Todos os difratogramas da Figura 79 mostram picos de difração na região de 20 a 25 (em 2θ), atribuídos aos planos cristalográficos (110) e (200) do polietileno.

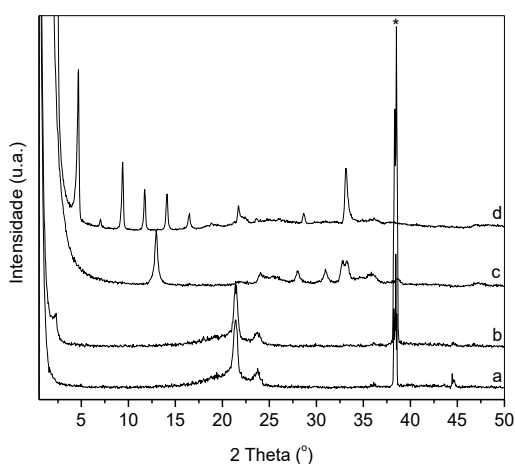


FIGURA 79: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADO COM ANIDRIDO MALEICO (a) E APÓS ADIÇÃO DE 1,0 % DO HIDROXISSAL DE Zn CONTENDO ANATASE ANTES (b) E APÓS INTERCALAÇÃO COM DDS (c) ESSL PURO, INTERCALADO COM DDS (d). * = AI DO PORTA AMOSTRAS.

O difratograma de raios X para o compósito de PEBD modificados contendo o hidroxissal de Zn intercalado com o ânion carbonato (Figura 79a), na presença de anatase, não apresentou nenhum pico de difração em relação aos planos de empilhamento das lamelas devido a sua baixa concentração (apenas 1,0 %). Acredita-se entretanto que, por se tratar de um composto hidrofílico, o qual não possui boa interação com o polímero, tenha preservado a sua estrutura, na matriz polimérica.

Por outro lado, o difratograma para o compósito contendo o hidroxissal intercalado com o ânion dodecilsulfato, é possível verificar presença de um pico de reflexão na região de $2,3^\circ$ (2θ), o qual está relacionado com picos de reflexão atribuídos ao empilhamento basal do hidroxissal (Figura 79 c). Como os demais

picos não são observados, pode-se afirmar que ocorreu a delaminação do composto lamelar na matriz polimérica.

Os perfis de decomposição térmica dos compósitos de polietileno modificado contendo os hidroxissais de Zn hidrofílicos e hidrofóbicos, na presença de anatase (Figura 80), apresentam apenas um evento principal de perda de massa que ocorre entre as temperaturas de 420 e 520 °C (pico de DTG), atribuído a desidroxilação, degradação térmica da espécie orgânica intercaladas e a volatilização dos hidroxissais e decomposição e volatilização dos resíduos das cadeias do polietileno.

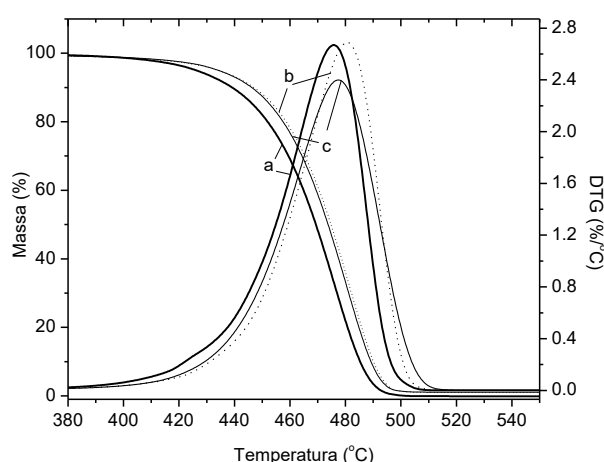


FIGURA 80: MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DO PEBD (a) E COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 1,0 % DO HIDROXISSAL DE Zn CONTENDO ANATASE, ANTES (b) E APÓS TROCA PELO ÍON DDS (c).

TABELA 30: PARÂMETROS TÉRMICOS DOS COMPÓSITOS DE PEBD MODIFICADOS CONTENDO HIDROXISSAIS DE Zn E Ti

Amostra		Fusão		Cristalização	
		T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
PEBD		98,3	-155,6	109,9	156,2
Compósitos contendo 1,0 % dos HSL intercalados com:	Carbonato	99,1	-147,8	109,8	148,2
	Dodecilsulfato	99,3	-149,4	110,0	149,4

É possível observar que os compósitos contendo os compostos lamelares de Zn/TiO₂ apresentaram maior estabilidade térmica que o polímero puro. Os resultados das medidas das curvas de DSC (Figura 81, Tabela 30), mostram que o hidroxissal adicionado ao polímero não alterou os valores de temperatura de fusão e cristalização. No entanto, a adição dos hidroxissais hidrofílico e hidrofóbico reduziram em torno de 8 J/g as entalpia de fusão e cristalização comparado ao polímero puro. Estudos mostram que abaixamento do valor da

entalpia de cristalização uma boa interação da carga com o polímero, dificultando a formação de domínios cristalinos no polímero.

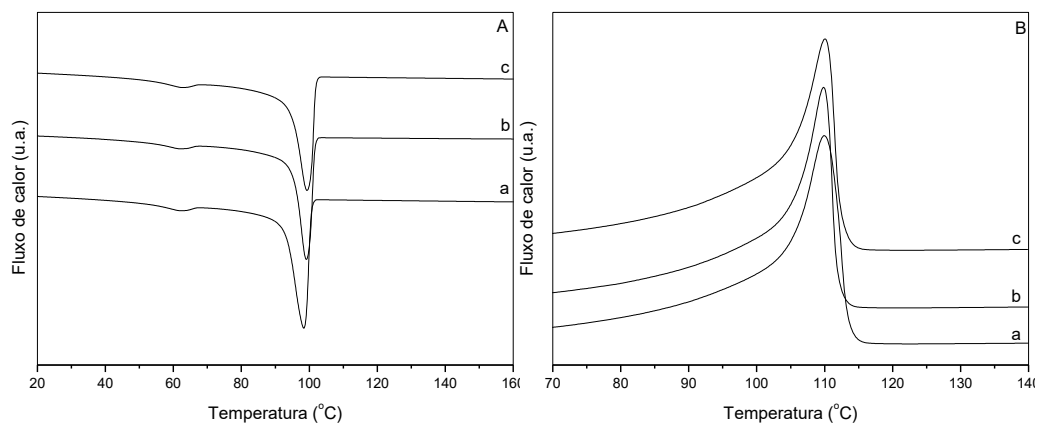


FIGURA 81: CURVAS DE DSC: A - CURVA DE FUSÃO E B -CURVA DE CRISTALIZAÇÃO PARA PEBD PURO (a), COMPOSITO DE PEBD CONTENDO HIDROXISSAL DE Zn NA PRESENÇA DE ANATASE, ANTES (b) E APÓS TROCA IÔNICA COM DDS (c). OS COMPOSITOS CONTINHAM 1,0 % DE CARGA.

1.2.3 Resultados de difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho do HDL HCuAIDT3.

O difratograma para o HDL de Cu e Al (HCuAIDT3) intercalado com o ânion orgânico DDS (Figura 82) mostra que o composto apresenta estrutura lamelar, devido a presença de picos de difração referentes aos planos de reflexão basal na direção do empilhamento das lamelas (00l), além do pico indexados como 110.

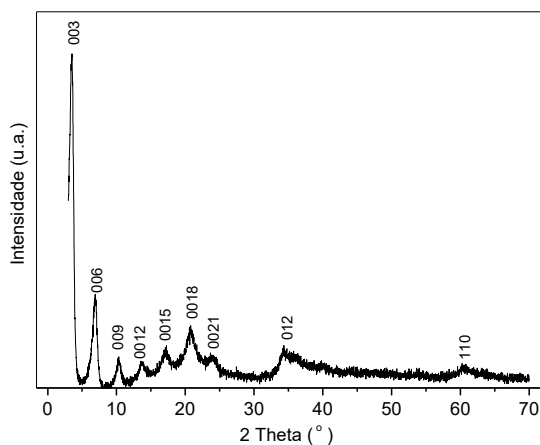


FIGURA 82: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO COMPOSTO HCuAIDT3.

Da mesma forma, pode-se afirmar que os produtos formados apresentaram uma boa cristalinidade, devido a presença de picos estreitos e uma boa sequência de picos basais indicando a presença de um empilhamento ordenado. O HDL intercalado com o ânion DDS permaneceu com a estrutura do HDL com polítipo 3R, devido a presença do pico de reflexão do plano cristalográfico (012) [177]. A distância basal obtida para o composto foi corrigida de acordo com os cálculos apresentados no trabalho de Hermans e colaboradores [140]. O valor obtido foi de 26,63 Å e esse resultado está de acordo com a intercalação do ânion dodecilsulfato [178].

O espectro na região do infravermelho para a amostra de HDL de Cu/Al intercalado com o ânion DDS (Figura 83) apresentou bandas características nas regiões de 3500, 1635 e em 428 cm^{-1} comprovando a formação do composto lamelar.

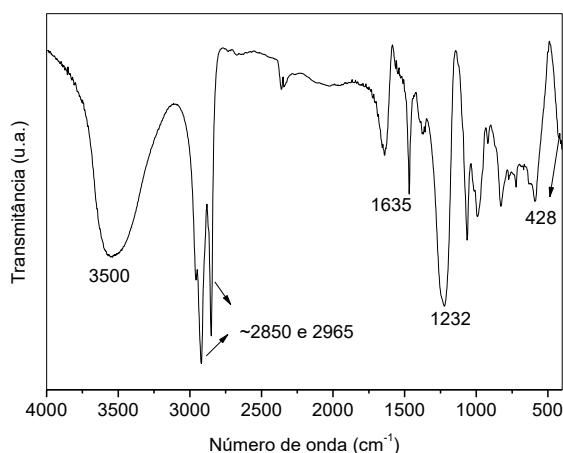


FIGURA 83: ESPECTRO DE FTIR DO COMPOSTO HCuAIDT3.

A primeira banda (em 3500 cm^{-1}) geralmente é atribuída a vibrações da ligação O-H de grupamento hidroxila provenientes da matriz lamelar. A banda na região de 1635 cm^{-1} é referente a deformação angular da molécula de água interlamelar ou fisissorvida. Bandas na região de 428 cm^{-1} podem estar atribuídas aos diferentes modos vibracionais das ligações O-M-O, M-O-M e M-OH da lamela. A intercalação do ânion DDS pode ser comprovada pela presença de bandas em 2850 e 2965 cm^{-1} , referentes à deformação axial das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 e em 1469 e 1382 cm^{-1} vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica da ligação C-H da metila proveniente da cadeia orgânica.

Em 1232, 1064, 985 e 830 cm^{-1} encontraram-se bandas característica dos modos vibracionais da ligação S-O do grupo sulfato [177].

1.2.4 Avaliação das propriedades mecânicas e caracterização dos compósitos com difração de raios X e espectros de DRUV-Vis dos compósitos contendo o HDL HCuAIDT3 como carga.

Os resultados para o Módulo de Young do PEBD e dos compósitos com adição do HDL de Cu e Al intercalado com DDS são mostrados na Figura 84 e Tabela 31. Como observado, a adição do sal NaDDS aumenta ligeiramente os valores para o módulo comparado ao polímero puro e de maneira geral, diminui com a adição do HDL HCuAIDU3 como carga

Esses resultados podem ser explicados no processamento dos compósitos, essas partículas muito pequenas organofílicas não foram bem dispersas e conseqüentemente não apresentaram afinidade com a matriz o que resultou em valores muito próximos ao do polímero puro.

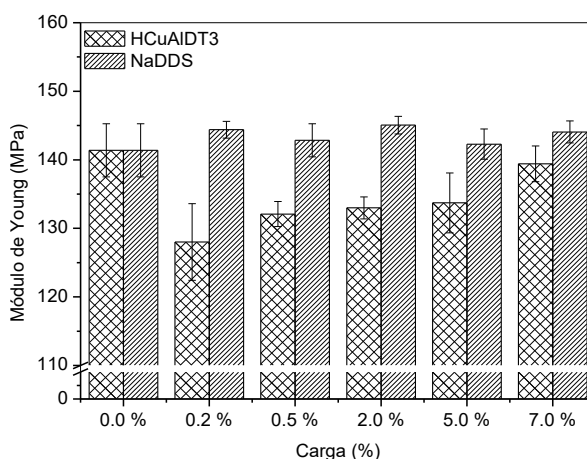


FIGURA 84: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NaDDS E HCuAIDT3 COMO CARGAS.

A Figura 85 e Tabela 32 mostraram que os resultados para a Tensão Máxima dos compósitos com adição do HDL de Cu e Al intercalado com DDS praticamente manteve a propriedade em relação ao polímero puro. Devido ao aumento da aglomeração da carga na matriz polimérica, o que não permite uma boa interação da matriz com carga, acarreta em valores menores para resistência do compósito, assim como para os resultados de Módulo de Young. Por outro

lado, a adição do sal do surfactante (NaDDS) resultou em valores superiores ao polímero puro, isso ocorreu porque essa carga possui bastante afinidade com a matriz, e permite que as cadeias poliméricas tenham mais mobilidade, aumentando a resistência do produto final. O alongamento dos compósitos contendo HCuAIDT3, o sal do surfactante e do próprio polímero são mostrados na Figura 86 e Tabela 33.

TABELA 31: MÓDULOS DE YOUNG DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NaDDS E HCuAIDT3 COMO CARGAS

Carga	Módulo de Young (MPa)	
	HCuAIDU3	NaDDS
0,0 %	141,39±3,88	141,39±3,88
0,2 %	128,02±5,60	144,39±1,23
0,5 %	132,09±1,83	142,84±2,41
2,0 %	132,99±1,61	145,07±1,28
5,0 %	133,72±4,36	142,29±2,21
7,0 %	139,42±2,60	144,07±1,60

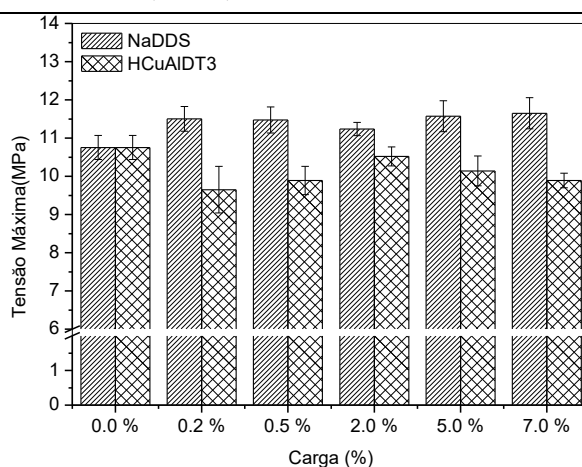


FIGURA 85: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NaDDS E HCuAIDT3 COMO CARGAS.

TABELA 32 TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NaDDS E HCuAIDT3 COMO CARGAS.

Carga	Tensão Máxima (MPa)	
	HCuAIDT3	NaDDS
0,0 %	10,75±0,32	10,75±0,32
0,2 %	9,65±0,61	11,50±3,23
0,5 %	9,89±0,37	11,47±3,42
2,0 %	10,52±0,25	11,24±1,74
5,0 %	10,14±0,39	11,57±4,05
7,0 %	9,89±0,19	11,65±4,08

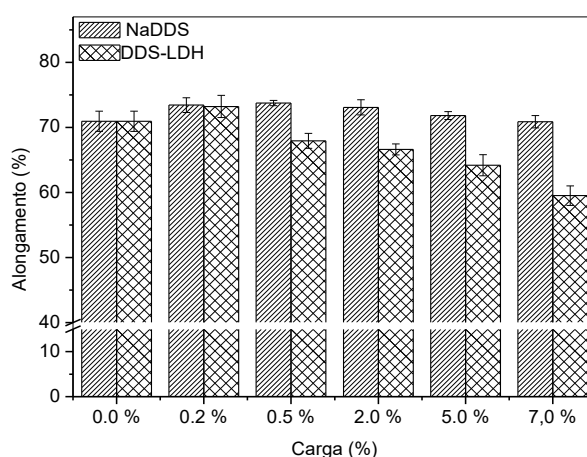


FIGURA 86: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NaDDS E HCuAIDT3 COMO CARGAS.

Os resultados mostram que a adição NaDDS manteve a propriedade em relação em relação do polímero, mesmo com aumento da porcentagem da carga. Observa-se também que os valores do alongamento para o compósito diminuíram com a adição da carga. Esse fato poder ser também explicado devido abaixa dispersão da carga na matriz polimérica.

TABELA 33 : ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO NaDDS E HCuAIDT3 COMO CARGAS

Carga	Alongamento (%)	
	HCuAIDT3	NaDDS
0,0 %	70,96 ± 1,56	70,96 ± 1,56
0,2 %	73,23 ± 1,70	69,13 ± 1,26
0,5 %	67,94 ± 1,16	72,65 ± 2,42
2,0 %	66,62 ± 0,84	72,52 ± 0,89
5,0 %	64,19 ± 1,61	71,81 ± 1,41
7,0 %	59,52 ± 1,51	76,10 ± 0,70

A Figura 87 apresenta os difratogramas de raios X para o PEBD e para os compósitos contendo as porcentagem de 0,2 % a 7,0 % de HCuAIDT3.

Observa-se que os compósitos apresentam picos de difração atribuídos aos planos cristalográficos (110) e (200) do polietileno na forma ortorrômbica [43]. O compósito contendo 7,0 % da carga HCuAIDT3 apresentou picos referentes ao empilhamento das lamelas do HDL (003) e (006) (Figura 87 e). Dessa forma, observou-se que não houve alteração da estrutura lamelar, depois do processo de extrusão para a formação do compósito. Para as demais amostras é difícil afirmar se houve ou não esfoliação, devido aos baixos teores de carga utilizados.

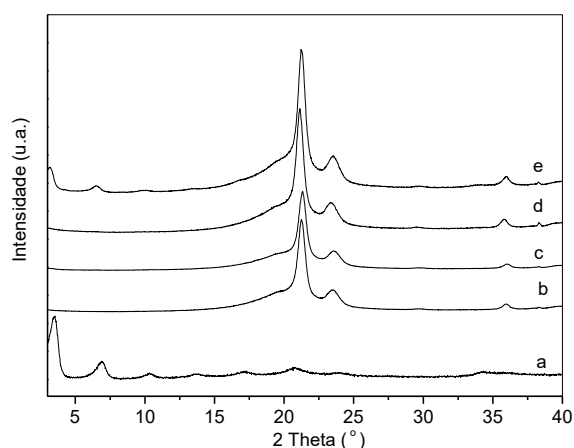


FIGURA 87: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X: HCuAIDT3 (a), PEBD (b) E COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO 0,5 % DE HCuAIDT3 (c), 2,0 % DE HCuAIDT3 (d) E 7,0 % DE HCuAIDT3 (e).

A Figura 88 apresenta os espectros de DRUV-Vis para o HDL HCuAIDT3, o polímero PEBD e os compósitos contendo de 0,2 a 7,0 % de carga.

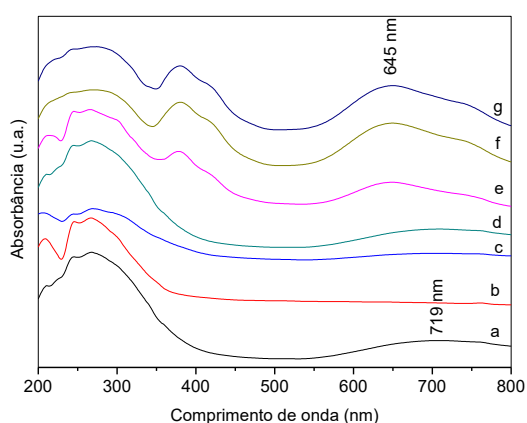


FIGURA 88: ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA (DRUV-VIS) PARA:HCuAIDT3 (a), PEBD, COMPÓSITOS DE PEBD CONTENDO (b), 0,2% (c),0,5 % (d), 2,0%(e), 5,0% (f) E 7,0 % (g) DE HCuAIDT3 COMO CARGA

Na Figura 88a, o espectro para o HDL de Cu e Al intercalado com dodecilsulfato apresenta um máximo em 719 nm na região do visível, relacionado a uma transição d-d, banda permitida por spin e proibida por Laporte que corresponde a transição ${}^2E_g(D) \rightarrow {}_2T_{2g}(D)$ para cobre em sítio octaédrico [167]. De acordo com a Tabela 6, a cor absorvida nesse comprimento de onda é o vermelho e a observada é o azul esverdeado. Os espectros mostram que ou aumento da porcentagem do HDL de Cu/Al intercalado com dodecilsulfato provoca um deslocamento do máximo na região do visível de 719 nm para 645 nm. Em 645 nm, a cor absorvida é o laranja e a observada é verde azulado. Assim, o HDL de

Cu/Al intercalado com dodecilsulfato possuía cor azul e quando adicionado ao polímero, seu híbrido passou a ter uma cor verde azulada.

1.3 Conclusões parciais

Estes outros dois compostos lamelares, o HDL de Cu/Al e o hidroxissal de Zn, na presença de anatase se mostraram como um bom potencial para aplicação como carga em matriz de PEBD,. Os resultados mostraram que compósitos contendo HDL de Cu/Al intercalado com dodecilsulfato, em geral, não obtiveram suas propriedades mecânicas alteradas em relação ao polímero, e também houve a atribuição de cor do compósito final. Compósitos contendo hidroxissal de Zn, na presença de anatase, apresentaram maior estabilidade térmica em relação ao polímero puro e os resultados de DSC mostraram diminuição das entalpias de fusão e cristalização em comparação ao polímero puro, o que indica a boa dispersão e interação da carga com a matriz polimérica.