

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAVENA RUBIA ANTONELLI MAIA

**COMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS CONTENDO COMPOSTOS LAMELARES
COMO CARGAS**

CURITIBA

2018



RAVENA RUBIA ANTONELLI MAIA

**COMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS CONTENDO COMPOSTOS LAMELARES
COMO CARGAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych
Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

M217c Maia, Ravana Rubia Antonelli
 Compósitos biopoliméricos contendo compostos lamelares como cargas / Ravana Rubia Antonelli
 Maia. – Curitiba, 2018.
 100 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Fernando Wypych.
Coorientador: Rilton Alves de Freitas.

1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Compósitos biopoliméricos. 3. Carboximetilcelulose sódica. 4. Goma guar. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Freitas, Rilton Alves de. IV. Título.

CDD: 546

Bibliotecária: Romilda Santos - CRB-9/1214



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

TERMO DE APROVAÇÃO

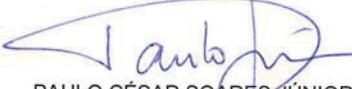
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **RAVENA RUBIA ANTONELLI MAIA** intitulada: **COMPÓSITOS BIOPOLIMÉRICOS CONTENDO COMPOSTOS LAMELARES COMO CARGAS**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Fevereiro de 2018.


FERNANDO WYPYCH

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


PAULO CÉSAR SOARES JÚNIOR
Avaliador Externo (PUC/PR)


GUINTHER KELLERMANN
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

À minha família. Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus amados pais (Rubi e Clarinda) que me apoiaram incondicionalmente em todos os momentos. Sempre acreditaram em minha capacidade, me incentivando nos momentos em que me encontrei incapaz. As minhas irmãs (Raíza e Thaisa) pelo amor, por estarem presentes em todos os momentos, ouvindo minhas preocupações e sempre me encorajarem. A Douglas T. Valério pela força, e a disponibilidade com que sempre me ajudou.

A Vinicius A. F. da Silva, ouvinte atento de algumas dúvidas, inquietações, desânimos e sucessos, pelo apoio e pela confiança, sempre tão entusiasta do meu trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Wypych, na qualidade de meu orientador, quero agradecer pelos conhecimentos transmitidos, pela paciência e dedicação com que vem me orientando nestes anos.

Ao meu coorientador professor Dr. Rilton Alves de Freitas. Muito obrigado pela compreensão, conhecimento transmitido e pela grande paciência que teve durante toda a dissertação. Sem o seu apoio e ajuda esta dissertação não seria possível.

Aos meus amigos, pelo carinho e companheirismo, que sempre tiveram tempo para minhas reclamações. Meus colegas/amigos do grupo LAQMA; Karen Mary, Swami, Suelen, Roger, Kamila, Neffer, Anne, Lilian e Sílvia, do grupo BIOPOL; Renata, Helen, Caroline, Josi, João Pedro, Andressa e Mariana.

À CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da UFPR pela formação acadêmica.

Obrigada a todos!

RESUMO

O escopo principal deste trabalho foi a síntese do Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) contendo o ânion cloreto intercalado, denominado como Zn/Al-Cl. O HDL foi empregado como carga em duas matrizes poliméricas, a carboximetilcelulose sódica (CMC) e o biopolímero goma guar (GUAR), a fim de avaliar a influência da carga nas propriedades mecânicas dos polímeros. O método de “*casting*” úmido foi escolhido para o processamento dos compósitos biopoliméricos, permitindo a produção de filmes contendo 0, 0,99, 2,91, 4,76, 6,54 e 9,09% (m/m) de HDL. Para a síntese do HDL, aplicamos o método de hidrólise da ureia na razão molar 3:1 ($M^{+2}:M^{+3}$), em primeiro momento o HDL apresentou-se intercalado com o ânion nitrato e contaminado pelo ânion carbonato. Visando retirar a contaminação de carbonato foi realizada a troca iônica para o ânion cloreto. As características estruturais foram determinadas através de difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), empregamos a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para mensurar a influência da carga no comportamento térmico do material. A morfologia e a dispersão de elementos químicos nos filmes foram estudadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS. Finalizamos as caracterizações com uma análise das propriedades mecânicas e do comportamento reológico do material. Mesmo após a dispersão do HDL na matriz polimérica, a difração de raios X não detectou alterações estruturais, assim como sua morfologia não sofreu alterações detectáveis pela microscopia eletrônica de varredura. Em termos de propriedades mecânicas, a tensão máxima e o módulo de Young foram mantidos no compósito GUAR/HDL, entretanto o compósito de CMC/HDL apresentou reduções no módulo de Young, tensão máxima e alongamento, resultando em um material mais frágil com a adição de carga.

Palavras-chave: Hidróxidos duplos lamelares, compósitos biopoliméricos, carboximetilcelulose sódica, goma guar.

ABSTRACT

The main scope of this work was the synthesis of Layered Double Hydroxide (LDH) intercalated with chloride anion, denominated Zn/Al-Cl. The LDH was employed as filler in two polymer matrices, the sodium carboxymethyl cellulose (CMC) and the guar gum biopolymer (GUAR), as means to evaluate the influence of the filler in the polymers mechanical properties. The humid casting method was chosen to process the biopolymer composites, enabling the production of films containing 0, 0,99, 2,91, 4,76, 6,54 and 9,09% (w / w) of LDH. Moving to the LDH synthesis we applied the urea hydrolysis method, with a molar ratio of 3:1 ($M^{+2}:M^{+3}$), initially, the LDH was intercalated with nitrate anion, contaminated by carbonate anion. Action to remove the some of the carbonate contamination was performed through an ion exchange with chloride ions. In order to assess its structural properties, the films underwent by X-ray diffraction (XRD) analysis followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the morphology and chemical dispersion was evaluated through scanning electron microscopy (SEM) and EDS mapping. Further thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were conducted to determine the thermal behavior of the materials. Enclosing the study mechanical and rheological behavior were evaluated. The structure of the LDH was unaltered in the level assessed by the X-ray diffraction, the SEM was also unable to show any changes in the morphology of the material, even with the LDH dispersed in the polymer matrix. Guar/LDH composites maintained its tensile strength and Young's modulus even with greater amounts of LDH dispersed in the polymeric matrix. However, in the CMC/LDH composite, the Young's modulus, tensile strength and elongation were lowered, resulting in more fragile material as the LDH concentration increased.

Keywords: Layered double hydroxides, biopolymer composites, sodium carboxymethylcellulose, guar gum.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS CLASSES DE MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS.	21
FIGURA 2: TRÊS PRINCIPAIS TIPOS DE ESTRUTURAS QUANDO UM MATERIAL LAMELAR É DISPERSO EM UMA MATRIZ POLIMÉRICA.	23
FIGURA 3: PRINCIPAIS TIPOS DE ESTRUTURAS QUANDO UM HDL É DISPERSO EM UMA MATRIZ POLIMÉRICA.	24
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DE UM POLÍMERO EM SOLUÇÃO.....	25
FIGURA 5: ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DO PERFIL DE UM COMPOSTO LAMELAR.....	26
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.....	28
FIGURA 7: POLITIPOS 1H, 2H E 3R, DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.....	29
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SEGMENTO DE UMA MOLÉCULA DE GUAR	32
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SEGMENTO DE UMA MOLÉCULA DE CARBOXIMETILCELULOSE	33
FIGURA 10: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HDL Zn/Al- NO_3 (a) E Zn/Al-Cl (b)	43
FIGURA 11: ESPECTROS DE FTIR DOS HDL Zn/Al- NO_3 (a) e Zn/Al-Cl (b)..	45
FIGURA 12: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG) DO HDL Zn/Al-Cl.....	45
FIGURA 13: IMAGENS DE MEV DO HDL Zn/Al- NO_3 COM AMPLIAÇÕES DE 15 KX (A) 25 KX (B) 30 KX (C) E 35KX (D)	47
FIGURA 14: ESPECTRO DE EDS PARA O HDL Zn/Al- NO_3	47
FIGURA 15: IMAGENS DE MEV DO HDL Zn/Al-Cl COM AMPLIAÇÕES DE 15 KX (A) 25 KX (B) 30 KX (C) E 35KX (D)	48
FIGURA 16: ESPECTRO DE EDS PARA O HDL Zn/Al-Cl.....	48
FIGURA 17: REGIÃO DOS 5 ESPECTROS COLETADOS PARA O HDL Zn/Al- NO_3	49

FIGURA 18: REGIÃO DOS 5 ESPECTROS COLETADOS PARA O HDL Zn/Al-Cl.....	49
FIGURA 19: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O HDL Zn/Al-Cl DOS ELEMENTOS Zn, Al, O, C e Cl.	50
FIGURA 20: POTENCIAL ZETA DE ZN/AL-CL <i>VERSUS</i> O pH DA SOLUÇÃO	51
FIGURA 21: ESPECTRO DE FTIR-ATR DA CMC.	52
FIGURA 22: ESPECTRO DE FTIR-ATR DA GUAR.	53
FIGURA 23: POTENCIAL ZETA DA CMC <i>VERSUS</i> O PH DA SOLUÇÃO.	55
FIGURA 24: POTENCIAL ZETA DA GUAR <i>VERSUS</i> O pH DA SOLUÇÃO. ..	56
FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HDL Zn/Al-Cl (a), SILÍCIO (b), CMC (c) E COMPÓSITOS DE GUAR, NA PARTE SUPERIOR (CURVAS VERMELHAS) E INFERIOR (CURVAS AZUIS) DO FILME, 0,99% (d- e), 4,76% (f- g), 9,09 % (h- i). * FASES NÃO IDENTIFICADAS.	57
FIGURA 26: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O INTERVALO DE 15 A 35° (2 THETA (°)) DE CMC (c), E COMPÓSITOS DE CMC COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Zn/Al-Cl: 0,99% SUPERIOR (d), 0,99% INFERIOR (e).	59
FIGURA 27: ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS COMPÓSITOS DE CMC (a) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CARGA (Zn/Al-Cl): 0,99% (b) 4,76% (c) e 9,09% (d).....	59
FIGURA 28: CURVAS DE TGA E SUAS DERIVADAS (DTG) DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL CONTENDO 0,99% (CURVAS PRETAS), 4,76% (CURVAS AZUIS), 9,09 % (CURVAS VERMELHAS) DE CARGA E DO HDL (CURVAS VERDES).	60
FIGURA 29: CURVAS DE DSC: (A) CICLO DE RESFRIAMENTO E (B) PRIMEIRO CICLO DE AQUECIMENTO E (C) SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO: CMC (CURVA PRETA) E COMPÓSITOS CONTENDO 0,99% (CURVA VERMELHA), 4,76% (CURVA AZUL) E 9,09% (CURVA VERDE) DE CARGA.	61
FIGURA 30: IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS DOS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-Cl NAS PORCENTAGENS DE CARGA 0,99%(A, B, C) 4,76%(D, E, F) E 9,09%(G, H, I), AMPLIAÇÕES 1kX (A, D, G), 10kX (B, E, H) E 50kX (C, F, I).....	63

FIGURA 31: IMAGENS DE MEV DESTACANDO A REGIÃO COLETADA DOS ESPECTROS DE EDS DOS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-Cl com 0,99% (A) 4,76% (B) E 9,09% (C) DE CARGA.	64
FIGURA 32: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO CMC/HDL COM 0,99 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.....	65
FIGURA 33: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO CMC/HDL COM 4,76 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.....	66
FIGURA 34: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO CMC/HDL COM 9,09 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.....	66
FIGURA 35: CURVAS PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	67
FIGURA 36: VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al- Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA	68
FIGURA 37: VISCOSIDADE APARENTE PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	69
FIGURA 38: MÓDULO DE YOUNG (EM MPA) DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	70
FIGURA 39: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	70
FIGURA 40: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL PARA DIFERENTES VALORES (%) DE CARGA.....	71
FIGURA 41: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HDL Zn/Al-Cl (a), SILÍCIO (b), GUAR (c) E COMPÓSITOS DE GUAR, NA PARTE SUPERIOR (CURVAS VERMELHAS) E INFERIOR (CURVAS AZUIS) DO FILME, 0,99% (d- e), 4,76% (f- g), 9,09 % (h- i). * FASES NÃO IDENTIFICADAS.	73
FIGURA 42: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA GUAR.....	73
FIGURA 43: ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS COMPÓSITOS DE GUAR EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CARGA (Zn/Al-Cl): GUAR (a) 0,99% (b) 4,76% (c) E 9,09 % (d).	74
FIGURA 44: CURVAS DE TGA E SUAS DERIVADAS (DTG) DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL CONTENDO 0,99%(CURVAS PRETAS) 4,76%(CURVAS AZUIS), 9,09 %(CURVAS VERMELHAS) E DO HDL (CURVAS VERDES)	75

FIGURA 45: CURVAS DE DSC: (A) CICLO DE RESFRIAMENTO E (B) PRIMEIRO CICLO DE AQUECIMENTO E (C) SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO: GUAR (CURVA PRETA) E COMPÓSITOS CONTENDO 0,99% (CURVA VERMELHA), 4,76% (CURVA AZUL) E 9,09% (CURVA VERDE) DE CARGA.	77
FIGURA 46: IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS DOS COMPÓSITOS GUAR/HDL ZN/AL-CL NAS PORCENTAGENS DE CARGA 0,99% (A, B, C) 4,76% (D, E, F) E 9,09% (G, H, I), AMPLIAÇÕES 3KX (A, D, G), 10KX (B, E, H) E 50KX (C, F, I).....	78
FIGURA 47: IMAGENS DE MEV DESTACANDO A REGIÃO COLETADA DOS ESPECTROS COLETADOS PARA EDS PARA OS COMPÓSITO GUAR/HDL Zn/Al-Cl COM 0,99% (A) 4,76% (B) E 9,09% (C) DE CARGA.	79
FIGURA 48: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO GUAR/HDL COM 0,99% DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.....	80
FIGURA 49: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO GUAR/HDL COM 4,76 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.....	81
FIGURA 50: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO GUAR/HDL COM 9,09 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.....	81
FIGURA 51: CURVAS PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA PARA OS COMPÓSITO GUAr/HDL Zn/Al-Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	82
FIGURA 52: VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITOS GUAR/HDL ZN/AL-CL EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.	83
FIGURA 53: GRÁFICO DE COX-MERZ PARA OS COMPÓSITOS GUAR/HDL ZN/AL-CL EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	84
FIGURA 54: MÓDULO DE YOUNG (EM MPA) DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	85
FIGURA 55: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.....	86
FIGURA 56: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL PARA DIFERENTES VALORES (%) DE CARGA.....	86
FIGURA 57: BOX-PLOT ILUSTRANDO O RESULTADO DA ANOVA PARA OS COMPÓSITOS DE CMC/HDL.....	87

FIGURA 58: BOX-PLOT ILUSTRANDO O RESULTADO DA ANOVA PARA OS
COMPÓSITOS DE GUAR/HDL..... 87

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: MASSAS DE CMC E DA CARGA Zn/Al-CI USADAS NAS CONFECCOES DOS FILMES (RELAÇÃO %m/m).....	37
TABELA 2: MASSAS DE GUAR E DA CARGA Zn/Al-CI USADAS NAS CONFECCOES DOS FILMES (RELAÇÃO %m/m).....	38
TABELA 3: RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA Zn/Al-NO ₃ REALIZADA EM 5 REGIÕES PONTUAIS.	50
TABELA 4: RESULTADO DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA Zn/Al-CI REALIZADA EM 5 REGIÕES PONTUAIS.	50
TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MACROMOLECULARES DA CMC E GUAR.....	54
TABELA 6: PORCENTAGEM DE ELEMENTOS NA ÁREA DOS ESPECTROS COLETADOS PARA EDS PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-CI COM 0,99%, 4,76% E 9,09% DE CARGA.....	65
TABELA 7: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS HDL/CMC, MÓDULO DE YOUNG, ALONGAMENTO E TENSÃO MÁXIMA.....	69
TABELA 8: TEOR DOS ELEMENTOS NA ÁREA DOS ESPECTROS COLETADOS PARA EDS PARA OS COMPÓSITO GUAR/HDL Zn/Al-CI COM 0,99%, 4,76% E 9,09% DE CARGA.....	80
TABELA 9: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS HDL/GUAR, MÓDULO DE YOUNG, ALONGAMENTO E TENSÃO MÁXIMA.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS

1H	Polítipo de hidróxidos duplos lamelares
2H	Polítipo de hidróxidos duplos lamelares
3R	Polítipo de hidróxidos duplos lamelares
ATR	Acessório de refletância atenuada
CMC	Carboximetilcelulose sódica
CMC/HDL	Compósito de carboximetilcelulose sódica com diferentes porcentagens de Hidróxido duplo lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al intercalado com o ânion cloreto
DRX	Difratograma de raios X
DSC	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento ou elástico
G''	Módulo de perda ou viscoso
GUAR	Goma Guar
GUAR/HDL	Compósito de goma guar com diferentes porcentagens de Hidróxido duplo lamelar na proporção 3:1 de Zn:Al intercalado com o íon cloreto
HDL	Hidróxidos duplos lamelares
HDL Zn/Al-Cl	Hidróxido duplo lamelar intercalado com o íon cloreto
HDL Zn/Al-NO ₃	Hidróxido duplo lamelar intercalado com íon nitrato
Hz	Frequência de oscilação

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mn	Massa molecular numérica média
M _w	Massa molecular média ponderada
TGA	Análise termogravimétrica
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
η_{ap}	Viscosidade aparente
η^*	Viscosidade dinâmica complexa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	20
3.2	COMPOSTOS LAMELARES	26
3.3	POLÍMEROS.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	REAGENTES.....	35
4.2	SÍNTESE	35
4.2.1	Preparação dos hidróxidos duplos lamelares contendo Zn ²⁺ /Al ³⁺	35
4.3	TROCA IÔNICA.....	36
4.4	PURIFICAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS	36
4.5	PREPARAÇÃO DOS FILMES	37
4.5.1	Preparação dos filmes de carboximetilcelulose sódica (CMC) e Zn/Al-Cl	37
4.5.2	Preparação dos filmes de GUAR e Zn/Al-Cl	37
5	CARACTERIZAÇÕES	39
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	39
5.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)	39
5.3	MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	39
5.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	40
5.5	MEDIDAS REOLÓGICAS.....	40

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS)	40
5.7 POTENCIAL ZETA	41
5.8 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC).....	41
5.9 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	42
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
6.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO O ÍON CLORETO .	43
6.1.1 Difração de raios X (DRX).....	43
6.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
6.1.3 Medidas de análise termogravimétrica (TGA).....	45
6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	46
6.1.5 Potencial zeta (ζ).....	51
6.2 BIOPOLÍMEROS	52
6.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) para a CMC	52
6.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) para a GUAR.....	53
6.2.3 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	53
6.2.4 Potencial zeta (ζ).....	55
6.3 COMPÓSITOS DERIVADOS DE CMC E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO O ÍON CLORETO	56
6.3.1 Difração de raios X (DRX).....	57
6.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	59
6.3.3 Medidas de análise termogravimétrica (TGA) nos compósitos de CMC/HDL.....	60
6.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	61
6.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....	62
6.3.6 Ensaio reológico	67
6.3.7 Ensaio mecânico de tração	69

6.4	COMPÓSITOS DERIVADOS DE GUAR E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO O ÍON CLORETO	72
6.4.1	Difração de raios X (DRX)	72
6.4.2	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	74
6.4.3	Medidas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para os compósitos GUAR/HDL	75
6.4.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	76
6.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS).....	77
6.4.6	Ensaio reológicos	82
6.4.7	Ensaio mecânicos de tração	84
7	CONCLUSÕES.....	89
8	TRABALHOS FUTUROS	91
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

Em uma sociedade baseada na alta demanda por novas tecnologias, o estudo de soluções para problemas cotidianos contribui significativamente para o avanço tecnológico e social da humanidade. A necessidade de novas fontes de energia, melhoria da qualidade de vida e a própria preservação da espécie exigem propriedades que não são comumente encontradas em materiais convencionais, este contexto alimenta a necessidade de desenvolvimento e caracterização desses materiais. Uma maneira de avançarmos cientificamente é conhecer e aperfeiçoar e, eventualmente, reinventar os materiais naturalmente disponíveis.

O estudo e a manipulação de novas classes de materiais são um caminho natural para o desenvolvimento tecnológico. Estes que podem ser aplicados nas mais diferentes áreas e finalidades. Atualmente, a pesquisa em novos materiais mescla-se com outras áreas do conhecimento racional, tais como a biologia, biotecnologia, ciências biomédicas, geração de energia, entre outras (YADOLLAHI *et al.*, 2015; SANCHEZ *et al.*, 2005; RUIZ-HITZKY, 1993).

Essa fusão de áreas do conhecimento gera um novo ramo da ciência, que estuda o desenvolvimento de novos materiais e visa o desenvolvimento científico e tecnológico. Diante disso, nota-se a necessidade de investigar materiais com características singulares para este objetivo.

Atendendo a este propósito, um alvo de estudo no desenvolvimento de novos materiais é a classe dos materiais híbridos, uma vez que a combinação de componentes orgânicos e inorgânicos apresenta uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais. Normalmente, as características desejadas não são encontradas em um único constituinte e a combinação adequada dos componentes tem levado à formação de materiais que apresentam propriedades complementares (JOSE *et al.*, 2005).

A incorporação de partículas inorgânicas, compostos lamelares, a uma matriz polimérica pode produzir materiais com melhores propriedades físicas e capazes de atender a aplicações tecnológicas que o polímero puro não seria capaz e podem vir a melhorar uma série de propriedades físicas do polímero

como: tenacidade, dureza, estabilidade térmica entre outras (BRAGANÇA, 2008).

A melhora das propriedades físicas nos compósitos está diretamente relacionada a elevada área superficial por unidade de volume que possuem estas partículas e em consequência disto, o elevado número de pontos disponíveis para interações que podem ocorrer entre elas e a matriz polimérica (GOETTLER *et al.*, 2007). As interações interfaciais são dependentes de fatores como tipo de polímero, de partícula e do método de síntese utilizado para a síntese do compósito. Entre os vários tipos de compósitos poliméricos, os que utilizam compostos lamelares como carga são de especial interesse, pois este tipo de material apresenta maior razão de aspecto frente às demais e podem apresentar cargas superficiais capazes de interagir com outras partículas que também possuem carga (BRAGANÇA, 2008; SEOK e SOO JIN, 2007).

Nos últimos anos o termo biocompósitos tornou-se um nome comum para designar compósitos envolvendo uma ocorrência natural, polímero em combinação com um material inorgânico. Devido às suas propriedades funcionais, biocompósitos baseados em sólidos inorgânicos lamelares são de importância singular (YADOLLAHI *et al.*, 2015; RUIZ-HITZKY *et al.*, 2005). Uma opção viável é o uso de biopolímeros que são polímeros ou copolímeros provenientes de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras (BRITO *et al.*, 2011; ABNT, 2008). Quando comparados aos materiais produzidos a partir de fontes fósseis, que levam milhares de anos para se formar, os materiais produzidos a partir de fontes renováveis apresentam um ciclo de vida mais curto, além de fatores ambientais causados pelos processos de extração e refino, ademais são compostos biodegradáveis e biocompatíveis com o corpo humano (BRITO *et al.*, 2011; RUIZ-HITZKY *et al.*, 2005).

Estas características os tornam materiais úteis para aplicações biomédicas, como também para engenharia de tecidos, ossos artificiais, entre outras aplicações, fazendo destes materiais atraentes para usos potenciais em liberação de fármacos, de pesticidas, membranas para purificação de água potável, filmes e embalagens de alimentos (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2005).

Uma grande variedade de compósitos com propriedades físicas, biológicas e químicas únicas é continuamente formulada e investigada. Entre eles, os compósitos de polímero/argilominerais abrem a possibilidade para que novos materiais multifuncionais sejam projetados, e cuja utilidade abrange uma gama de aplicações (YADOLLAHI *et al.*, 2015; BERCEA *et al.*, 2015; AZEVEDO *et al.*, 2007).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar compósitos utilizando como matrizes polímeros naturais e derivados de polímeros naturais, a goma guar (GUAR) e carboximetilcelulose sódica (CMC), contendo hidróxidos duplos lamelares (HDL) hidrofílicos como cargas funcionais e estudar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos após incorporação da carga nas matrizes poliméricas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar hidróxidos duplos lamelares contendo zinco e alumínio preparados pelo método da hidrólise da ureia;
- Promover a troca iônica para o íon cloreto, através do método do tampão ácido;
- Obter filmes poliméricos de carboximetilcelulose sódica (CMC) por “*casting*” úmido, contendo hidróxido duplo lamelar intercalado com o íon cloreto (HDL Zn/Al-Cl) como carga e variando as porcentagens da mesma;
- Obter filmes poliméricos de goma guar (GUAR) por “*casting*” úmido, contendo o hidróxido duplo lamelar intercalado com o íon cloreto (HDL Zn/Al-Cl) como carga e variando as porcentagens da mesma;
- Avaliar as propriedades mecânicas desses compósitos com a presença de carga e a ausência desta.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os compósitos poliméricos são uma estratégia para a produção de materiais multifuncionais, uma vez que diferentes combinações destes levam a um número adicional de funcionalidades (OLIVEIRA *et al.*, 2010; RUIZ-HITZKY *et al.*, 2005).

A palavra multifuncional, nesse contexto, refere-se ao sistema e ao desempenho físico de materiais, onde a relação e sinergia de duas ou mais funções do subsistema são usadas para melhorar as propriedades do material resultante, propriedades mecânicas, estabilidade térmica, entre outras (MATIC, 2003; DUBOIS, 2000).

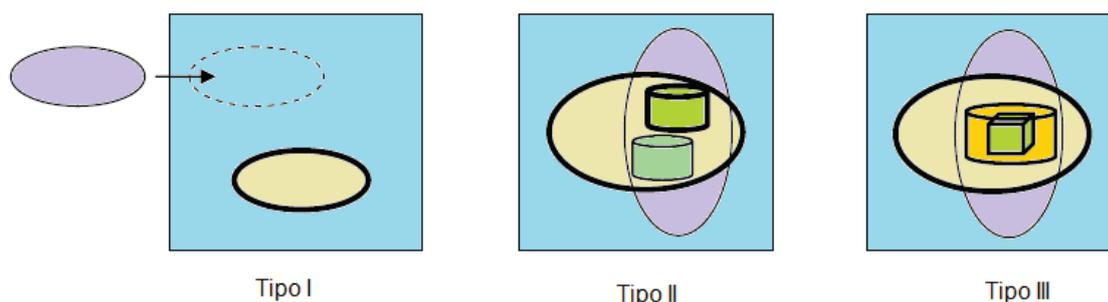
Qualquer material multicomponente, que exibe uma significativa proporção de propriedades de ambas as fases constituintes, possibilitando uma otimização na combinação destas propriedades, é considerado um compósito (DUBOIS, 2000). Muitos materiais compósitos são compostos de duas fases: uma é denominada matriz, que é contínua, já a outra fase é chamada de fase dispersa, carga ou agente de reforço. Segundo a IUPAC (2007), nanocompósitos são materiais que apresentam dimensões nanométricas de até 100 nm em pelo menos uma das três dimensões. Os mesmos podem ser classificados da seguinte forma:

- (I). Isodimensionais – três dimensões em nano escala (nanopartículas);
- (II). Bidimensionais – duas dimensões em nanoescala (tubos e fibras com diâmetro de até 100 nm) e;
- (III). Unidimensionais – uma dimensão em nanoescala (compostos lamelares).

Contudo, a incorporação destas cargas e o arranjo das mesmas, quando inseridas na matriz depende de uma boa dispersão durante a preparação e das interações entre as fases. As propriedades de compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas, do tamanho, distribuição, orientação das partículas da fase dispersa, além da interação carga/matriz (YOUSSEF e EL-SAYED, 2016; IUPAC, 2007).

Em termos mais simples, a multifuncionalidade consiste em reduzir a distância física entre subsistemas e acoplar as funções que estes executam. As distâncias relativas variam de sistema para sistema, e as interações entre eles podem ser fracas ou fortes, mas no sentido geral são usadas para obter vantagens para o sistema. As partes individuais, as quais são denominadas de fases, permanecem essencialmente constantes, são redesenhadas e incorporadas em componentes e subsistemas integrados (HORI *et al.*, 2017; JOSÉ e PRADO, 2005). Os materiais multifuncionais podem ser constituídos por materiais compósitos, onde diversas fases distintas atuam com uma fase diferente. MATIC (2003) separou os materiais multifuncionais em três classes de multifuncionalidade e os designou como tipo I, II ou III (Figura 1):

FIGURA 1: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DAS CLASSES DE MATERIAIS MULTIFUNCIONAIS.



FONTE: Adaptado de MATIC, 2003.

- Tipo I: é a adição de subsistemas para providenciar um desempenho adicional ou melhorar uma função primária ou crítica do material. Os materiais deste tipo são simplesmente montados, revestidos, ou laminados sobre outra fase;
- Tipo II: a multifuncionalidade neste caso é a união ou colocação de funções embutidas dentro de componentes do sistema. Fases distintas em que a função de uma fase está embebida em outra fase, mas ainda é possível distinguir as diferentes fases que compõem o material;
- Tipo III: refere-se à integração das funções compartilhadas em um volume do material. Os materiais desse tipo são verdadeiramente

integrados em uma fase homogênea (SANCHEZ *et al.*, 2005; MATIC, 2003).

De acordo com MARANGONI, (2009), o material do tipo III é a principal promessa dos materiais multifuncionais.

Materiais compósitos orgânico-inorgânico são extraordinariamente versáteis, uma vez que podem ser formados a partir de uma grande variedade de materiais, entre eles biopolímeros (polissacarídeos, polipeptídios, proteínas, ácidos nucleicos, etc.) e também a partir de diferentes partículas sólidas inorgânicas, tais como os silicatos lamelares (argilominerais), hidroxiapatita (HAP), sílica e outros óxidos metálicos. (ZHAO *et al.*, 2010; RUIZ-HITZKY *et al.*, 2005).

No entanto, qualquer mistura física de um polímero e um silicato (ou material inorgânico em geral) não forma necessariamente um compósito. Na maioria dos casos, há separação em fases discretas. Em sistemas imiscíveis, atrações físicas fracas entre as fases orgânica e inorgânica levam a propriedades mecânicas relativamente precárias. Além disso, a aglomeração de partículas tende a reduzir as propriedades mecânicas desses materiais (YOUSSEF e EL-SAYED, 2016).

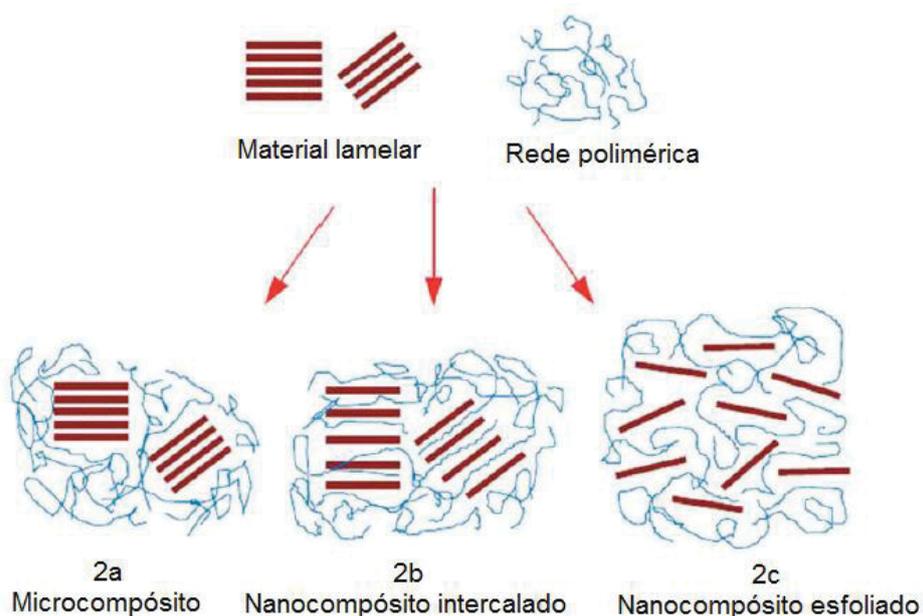
Além desta classe tradicional de compósitos poliméricos, podem ser obtidos dois tipos de nanocompósitos, dependendo do método de preparação e da natureza dos componentes utilizados (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; BEYER, 2002; DUBOIS, 2000). Três principais tipos de estruturas que estão apresentadas na Figura 2 podem ser obtidos quando um material inorgânico é disperso em uma matriz polimérica (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; BEYER, 2002).

- Microcompósito com fases separadas: esse tipo é observado quando o polímero está adsorvido às lamelas, e duas fases distintas são obtidas, como observado na Figura 2a;
- Nanocompósito intercalado: esse tipo é obtido quando cadeias poliméricas são intercaladas nos espaçamentos interlamelares dos argilominerais, de forma alternada. Nesse caso, a intercalação do polímero geralmente acarreta um aumento no espaçamento interlamelar,

ou seja, na distância entre duas lamelas inorgânicas adjacentes (Figura 2b);

- Nanocompósito esfoliado: observa-se este tipo de nanocompósito quando o material não apresenta mais ordenamento ao longo do eixo de empilhamento das lamelas ou então, quando o espaçamento entre as lamelas inorgânicas é maior que 8 nm (Figura 2c).

FIGURA 2: TRÊS PRINCIPAIS TIPOS DE ESTRUTURAS QUANDO UM MATERIAL LAMELAR É DISPERSO EM UMA MATRIZ POLIMÉRICA.



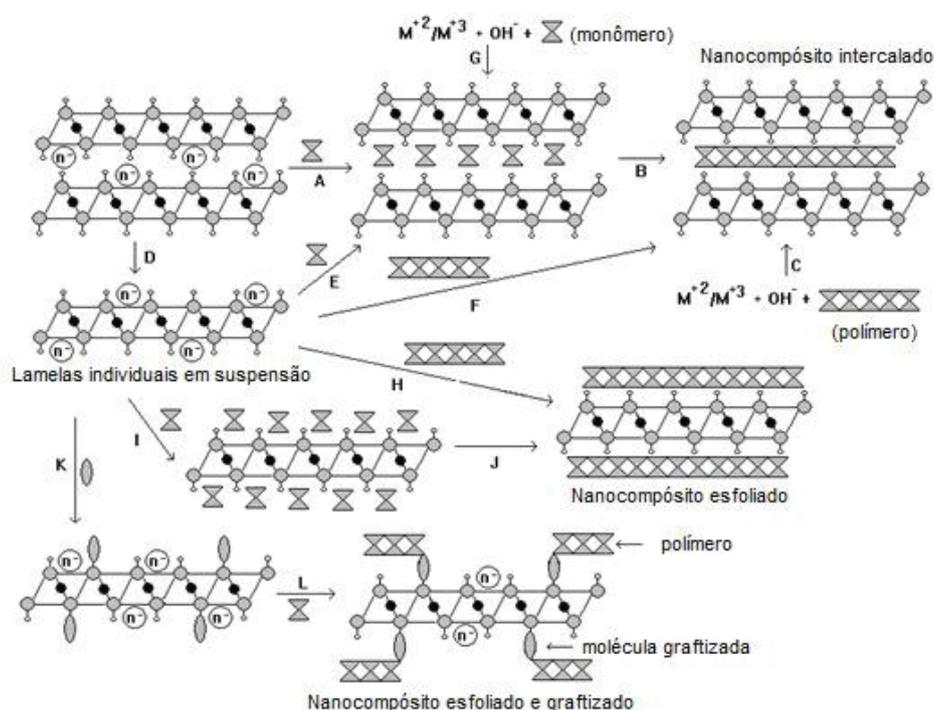
FONTE: adaptado de BEYER (2005).

De acordo com WYPYCH *et al.* (2008) diversas rotas de síntese vêm sendo utilizadas no intuito de se preparar os nanocompósitos poliméricos reforçados com materiais lamelares (Figura 3), entre elas podemos citar as principais:

Polimerização intercalativa *in situ*: o monômero migra para os espaços interlamelares, onde ocorre a reação de polimerização. A reação de polimerização é iniciada normalmente pela ação de calor ou de radiação, através de um iniciador orgânico, ou ainda, por um catalisador (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; WYPYCH *et al.*, 2008).

Esfoliação-adsorção: neste método é feita a esfoliação do material lamelar em um solvente em que o polímero seja solúvel. Alguns compostos lamelares apresentam forças de interação fracas entre as lamelas e podem ser facilmente esfoliados em solventes adequados. O polímero é passível de ser adsorvido nas lamelas esfoliadas e, quando o solvente é evaporado, estas remontam a estrutura do material lamelar, intercalando o polímero para formar uma estrutura lamelar ordenada (CHIU *et al.*, 2014; WYPYCH *et al.*, 2008).

FIGURA 3: PRINCIPAIS TIPOS DE ESTRUTURAS QUANDO UM HDL É DISPERSO EM UMA MATRIZ POLIMÉRICA.



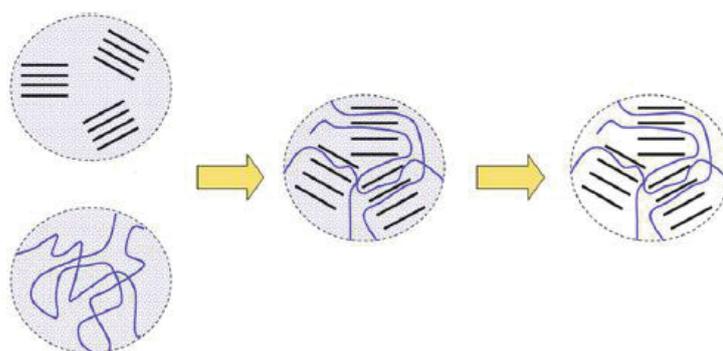
FONTE: Adaptado de WYPYCH *et al.* (2008).

A= troca iônica com um monômero aniônico; B= polimerização; C= precipitação de um HDL na presença de um polímero; D= esfoliação; E= troca iônica após esfoliação; F= remontagem após adsorção do polímero; G= precipitação na presença de um monômero; H= adsorção de um polímero e polimerização sem remontagem (J); K= ligação covalente com uma molécula polimerizável e L= polimerização da molécula covalentemente ligada.

Intercalação do polímero fundido: Esta técnica consiste em misturar o composto lamelar com a matriz polimérica no estado fundido. Sob tais condições, se as superfícies das lamelas forem suficientemente compatíveis com o polímero escolhido, este pode migrar para o espaço intralamelar e formar um compósito esfoliado. Entre os métodos acima mencionados, a polimerização *in situ* a intercalação por fusão são consideradas como abordagens comercialmente atraentes para a preparação de nanocompósitos (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008; WYPYCH *et al.*, 2008).

Síntese através de um polímero em solução (Figura 4): é realizada com polímeros solúveis em água. Neste caso, o material lamelar é formado *in situ* em uma solução aquosa que contém o polímero desejado. Essa técnica é baseada nas forças de automontagem, onde o polímero ajuda a nucleação e o crescimento das lamelas inorgânicas. À medida que as lamelas crescem, os polímeros são retidos e intercalados entre elas. A intercalação requer uma variação negativa na energia livre de Gibbs, pois a diminuição da entropia devido ao confinamento do polímero é compensada por um aumento devido à dessorção de moléculas de solventes intercaladas (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERCALAÇÃO DE UM POLÍMERO EM SOLUÇÃO



FONTE: PAVLIDOU e PAPASPYRIDES (2008).

No método por “**casting**” úmido, o material lamelar, após ser submetido a um tratamento de desagregação em banho de ultrassom, é adicionado ao polímero previamente solubilizado, esta mistura se dá após a sua

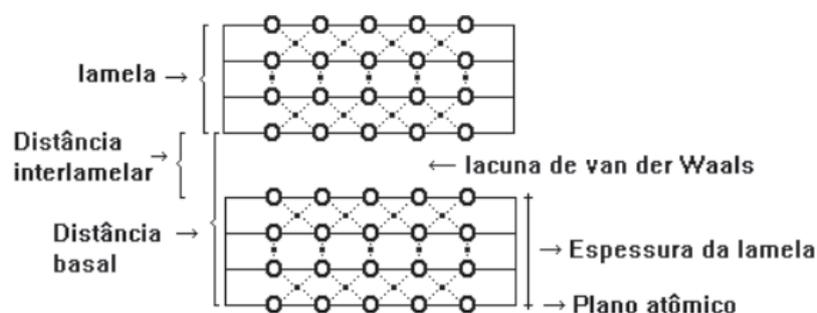
homogeneização, e é transferida para uma forma onde o solvente é evaporado, obtendo-se assim o nanocompósito (MARANGONI, 2009).

3.2 COMPOSTOS LAMELARES

Os híbridos orgânicos/inorgânicos são bem reconhecidos por suas aplicações industriais, incluindo o desenvolvimento de nanocompósitos, nylon 6/montmorilonita, realizado na última década do século XX. Dos muitos materiais, os argilominerais são particularmente interessantes em virtude de sua geometria lamelar e de sua abundância natural (CHIU *et al.*, 2014; OKADA *et al.*, 1995).

Os compostos lamelares (Figura 5) pertencem a uma classe especial de materiais, nas quais, os cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades conhecidas como lamelas, essas são ligadas umas às outras através de forças fracas ou através de interações eletrostáticas entre os íons interlamelares (ARIZAGA, 2008). A espessura da lamela está ao redor de 1 nm e as dimensões laterais podem variar 30 nm ou mais, dependendo do material e condições de síntese ou gênese (RAY *et al.*, 2003).

FIGURA 5: ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DAS PARTES DE UM COMPOSTO LAMELAR.



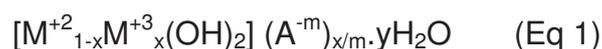
FONTE:ARIZAGA (2007).

Se considerarmos a distribuição de cargas elétricas na estrutura lamelar, os compostos lamelares podem ser divididos em três classes distintas: compostos com carga negativa nas lamelas, como alguns argilominerais

trocadores catiônicos, compostos com lamelas neutras (como a grafita) e compostos que possuem carga positiva nas lamelas, como os Hidróxidos duplos lamelares (HDL) e Hidroxissais lamelares (HSL), estes últimos, são estabilizados por ânions. Entre as lamelas podem ser alocadas diferentes espécies químicas, cátions, ânions, moléculas neutras e até macromoléculas, mantendo a integridade estrutural após a reação, porém, expandindo ou contraindo a estrutura lamelar ao longo do eixo basal (direção do empilhamento das lamelas na estrutura) (ELANCHEZHIAN e MEENAKSHI, 2017; ARIZAGA, 2008; ARIZAGA *et al.*, 2007).

Os compostos lamelares, como os HDL ou HSL, são caracterizados por possuírem unidades estruturais que formam lamelas, em grande parte com ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas “a” e “b”, e que se empilham na direção “c” (direção basal). As lamelas empilhadas mantêm-se unidas através de interações fracas, sendo do tipo de van der Waals para o caso de lamelas neutras ou interações eletrostáticas, para o caso de lamelas carregadas. HDL e HSL pertencem a dois grupos de compostos de intercalação com capacidade de troca aniônica (CURSINO, 2014; EVANS e SLADE, 2006).

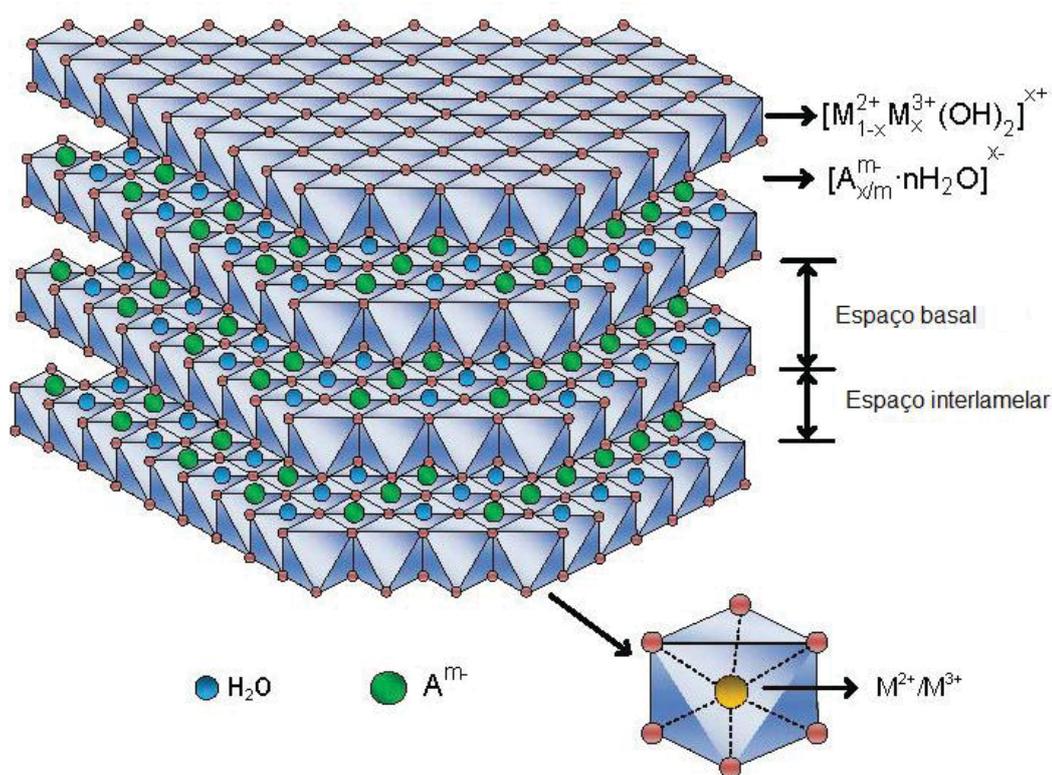
A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares é derivada da estrutura do tipo do hidróxido de magnésio (Brucita: $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$), por substituição isomórfica de cátion divalente (M^{2+}) por trivalente (M^{3+}) em sítios octaédricos, enquanto os ânions interlamelares (A^{n-}) estabelecem interações eletrostáticas com as lamelas positivamente carregadas. Interações eletrostáticas permitem o desprendimento de ânions da superfície das partículas de HDL em dispersões aquosas, o que resulta em partículas positivamente carregadas. A fórmula geral desses sólidos é representada na Equação 1 (ROJAS *et al.*, 2015; CUNHA *et al.*, 2010; EVANS e SLADE, 2006).



Na estrutura da Brucita os cátions Mg^{+2} estão localizados no centro de octaedros levemente distorcidos, com grupos hidroxila posicionados em seus vértices. O octaedro compartilha arestas, formando lamelas neutras que são mantidas unidas por ligações de hidrogênio. No caso do HDL, devido a

substituição isomórfica de cátions bivalentes por trivalentes atribui-se uma carga residual nas lamelas (TRONTO *et al.*, 2013). Para a carga ser neutralizada no sistema, os ânions devem estar presentes entre as lamelas juntamente com moléculas de água. Os ânions promovem o empilhamento das lamelas, que culminam com a estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (Figura 6), mantendo-se unidas não só por ligação de hidrogênio, mas também devido a atrações eletrostáticas (CUNHA *et al.*, 2010; CREPALDI e VALIM, 1998).

FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DE UM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.



FONTE: TRONTO *et al.*, (2013).

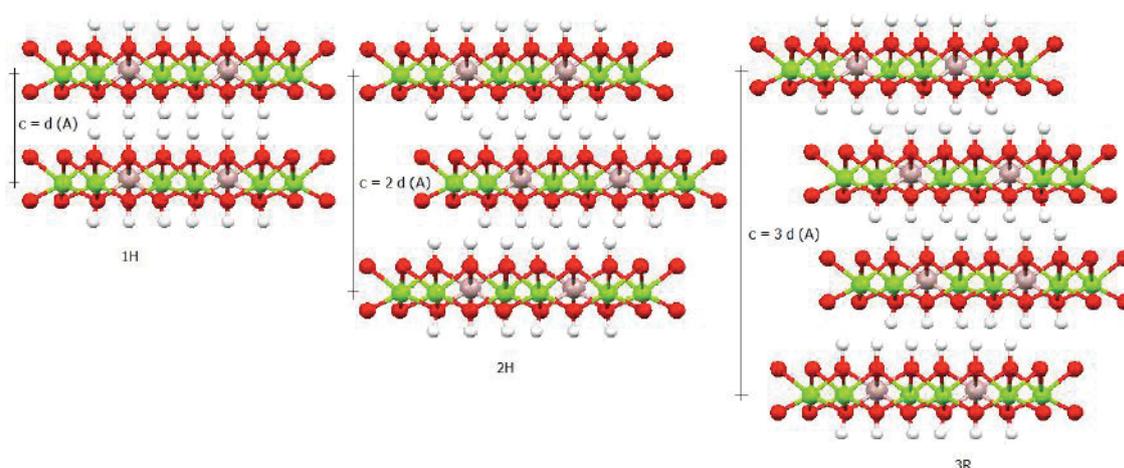
A razão molar entre os cátions di e tri valentes nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) podem variar numa faixa de 1 a 8, o que corresponde a uma faixa de "x" (na fórmula geral Eq. 1) de $0,5 \geq x \geq 0,1$ e determina a densidade de carga na lamela do HDL, podendo ser responsável pelas propriedades do material. A redução, nesta razão, implica em um aumento da densidade de carga na lamela. O aumento na densidade de carga influencia em uma maior quantidade de ânions intercalados,

e assim, um conseqüente aumento na capacidade de troca aniônica, porém aumenta a coesão entre as lamelas, o que dificulta a esfoliação (JAERGER, 2013; KHAN e O'HARE, 2002).

Quando analisados pela técnica de difração de raios X, os HDL apresentam padrões típicos: reflexões basais $00l$ que estão relacionadas ao empilhamento das lamelas, reflexões $hk0$ associadas à organização no interior das lamelas e as reflexões $0kl$ que estão correlacionados com a ordenação de uma lamela em relação a outra.

De acordo com a ordem do empilhamento no sistema, é possível obter três polítipos (PUSHPARAJ *et al.*, 2015; MARANGONI, 2009; ARIZAGA *et al.*, 2007). Esses polítipos estão representados na Figura 7:

FIGURA 7: POLÍTIPOS 1H, 2H E 3R, DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.



FONTE: COLOMBO, (2017).

- 1H, com distância basal igual a c ; bastante raro associado à HDL altamente hidratados, frequentemente intercalados com ânions sulfato $d=11 \text{ \AA}$.
- 2H, com distância basal igual a $c/2$; mais raro associado a formação em altas temperaturas e pressões.
- 3R, com distância basal igual a $c/3$ ($c =$ parâmetro de rede basal); este polítipo é encontrado na grande maioria dos HDL naturais ou sintéticos.

A espessura da lamela de um HDL varia com a composição dos átomos que compõe a lamela e a distância basal sendo igual à espessura da lamela mais a dimensão do ânion intercalado. O tamanho do ânion interlamelar irá depender da sua dimensão absoluta e também da sua orientação em relação às lamelas, ou seja, qual eixo do ânion está em posição perpendicular à lamela. Normalmente o espaçamento interlamelar é definido pelo diâmetro do ânion intercalado, porém para alguns casos de ânions menores que a molécula de água, esse espaçamento é definido pelo diâmetro da molécula de água (MARANGONI, 2009).

Os HDL podem ser sintetizados por diferentes métodos, os quais podem ser classificados em: **a) Métodos diretos**, nos quais o HDL é obtido diretamente a partir de sais ou óxidos, o método mais usual é o de **coprecipitação**; os HDL são formados em valores de pH constantes ou variáveis, 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 (CREPALDI e VALIM,1998).

A coprecipitação pode envolver condições de baixa supersaturação e/ou alta supersaturação. Na primeira condição, o HDL forma-se imediatamente, a soluções dos metais bivalentes e trivalentes são adicionadas a uma solução contendo o ânion de interesse e o pH da reação é obtido com adição de soluções alcalinas (DUAN *et al.*, 2005). Devido à cinética de reação ser muito rápida, o produto obtido é principalmente controlado pela cinética e não pela termodinâmica. Em consequência, o material resultante apresenta uma ampla distribuição de tamanhos de partículas (PUSHPARAJ *et al.*, 2015). Em relação a condição de alta supersaturação, a solução dos sais metálicos é adicionada lentamente em outra solução alcalina contendo o ânion de interesse. As condições de alta saturação geralmente dão origem a materiais menos cristalinos, devido ao elevado número de núcleos de cristalização e pode resultar em precipitados com fases impuras, o qual também pode causar flutuações nas composições dos M^{+2}/M^{+3} (DUAN *et al.*, 2005).

O método do **sal-óxido** consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal, formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. Esta adição é feita de maneira lenta de forma que se

mantenha o pH constante. Este deve ser mantido levemente ácido para que ocorra a hidrólise lenta do óxido do cátion divalente. Este método apresenta algumas limitações, como, a necessidade do óxido do cátion divalente sofrer hidrólise lenta, o ânion intercalante ser capaz de formar um sal solúvel com o cátion trivalente e ser estável em meio ácido (MARANGONI, 2009; CREPALDI e VALIM,1998).

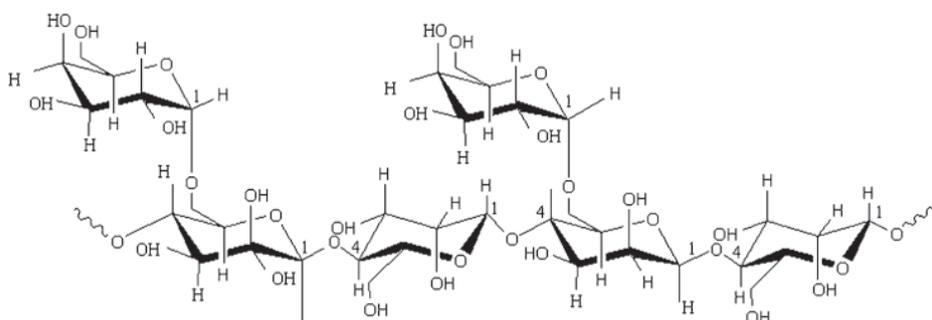
Outro método é a **síntese hidrotermal por hidrólise da ureia**, a reação de precipitação do HDL na forma de sais metálicos por este método envolve a liberação de amônia. Neste caso a ureia atua como reservatório de base, decompondo-se em amônia conforme é aquecida, promovendo, assim, um aumento progressivo do pH da solução resultando na precipitação do HDL (PUSHPARAJ *et al.*, 2015; HENRIST *et al.*, 2003). A reação de hidrólise da ureia é altamente dependente da temperatura. Este método apresenta um material de alta cristalinidade em vista da coprecipitação, além de um maior tamanho de partícula, no entanto contém vários defeitos estruturais que apontam desordem local no sistema (PUSHPARAJ *et al.*, 2015) e **b) métodos indiretos**, em que um HDL precursor preparado por um dos métodos de síntese direta tem seu ânion interlamelar substituído por um ânion de interesse (ARAI e OGAWA, 2009).

3.3 POLÍMEROS

LUCAS, SOARES e MONTEIRO (2001); MCCRUM, BUCKLEY e BUCKNALL (1997); PAINTER e COLEMAN (1997) classificam polímeros como uma macromolécula de alta massa molar, originados da repetição de segmentos ao longo da cadeia, em que *poli* significa muitos e *meros*, partes. Representação esquemática da fórmula molecular de um polímero pode ser representada por $(-[M]-n)$ onde M é o monômero, composto químico que reage para formar polímeros, sendo n o número de monômeros presentes na estrutura. Tais moléculas podem ser encontradas na natureza ou produzidas em laboratório, através de reações de polimerização. Os polímeros podem ser classificados quanto à ocorrência em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais, são aqueles que ocorrem na natureza, geralmente apresentam estruturas mais complexas em comparação com os polímeros sintéticos. Dentre os polímeros naturais

podemos citar: proteínas, polinucleotídeos, polissacarídeos, gomas, resinas e elastômeros. Os sintéticos são obtidos industrialmente, geralmente a partir de moléculas de baixa massa molar (RAJESWARI *et al.*, 2017; LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). Os polímeros naturais surgem como uma alternativa, que devido à sua viabilidade técnica e econômica, apresentam grande potencial de expansão. Tais materiais apresentam menor impacto ambiental. Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros (uma cadeia constituída por mais de um tipo de mero) produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, sementes, quitina entre outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo que leva milhares de anos para se formar (BRITO *et al.*, 2011). Os usos de polímeros naturais para aplicações diversificadas têm sido de vital importância para os avanços das ciências e apresentam várias vantagens como ser de fácil obtenção, além de serem biocompatíveis e biodegradáveis (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2005). Certos polímeros aparecem na natureza ou através de semi-síntese em diferentes formas como neutros, catiônicos e aniônicos. Um caso é a goma guar e a carboximetilcelulose. Estes polissacarídeos têm chamado grande atenção do meio científico em virtude de suas boas características filmogênicas e de sua elevada viscosidade.

FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SEGMENTO DE UMA MOLÉCULA DE GUAR

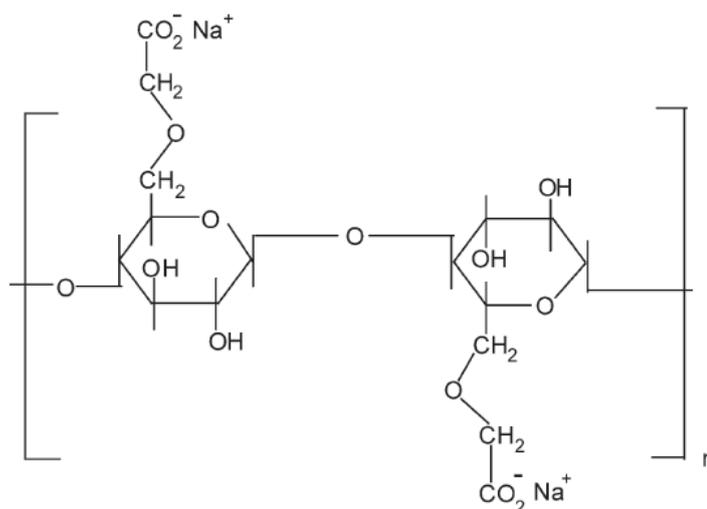


FONTE: MUDGIL *et al.* (2014).

A goma guar (*Cyamopsis tetragonolobus*) (Fig. 8) é uma galactomanana isolada das sementes de plantas leguminosas. Quimicamente, a GUAR é um polissacarídeo composto pelos carboidratos galactose e manose. O esqueleto consiste numa cadeia longa linear de β -(1-4) -D-manopiranosose com subunidades de α -(1-6)-D-galactopiranosídeos ligados, formando um polissacarídeo altamente ramificado. Tem muitas aplicações, é usualmente utilizada na indústria alimentícia como agente espessante e também na indústria farmacêutica devido a suas características hidrossolúveis (ABDEL-HALIM e AL-DEYAB, 2011; CODAGNONE *et al.*, 2004).

A carboximetilcelulose (CMC) (Fig. 9) é um polímero derivado de um polímero natural, éter derivado da celulose com uma ampla possibilidade de aplicações, obtido por semi-síntese, de grande importância na indústria, como em operações que envolvem floculação, redução de arrasto, detergentes, têxteis, papel, alimentos, entre outros. Formado pela sua reação com hidróxido de sódio e ácido monocloroacético, a CMC possui grupos carboximéticos de sódio (-CH₂COONa), introduzidos na molécula de celulose, que promovem a solubilidade em água.

FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM SEGMENTO DE UMA MOLÉCULA DE CARBOXIMETILCELULOSE



FONTE: BISWALL E SINGH,(2004).

Comercializado na forma sólida do sal de carboximetilcelulose de sódio, sendo esta mais estável, uma vez que soluções de polímeros naturais podem

degradar e permitir a proliferação de fungos quando estocadas (BISWALL e SINGH, 2004). Muitos polissacarídeos, tais como a celulose, galactomananas, entre outros, são agentes de adsorção usados em processos industriais e na remediação, especialmente, devido à facilidade de obtenção, à grande produção mundial e ao seu custo acessível aos laboratórios de pesquisa e indústrias (ABDEL-HALIM e AL-DEYAB, 2011; DARDER *et al.*, 2006).

Uma das características mais importantes dos polímeros é a sua capacidade de modificar as propriedades reológicas de soluções, e além de serem em sua maioria multifuncionais, exibem uma combinação de propriedades que são essenciais para definir sua aplicação final. Tais propriedades são determinadas por sua composição química, grupos químicos e ligações moleculares, sua massa molar média e sua dispersão (BERWANGER, 2005).

Há relatos na literatura sobre a síntese de compósitos contendo HDL e polímeros naturais. YADOLLAHI *et al.*, (2014) prepararam por um método de “*casting*” nanocompósito de CMC/HDL-Mg/Al com 1, 3, 5 e 8% (m/m) de carga, da seguinte forma: CMC, a quantidade desejada de HDL e glicerol foram adicionados a 100 ml de água bidestilada, deixados sob agitação constante a 90°C durante 24 h, para que ocorresse a esfoliação do HDL. Após esse procedimento, o filme foi depositado em um molde, seco em estufa à vácuo a 50°C. Os autores observaram que as propriedades mecânicas dos filmes à base de CMC foram significativamente melhoradas pela adição de partículas de HDL (aumento de 148 e 143% na resistência à tração, bem como uma diminuição de 62% no alongamento em comparação com o filme CMC puro). Os autores também observaram que a adição de HDL a matriz CMC é acompanhada por uma diminuição da transparência do filme.

WU *et al.*, (2011) sintetizou um hidróxido duplo lamelar de Zn-Al na presença de CMC, resultando na intercalação da CMC. O produto HDL-CMC foi usado como reforço nas porcentagens de 2, 4, 6 e 8% para a preparação de filmes com amido e glicerol. Concluiu-se que um baixo teor de carga melhora a estabilidade dos filmes em comparação aos filmes com apenas amido, enquanto que filmes com um teor alto de carga reduzem as propriedades mecânicas, bem como a estabilidade térmica, devido a formação de aglomerados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

Foram utilizados reagentes e solventes com grau comercial ou analítico, sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário. Os reagentes utilizados foram: Acetona, Álcool etílico, Ácido acético, Acetato de sódio, Hidróxido de sódio, Nitrato de alumínio hexa-hidratado, Nitrato de zinco hexa-hidratado, Ureia, Cloreto de sódio, Carboximetilcelulose sódica (Sigma-Aldrich, baixa viscosidade), Goma Guar (Sigma-Aldrich). Em todos os procedimentos experimentais utilizou-se, quando necessário, água destilada ou bidestilada.

4.2 SÍNTESE

4.2.1 Preparação dos hidróxidos duplos lamelares contendo Zn^{2+}/Al^{3+}

A síntese do hidróxido duplo lamelar de Zn e Al na razão molar de 3:1 foi obtido através do método via hidrólise da uréia conforme metodologia usada por JAERGER (2017). Primeiramente foi preparada uma solução contendo 0,060 mols de nitrato de alumínio, 0,02 mols de nitrato de zinco e 0,08 mols de uréia (quantidades subestequiométricas de ureia preconizam um menor rendimento, porém melhoram a cristalinidade e aumentam o tamanho dos cristais). A ureia atua como o reservatório de base, decompondo-se em amônia conforme é aquecida, promovendo, assim, um aumento progressivo do pH da solução (PUSHPARAJ *et al.*, 2015; HENRIST *et al.*, 2003). Em seguida, a dispersão foi colocada sob sistema de refluxo durante 24 h. Após este período, o produto resultante apresentou uma coloração branca e foi centrifugado à 4000 rpm e o precipitado lavado. Para a lavagem do material foi utilizada água destilada descarbonatada e secagem em estufa a vácuo a 60 °C em um período de 48 h. Este produto foi nomeado como HDL Zn/Al-NO₃.

4.3 TROCA IÔNICA

Com o objetivo de reduzir a contaminação provocada pelo carbonato e fazer com que os íons interlamelares fossem substituídos pelo íon cloreto foi realizado o processo de troca iônica. Seguindo a metodologia usada por JAERGER (2017) utilizou-se uma solução tampão, contendo o HDL resultante da síntese anterior ($Zn/Al-NO_3$), ao qual foi deixada em agitação por um período de 24h. A solução tampão composta por ácido acético, acetato de sódio e cloreto de sódio na razão molar de 1:9:250, foi preparada com água destilada descarbonatada. Posteriormente, o produto foi centrifugado a 4000 rpm e o precipitado foi lavado com água destilada descarbonatada e seco em estufa a vácuo a 60 °C por um período de 48h. O HDL resultante foi nomeado como Zn/Al-Cl.

4.4 PURIFICAÇÃO DOS BIOPOLÍMEROS

Para a CMC não houve necessidade de purificação por centrifugação, visto que após a solubilização não foram observados particulados insolúveis. Já, para a GUAR, após a solubilização, particulados foram visualmente identificados e a mesma foi submetida a um processo de purificação adaptado de SOUZA FILHO *et al.* (2013). Este processo foi realizado com 10 g de GUAR dispersos em 1000 mL de água destilada durante 24h. Posteriormente, o material foi centrifugado a 7847 rpm à temperatura de 40 °C. O precipitado resultante, que se refere ao material insolúvel presente na GUAR, foi descartado e o sobrenadante reservado. A esse sobrenadante foram adicionadas 3 partes v/v de etanol (99,5%), deixado em agitação durante 1h. O precipitado, obtido após refrigeração da amostra durante 12h, apresentou um aspecto fibroso com coloração branca, GUAR purificada. O material foi centrifugado à 7847 rpm, 40 °C, lavado com etanol e novamente centrifugado. Essa etapa foi repetida mais três vezes. Em sequência, o precipitado foi lavado com acetona (99,5%), centrifugado uma última vez e seco em estufa a vácuo, 40 °C, durante 48h.

4.5 PREPARAÇÃO DOS FILMES

4.5.1 Preparação dos filmes de carboximetilcelulose sódica (CMC) e Zn/Al-CI

Os filmes de CMC/HDL Zn/Al-CI foram preparados através do método de “*casting*” úmido, metodologia utilizada por MARANGONI (2009). O HDL Zn/Al-CI usado como carga foi suspenso em 2 mL de água destilada e submetido a um banho de ultrassom, para desagregar e dispersar melhor a carga. Após este período, o HDL disperso foi vertido em um béquer contendo 1,0 g de CMC em 65mL previamente solubilizada em água destilada a 40 °C. A mistura foi mantida sob agitação de 450 rpm e temperatura ambiente por 30 minutos, com o seu volume total sendo transferido para uma placa de petri de vidro ($\varnothing = 9$ cm). Subsequentemente, o filme foi obtido pela evaporação do solvente em uma estufa mantida a uma temperatura de 40 °C durante 96h. A TABELA 1 apresenta as massas e a porcentagens de carga utilizadas no preparo dos compósitos HDL/biopolímero.

TABELA 1: MASSAS DE CMC E DA CARGA Zn/Al-CI USADAS NAS CONFECÇÕES DOS FILMES (RELAÇÃO %m/m).

Carga (%)	CMC (g)	Zn/Al-CI (g)	Massa total
0	1,0000	0,0000	1,0000
0,99	1,0000	0,0100	1,0100
2,91	1,0000	0,0300	1,0300
4,76	1,0000	0,0500	1,0500
6,54	1,0000	0,0700	1,0700
9,09	1,0000	0,1000	1,1000

4.5.2 Preparação dos filmes de GUAR e Zn/Al-CI

Os filmes de GUAR/HDL Zn/Al-CI foram também preparados através do método de “*casting*” úmido, a mesma seguida para os filmes de CMC/HDL, de acordo com o que descreve MARANGONI (2009). O HDL, Zn/Al-CI usado como carga foi disperso em 2 mL de água destilada e submetidos a um banho de

ultrassom. Após este período, o HDL disperso foi vertido em um béquer contendo 0,65 g de GUAR em 42,5mL de volume, previamente solubilizada em água a 40°C. A mistura foi mantida sob agitação de 450 rpm e temperatura ambiente por 30 minutos, em seguida transferido todo o volume para uma placa de Petri de vidro ($\varnothing = 9$ cm). O filme foi obtido pela evaporação do solvente em uma estufa mantida a uma temperatura de 40°C, durante 96 h. A TABELA 2 apresenta as massas e a porcentagens de carga utilizadas no preparo dos compósitos HDL/biopolímero.

TABELA 2: MASSAS DE GUAR E DA CARGA Zn/Al-Cl USADAS NAS CONFECÇÕES DOS FILMES (% - m/m).

Carga (%)	GUAR (g)	Zn/Al-Cl (g)	Massa total
0	0,6500	0,0000	0,6500
0,99	0,6500	0,0065	0,6565
2,91	0,6500	0,0195	0,6695
4,76	0,6500	0,0325	0,6825
6,54	0,6500	0,0455	0,6955
9,09	0,6500	0,0650	0,7150

5 CARACTERIZAÇÕES

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) dos precursores(HDL) foram obtidas depositando os materiais em porta-amostra de alumínio, e utilizando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. A radiação corresponde a linha $K\alpha$ do cobre (Cu), $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. Os difratogramas foram registrados com velocidade de 2° min^{-1} e passo de 0,02 graus. Os filmes HDL/biopolímero foram depositados em um porta amostras vazado de alumínio e os difratogramas foram obtidos com velocidade de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ e passo de 0,02 graus, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000.

5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR para os HDL foram coletados em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB100 (DQ-UFPR). Foram preparadas pastilhas de KBr usando uma mistura de 1% (m/m) da amostra com KBr seco e prensadas com 7 ton. por cerca de 60 s. Para os filmes e os polímeros foi acoplado ao equipamento um acessório de refletância total atenuada (ATR). Todos os espectros foram obtidos na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

5.3 MEDIDAS DE ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas em um equipamento NETZSCH STA 449 F1 Júpiter sob um fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando cadinhos de alumina, taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperaturas variando de 25 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

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: aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C (a 10 °C.min⁻¹) estabilizado por 5 min, resfriamento até -120 °C (a 10 °C.min⁻¹) e aquecimento até 350 °C (a 10 °C.min⁻¹).

5.5 MEDIDAS REOLÓGICAS

As análises reológicas em regime oscilatório foram realizadas em um reômetro Haake RS 1, com controle de temperatura (25 °C) através de um banho termo circulante Haake (DC30) e sensores Z20 DIN e C60/2Ti adequados para cada faixa de viscosidade. Todo o sistema estava acoplado a um computador com software Haake rheometer. Antes de realizar as análises dos espectros mecânicos (módulos de cisalhamento elástico ou de armazenamento (G') e de cisalhamento viscoso ou de perda (G'') em função da frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0 a 500 Pa com frequência (1 Hz) Neste estudo, após a varredura de tensão, os valores de tensão determinados para a varredura de frequência foram 10 Pa. As varreduras de frequência nas amostras foram feitas em deformação oscilatória de baixa amplitude, na faixa de 0,05 a 10 Hz na temperatura de 25 °C.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO EM ENERGIA (MEV-EDS)

As medidas de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) foram obtidas utilizando um microscópio TESCAN VEGA3 LMU (EDS-Oxford), com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm² com uma tensão de 8 kV. As amostras em pó foram depositadas em porta-amostra de alumínio, utilizando-se uma cola adesiva. Após as medidas de Espectroscopia de Energia dispersiva (EDS), as amostras foram metalizadas para obtenção das

micrografias e mapeamento químico, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se o mesmo microscópio. Para análise dos filmes HDL/biopolímero, as amostras foram preparadas por quebra criogênica utilizando nitrogênio líquido e coladas ao porta-amostra com uma mistura de esmalte e grafite em pó.

5.7 POTENCIAL ZETA

As medidas do Potencial Zeta (ζ) foram realizadas em um equipamento Stabino®Control 2.00.23, à temperatura ambiente. O HDL e os polímeros (CMC e GUAR) foram dispersos em água purificada (MilliQ System Millipore) na concentração de 0,5mg/mL. As leituras em triplicata foram realizadas após cinco minutos de equilíbrio. Partindo do pH inicial, variou-se o pH até 10 através da titulação com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 Mol.L⁻¹. A titulação ácida até o pH 3 foi realizada através da adição com uma solução de ácido clorídrico 0,1 Mol.L⁻¹.

5.8 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

A amostra foi injetada no SEC contendo coluna de polimetacrilato da Shodex-OH Pack SB-806M-HQ L007054 (Japão), com limite de exclusão de 2x10⁷ g.mol. L⁻¹, e eluída com fluxo de fase móvel de 0,4 mL.min⁻¹. O sistema do SEC estava acoplado a um refratômetro diferencial, a um detector viscosimétrico e a um detector de espalhamento de luz laser, comprimento de onda de 632,8 nm, modelo 270 Dual Detector (Viscotek), a baixo ângulo, 7° (LALLS, do inglês 50 Low Angle Laser Light Scattering) e a ângulo reto, 90° (RALLS, do inglês Right Angle Laser Light Scattering). Como eluente foi utilizada a mesma solução aquosa (0,1 Mol.L⁻¹ de NaNO₃, contendo 200 ppm de azida de sódio) da preparação da amostra. Para a padronização do equipamento quanto ao detector de IR e normalização do detector de espalhamento de luz, foram utilizados padrões cromatográficos de massa molar conhecida, o poli (óxido de etileno) (22.000 g.mol⁻¹) e a dextrana (70.000 g.mol⁻¹) de procedência da Viscotek, preparadas previamente no mesmo solvente. A compilação dos

resultados obtidos pelos detectores, a saber: massa molar média-ponderal (M_w), massa molar média-numérica (M_n), dispersão (\mathcal{D}), raio de giração (R_g) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) foi realizada pelo Software OmniSec 4.7 (Viscotek).

5.9 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina universal Instron 5567 equipada com uma célula de carga de 1KN, velocidade de 5mm/min e com as garras espaçadas em 10mm nos filmes. Foram utilizados 10 corpos de prova, mantidos em condições ambientes, com umidade de $50\% \pm 10\%$ por um período mínimo de 7 dias. Os filmes ensaiados possuíam 50mm de comprimento, 10 mm de largura e aproximadamente 0,1 mm de espessura.

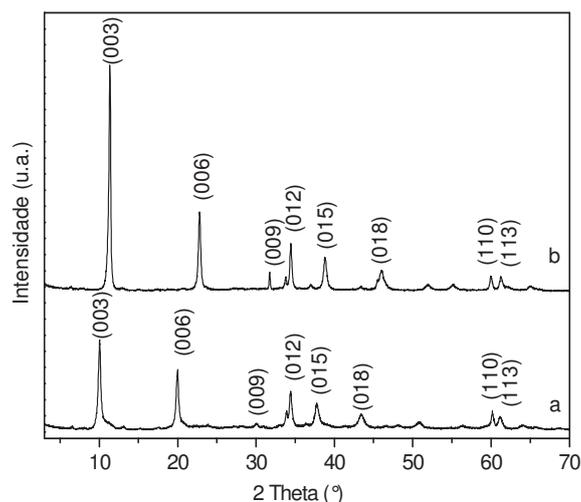
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO O ÍON CLORETO

6.1.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos HDL sintetizados a partir de sais de nitrato, na razão molar de 3:1, primeiro contendo o íon nitrato Zn/Al-NO₃ utilizando-se o método de hidrólise da ureia (Fig. 10-a) e após realizada a troca iônica para o íon cloreto (Fig. 10-b).

FIGURA 10: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS HDL Zn/Al-NO₃ (a) E Zn/Al-Cl (b)



Ao observar os difratogramas de raios X é possível perceber que os produtos formados a partir da síntese de hidrólise da uréia são caracterizados por uma sequência de picos basais (00l), indicando o empilhamento das lamelas (PUSHPARAJ *et al*, 2015, JAERGER, 2013).

Os picos de difração foram indexados sobre um sistema hexagonal com simetria romboédrica (grupo espacial R-3m) sendo que a presença do pico (012) indica a formação do polítipo 3R. O espaçamento basal foi calculado a partir da reflexão de maior ordem (009) utilizando a lei de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$, onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $d = \text{distância basal (}\text{\AA})$, $n = \text{ordem do pico}$ e $\theta = \text{ângulo de Bragg}$

(°)sendo que o valor obtido de 8,89 Å para o composto (a) típico da intercalação do íon nitrato e para o composto (b) 7,78 Å, valor típico para a intercalação do íon cloreto (MOREL-DESROSIERS *et al.*, 2003).

Pode-se calcular também o parâmetro de rede “a” (3,081 Å) para o composto (b) e para o (a) (3,072 Å), representando a distância entre os metais na lamela. O cálculo deste parâmetro está baseado na distância média entre os cátions metálicos e foi feito a partir da equação $a=2d_{(110)}$ usando o pico (110). A diferença no parâmetro de rede “a” pode ser atribuída a uma coprecipitação incompleta do Zn^{2+} , ocorrendo assim um excesso de Al^{3+} que pode ter sido precipitado como materiais amorfos, hidróxidos simples ou óxidos em vez de ser incorporado na estruturado HDL. A distância M-M média é refletida pelo parâmetro de rede “a”, que diminuiu com o aumento da concentração de M^{+3} (PUSHPARAJ *et al.*, 2015).

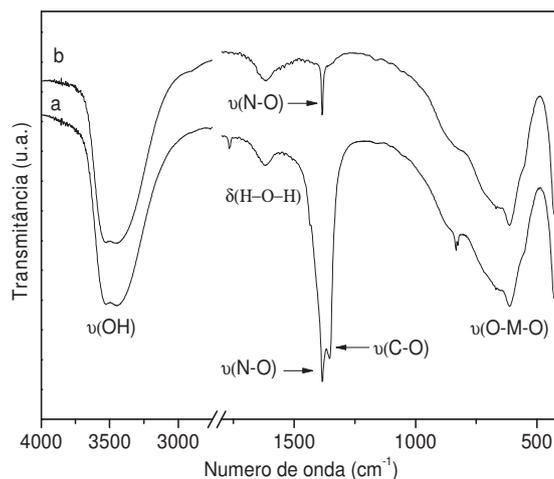
6.1.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia é um método de caracterização física para análises qualitativas e mede diferentes tipos de vibração entre átomos de acordo com suas ligações. Isto é possível porque ligações químicas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a sua composição. Na Figura 11 são apresentados os espectros de FTIR dos HDL Zn/Al-NO₃ e Zn/Al-Cl. Foram observados em ambos os espectros, bandas alargadas de absorção em torno de 3500-3400 cm⁻¹, atribuídas as vibrações referentes ao estiramento das ligações O-H da lamela e moléculas de água que estão presentes no material (LIU *et al.*, 2015; ZHENLAN *et al.*, 2009).

Em 1636 cm⁻¹ foram observadas bandas correspondentes a deformação angular das moléculas de água. A presença do íon carbonato e nitrato é confirmada por duas bandas separadas em 1357 cm⁻¹ e 1382 cm⁻¹ atribuídas respectivamente aos estiramentos das ligações C-O do carbonato e N-O do íon nitrato (Fig. 11-a). Vibrações de flexão M-OH e vibrações das ligações de rede M-O são encontradas na região abaixo de 600 cm⁻¹ (LIU *et al.*, 2015; ARIZAGA, 2008; SILVERSTEIN, 1979). Somente uma pequena banda foi mostrada na

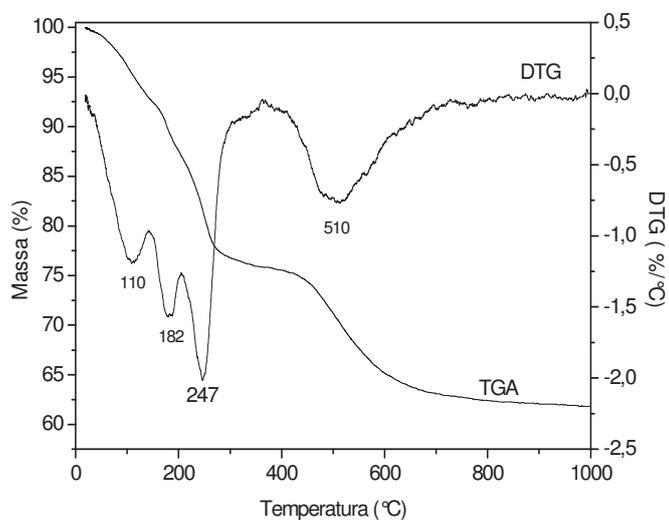
região de $1360\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ após a reação de troca iônica e atribuída aos íons nitrato (Fig. 11-b), mostrando que mesmo após a troca pelos íons cloreto existe uma pequena contaminação pelos íons nitrato.

FIGURA 11: ESPECTROS DE FTIR DOS HDL Zn/Al-NO₃ (a) E Zn/Al-Cl (b).



6.1.3 Medidas de análise termogravimétrica (TGA).

FIGURA 12: CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG) DO HDL Zn/Al-Cl



A curva de TGA (Fig. 12) demonstra que o HDL Zn/Al-Cl apresenta uma perda de massa de 7,26% no intervalo de 25 °C a 145 °C o que corresponde a remoção de umidade, à eliminação das moléculas de água associadas aos ânions (pico em 110 °C na curva de DTG). O segundo e o terceiro evento de perda de massa foram atribuídos à perda parcial dos íons CO_3^{2-} e Cl^- presentes no espaço interlamelar e a desidroxilação da estrutura do HDL (picos em 182 °C e 247 °C na curva de DTG).

Somando-se os eventos de perda de massa até 400 °C (equivalente a 24,47%). O último evento (pico em 510 °C na curva de DTG) foi atribuído à remoção dos carbonatos metálicos e a formação de óxidos (perda de massa total de 38,18%). A massa residual em 1000 °C foi de 61,82% (em base seca, 66,66%), O valor de massa residual esperado para uma razão molar Zn/Al 3:1 é de 74,78%. Essa diferença está associada à dificuldade de mensurar a massa da amostra anidra e eventual redução da razão molar, como pode ser visto na análise de EDS.

6.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos de HDL mostram cristais na forma de placas e aglomerados de cristais com arestas arredondadas e não muito definida, tanto para o HDL Zn/Al- NO_3 (Fig. 13) quanto para o HDL Zn/Al-Cl (Fig. 15). Para a análise de EDS (Fig. 14 e 16) foram medidos cinco espectros em regiões diferentes da amostra (Fig. 17 e 18). No HDL Zn/Al- NO_3 foi observada a presença dos elementos oxigênio, carbono, alumínio, zinco e nitrogênio, enquanto que no HDL Zn/Al-Cl, o nitrogênio foi substituído pelo cloreto, ambos condizentes com a composição esperada para os HDL.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentadas as composições das amostras Zn/Al- NO_3 e Zn/Al-Cl coletadas nas cinco regiões apontadas nas Figuras 17 e 18 em percentual atômico.

FIGURA 13: IMAGENS DE MEV DO HDL Zn/Al-NO₃ COM AMPLIAÇÕES DE 15 Kx (A) 25 Kx (B) 30 Kx (C) E 35Kx(D)

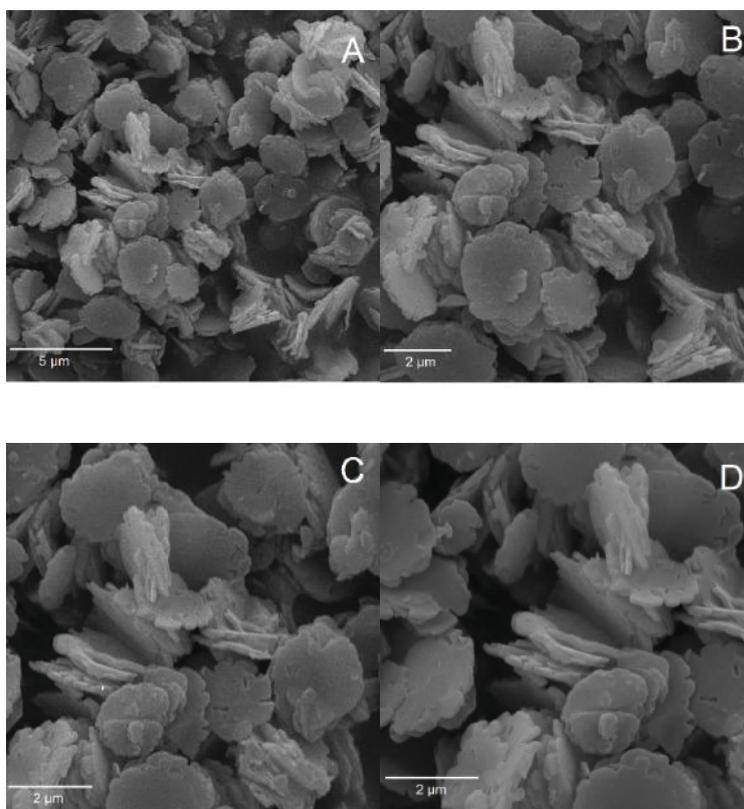
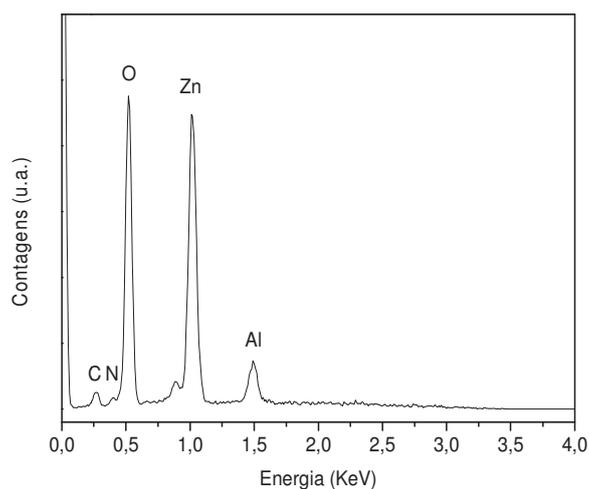


FIGURA 14: ESPECTRO DE EDS PARA O HDL Zn/Al-NO₃.



Para o HDL Zn/Al após intercalação de íons nitrato e cloreto, onde as fórmulas teóricas dos materiais são $Zn_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2.(A^{-n})_{0,25}.nH_2O$ onde $A = NO_3^-$ e Cl^- , as razões entre as percentagens atômica teórica de Zn/Al de 3:1, são próximos daquelas encontradas para os dois materiais, respectivamente de: 2,60

e 2,67, verificando-se que a fórmula média se aproxima de $Zn_{0,73}Al_{0,27}(OH)_2(A^{-n})_{0,27}.nH_2O$ (onde $A^{-n} = NO_3^-$ e Cl^-).

FIGURA 15: IMAGENS DE MEV DO HDL Zn/Al-Cl COM AMPLIAÇÕES DE 15 KX (A) 25 kX (B) 30 kX (C) E 35kX (D)

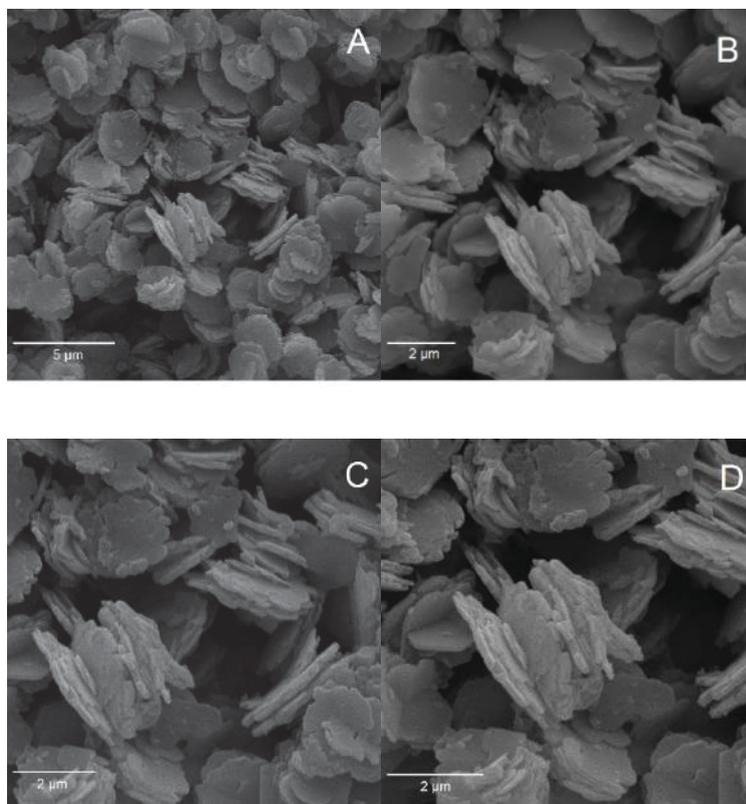
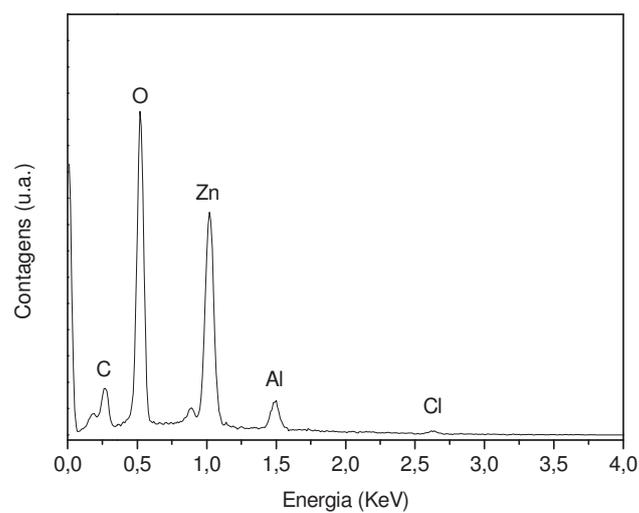


FIGURA 16: ESPECTRO DE EDS PARA O HDL Zn/Al-Cl.



As diferenças da razão molar nos dois casos podem estar associadas à heterogeneidade da amostra. PUSHPARAJ *et al.* (2015) apontam que o método de síntese de HDL baseado no método da hidrólise da ureia tende a formar um material heterogêneo. De acordo com STAAL *et al.*, (2017) isto ocorre pois há três reações que competem durante o método da ureia devido a um gradiente de pH. Inicialmente, ocorre a precipitação de hidróxido de alumínio, isso faz com que alguns dos cátions alumínio sejam inacessíveis durante as fases posteriores da síntese e, portanto, força a formação de hidrozincita (hidroxicarbonato de zinco) além de HDL.

FIGURA 17: REGIÃO DOS 5 ESPECTROS COLETADOS PARA O HDL Zn/Al-NO₃.

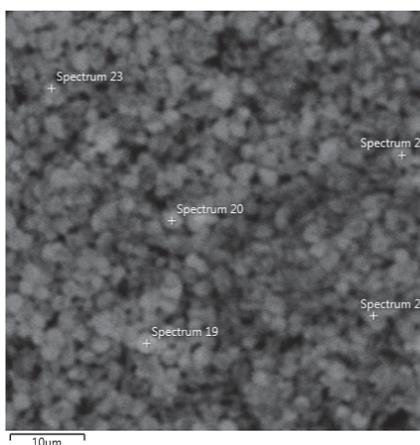
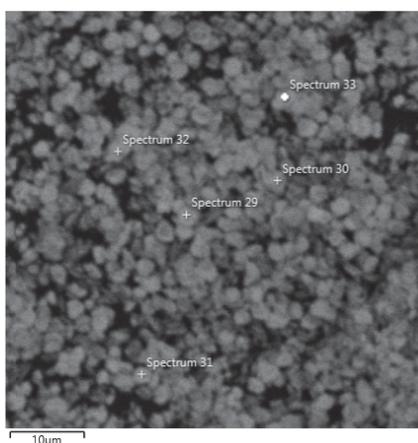


FIGURA 18: REGIÃO DOS 5 ESPECTROS COLETADOS PARA O HDL Zn/Al-Cl.



Foram realizadas análises de mapeamento químico (Fig. 19) para o HDL Zn/Al-Cl. Percebe-se que todos os elementos esperados para os HDL foram observados, o que atesta a homogeneidade das amostras.

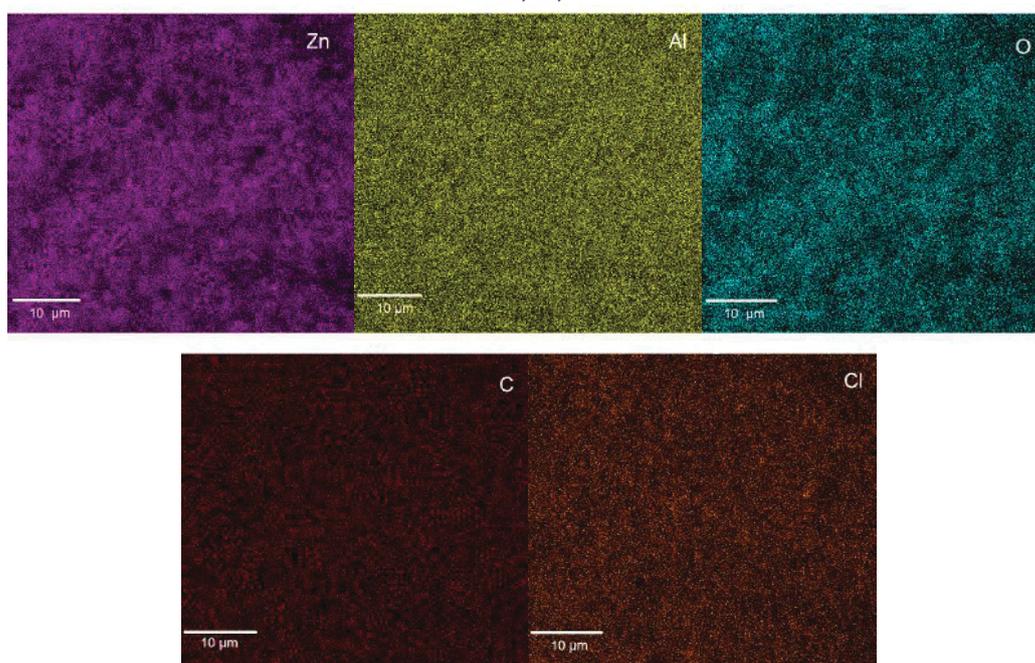
TABELA 3: RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA Zn/Al-NO₃,
OBTIDOS EM 5 REGIÕES PONTUAIS.

Elementos	Porcentagem atômica (%)					Média	Desvio padrão
	1	2	3	4	5		
C	28.8	29.6	25.1	34.6	25.2	29	3
O	43.0	54.9	53.9	47.0	54.7	51	5
Al	6.5	3.4	6.8	2.4	7.3	5	2
N	1.5	1.2	2.7	1.4	2.2	1,8	0,5
Zn	20.2	10.9	11.5	14.62	10.6	14	4
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	-----	-----

TABELA 4: RESULTADOS DA ANÁLISE DE EDS PARA A AMOSTRA Zn/Al-Cl,
OBTIDOS EM 5 REGIÕES PONTUAIS.

Elementos	Porcentagem atômica (%)					Média	Desvio padrão
	1	2	3	4	5		
C	15.7	10.3	10.4	9.7	9.9	12	2
O	54.6	45.4	54.6	54.0	56.2	53	4
Al	8.1	10.2	7.7	9.0	8.7	8,4	0,8
Cl	-	11.7	5.1	3.4	3.3	6	3
Zn	21.6	22.4	22.2	24.0	22.0	22	1
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	-----	-----

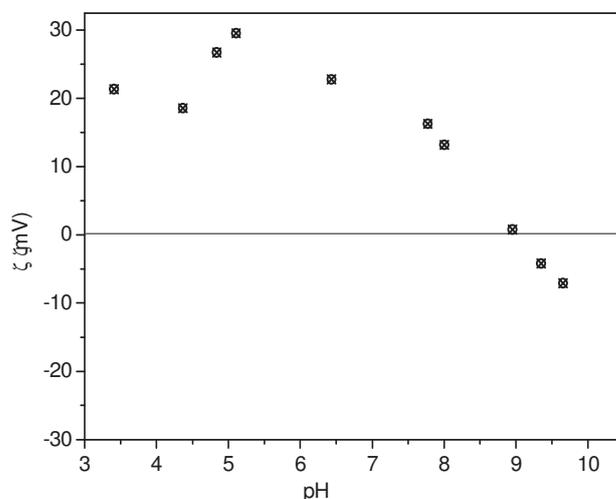
FIGURA 19: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O HDL Zn/Al-Cl DOS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.



6.1.5 Potencial zeta (ζ)

O principal motivo para determinar o potencial zeta das dispersões de HDL foi para obter uma indicação da magnitude do potencial em torno da partícula. A medida do potencial zeta indica o potencial da dupla camada iônica formada na superfície das partículas, medindo as forças eletrostáticas repulsivas e atrativas, que pode ser influenciado pelas alterações na interface com o meio dispersante, devido à dissociação de grupos funcionais na superfície ou adsorção de espécies iônicas que estão presentes no meio aquoso da dispersão. O potencial zeta do HDL (Fig. 20) em diferentes pH na dispersão mostrou ser em grande parte positivo e distribuídos de -8 a 32 mV, coerentes com os resultados de MIRHOSSEINI *et al.*, 2008 e YANG *et al.*, 2006. O potencial zeta inicial dado pelo instrumento foi de 23 mV (XU *et al.*, 2008).

FIGURA 20: POTENCIAL ZETA DE Zn/Al-CI *VERSUS* O pH DA SOLUÇÃO



O potencial zeta positivo das partículas de HDL é atribuído principalmente à sua estrutura positivamente carregada. A região superficial apresenta disparidade entre as espécies químicas que a compõe, ao contrário do que ocorre na região interlamelar, onde as diferentes espécies químicas estão em equilíbrio. Devido a isto, ânions, ou outros intercalantes são adsorvidos na superfície da lamela. Uma vez que o carbonato é mais fortemente adsorvido na superfície do que o cloreto, mais carbonato é mantido na superfície externa e

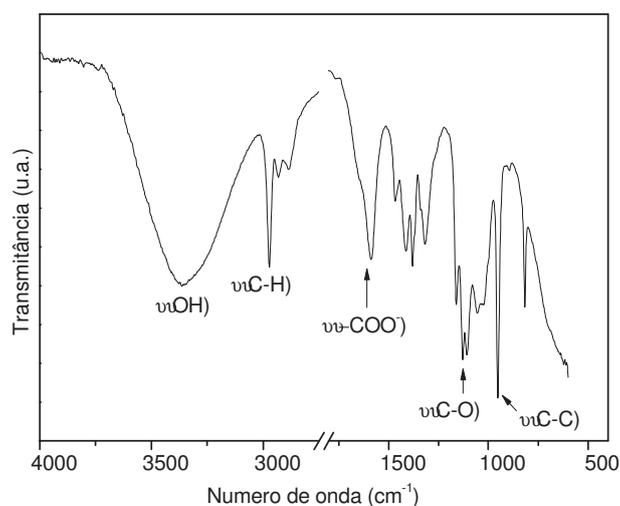
menos na camada de difusão, assim partículas com carbonato tendem a apresentar um potencial zeta menor em relação a íons como nitrato e cloreto (XU *et al.*, 2008; YANG *et al.*, 2006).

6.2 BIOPOLÍMEROS

6.2.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) para a CMC

O espectro de FTIR-ATR da CMC (Fig. 21) apresenta uma banda alargada de absorção na região de 3400 cm^{-1} devido à frequência de vibrações da ligação O-H.

FIGURA 21: ESPECTRO DE FTIR-ATR DA CMC.

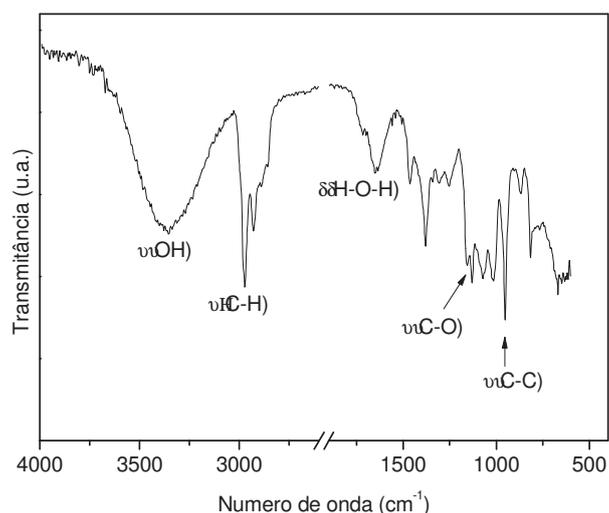


Em 2900 cm^{-1} são observadas bandas relativas as vibrações do estiramento de ligações C-H (HABIBI, 2014; BISWAL e SINGH, 2004). A presença de uma banda de absorção forte em 1600 cm^{-1} confirma a presença do grupo COO^- , que pertence à vibração de ligações do grupo carboxílico. A vibração típica da CMC na região de 1100 cm^{-1} representa as vibrações das ligações C-OH (HABIBI, 2014; BISWAL e SINGH, 2004).

6.2.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) para a GUAR.

Nos espectros de FTIR-ATR da GUAR (Fig. 22), são observadas bandas na região de 3300 cm^{-1} , que estão relacionadas às vibrações O-H tanto do polímero quanto da molécula de água. As bandas observadas entre 1000 e 1200 cm^{-1} se referem às ligações C-C-O, C-O altamente acoplado e C-O-C, modos de vibração das ligações da rede polimérica. A banda na região de 1650 cm^{-1} corresponde a flexão da molécula de água (MUDGIL *et al.*, 2012; WANG e WANG, 2009).

FIGURA 22: ESPECTRO DE FTIR-ATR DA GUAR.



6.2.3 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Foram realizados experimentos de SEC, a fim de determinar as características físico-químicas dos polímeros utilizados (TABELA 5). Tal análise permite a verificação da conformação polimérica em solução, massa molar e dispersão. Sendo assim, a M_w , uma das principais características físico-químicas de polissacarídeos solúveis em água, o valor encontrado para este parâmetro foi de $7,86 \times 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a CMC e $2,4 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a GUAR. A massa molar é uma característica fundamental dos polissacarídeos, e sua determinação é importante em relação a muitas propriedades físicas desses materiais.

TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MACROMOLECULARES DA CMC E GUAR

Parâmetros	CMC	GUAR
M_w (g/mol)	78.600	240.000
M_w/M_n	2,1	1,0
Raio de giro (nm)	18	25
Coefficiente “α” Mark-Houwink	0,8	0,6
Recuperação (%)*	90	88

* Representa a relação entre a quantidade de polímero quantificado pelo SEC e a massa inicial injetada.

Os polissacarídeos são polidispersos em termos de massa molar, o que significa que cada polissacarídeo, mesmo com mesma denominação, contém cadeias de diferentes massas molares. A distribuição da massa molar para um determinado polissacarídeo varia, dependendo dos fatores como ambiente de síntese e as condições de extração usadas para isolar o polissacarídeo (WANG e CUI, 2005).

A distribuição de massa molar, ou polidispersão (\bar{D}) é determinada a partir da razão M_w/M_n , chamada de dispersão, é uma medida útil sobre a distribuição de massa molar do polímero (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). Altos valores de \bar{D} indicam uma ampla distribuição com quantidades dos materiais em ambos os extremos. Quando \bar{D} tem valor igual a 1, indica que todas as moléculas poliméricas têm a mesma massa molar (SUN, 1922).

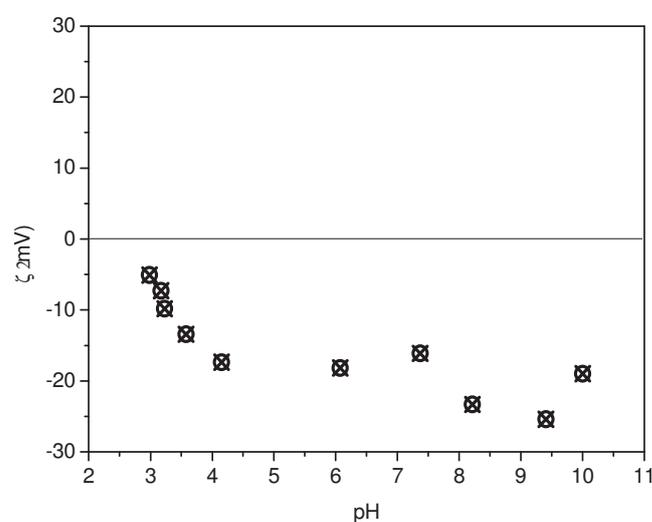
A viscosidade de uma dispersão de polímero é útil por fornecer informações sobre o tamanho e a forma das cadeias macromoleculares em solução. A análise da viscosidade de uma dispersão polimérica diluída, resulta na obtenção de parâmetros relativos ao comportamento da cadeia isolada em meio solvente. O principal desses parâmetros é denominado viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (relacionada ao volume hidrodinâmico da cadeia) e os valores de diversas constantes matemáticas (constante de HUGGINS e KRAEMER) que informam a qualidade do solvente, ou seja, o grau de afinidade desse último pelo polímero (DELPECH *et al.*, 2007).

A $[\eta]$ é definida como o valor de viscosidade reduzida à diluição infinita ($c \rightarrow 0$), é uma indicação da dimensão espacial das moléculas do polímero em uma solução diluída. A dependência da $[\eta]$ está diretamente relacionada com a massa molar e pode fornecer informações sobre a dimensão dos polímeros e sobre a arquitetura, quando relacionadas à equação de Mark-Houwink-Sakurada, $[\eta] = KM^\alpha$. Onde, K e α são constantes para um determinado sistema envolvendo polímero/solvente/temperatura (MOREIRA *et al.*, 2004). O valor do coeficiente “ α ” de Mark-Houwink (0,8 para a CMC e 0,6 GUAR) estão de acordo com os dados descritos por HULME (1988) e BEER *et al.*(1999), sugerindo cadeias com conformação mais rígida e ao acaso.

6.2.4 Potencial zeta (ζ)

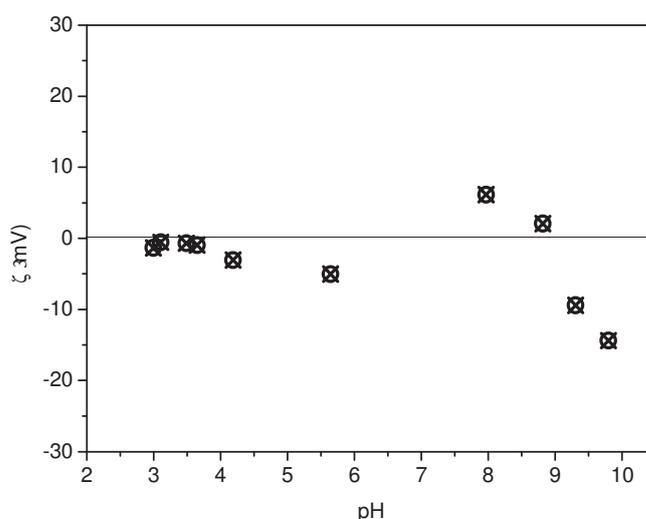
O potencial zeta (ζ) reflete o potencial no plano hidrodinâmico de cisalhamento da partícula, e está relacionado a superfície das partículas medindo as forças eletrostáticas repulsivas e atrativas, sendo estes influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície (SCHAFFAZICK *et al.*, 2003). Os resultados do potencial- ζ dos polímeros (Fig. 23 e 24) mostraram que ambos apresentam cargas em sua superfície, para a temperatura e solventes utilizados.

FIGURA 23: POTENCIAL ZETA DA CMC *VERSUS* O pH DA SOLUÇÃO.



O potencial zeta da CMC em diferentes pH na dispersão mostrou ser negativo e distribuídos de -5 a -35,4 mV e a GUAR de 6 a -14 mV (STEENBERG e HARRIS, 1984). A carga negativa é atribuída na estrutura de algumas moléculas devido à presença em grande quantidade de hidroxila e carboxila para CMC (SIBAJA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2015). Os valores de potencial zeta para GUAR também podem ser atribuídos à presença de frações proteicas ou até mesmo adsorção de íons presentes na solução, o que confere um potencial zeta, que apesar de negativo, é muito próximo a zero. Nos experimentos apresentados na Figura 24, observa-se que o potencial zeta negativo da GUAR foram observados, de forma mais significativa, em valores de pH acima de 9, o que foi atribuído para as amostras a ionização das hidroxilas, como a formação de alcóxidos.

FIGURA 24: POTENCIAL ZETA DA GUAR *VERSUS* O pH DA SOLUÇÃO.



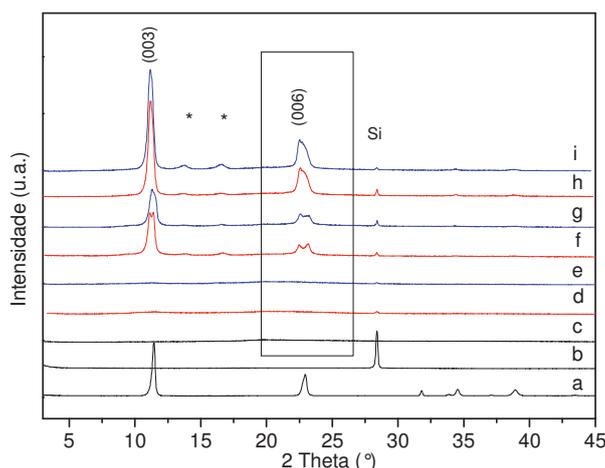
Assim, ambos apresentam cargas opostas ao HDL, viabilizando interações de natureza eletrostática, entretanto para a GUAR tais interações apenas seriam mais evidenciadas em $\text{pH} > 8$, fato que ocorre em toda a faixa de pH para a CMC.

6.3 COMPÓSITOS DERIVADOS DE CMC E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO ÍONS CLORETO

6.3.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X para os compósitos obtidos com a CMC e o HDL intercalado com ânions cloreto. Para a análise foram utilizadas as amostras contendo 0,99, 4,76 e 9,09% de carga. Os filmes foram secos em placas de Petri para a análise de DRX e foram avaliadas a face superior e a face inferior (em contato com o molde) com o objetivo de identificar uma possível sedimentação da carga, o que não aconteceu. Podem ser observadas, para todos os compósitos, as reflexões características da carga de HDL, sem nenhuma contribuição da CMC. Observa-se também que o aumento da porcentagem de carga na matriz polimérica, correspondeu ao aumento da intensidade dos picos para os planos de reflexão basal, descartando o processo de esfoliação.

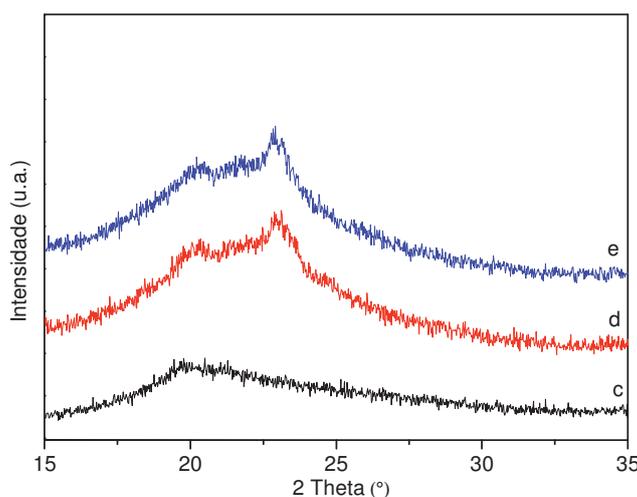
FIGURA 25: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HDL Zn/Al-Cl (a), SILÍCIO (b), CMC (c) E COMPÓSITOS DE GUAR, NA PARTE SUPERIOR (CURVAS VERMELHAS) E INFERIOR (CURVAS AZUIS) DO FILME, 0,99% (d-e), 4,76% (f-g), 9,09 % (h-i). * FASES NÃO IDENTIFICADAS.



Com o intuito de verificar se ocorria deslocamentos do filme na superfície do porta-amostras foi utilizado silício em pó como padrão interno e os difratogramas foram corrigidos. Na menor concentração (0,99%), não são observados picos de difração do HDL utilizado como carga, mas a 4,76% e a

9,09% essa presença é clara. Observa-se também que os picos basais (mais claro nos picos 006) mostram um desdobramento em duas distâncias basais. Deste modo foi possível calcular os valores dos espaçamentos basais dos HDL na face inferior: 7,88 e 7,66Å (Fig. 25-g – 4,76%) e 7,79 e 7,70 Å (Fig. 25-i – 9,09%) e face superior apresenta 7,91 e 7,68 Å (Fig. 25-f – 4,76%) e 7,89 e 7,74 Å (Fig. 25-h – 9,09%). Uma hipótese, relacionada a esse desdobramento, é a reação de troca iônica dos íons cloreto por íons carbonato, os quais apresentam valores de espaçamentos basais próximos e até fases estratificadas envolvendo ambos intercalados simultaneamente. É possível observar também que a largura dos picos a meia altura é da mesma ordem de grandeza, sugerindo que não houve sedimentação das partículas maiores no lado inferior do filmes ou a presença de micro deformações na amostra o que pode causar o alargamento dos picos. Observa-se a ocorrência de novos picos de difração extras nos difratogramas (*) contendo maior teor de HDL (Fig. 25-h,i) (d= 6,3 e 5,3 Å) porém essas fases não puderam ser identificadas. Na Figura 26 é apresentado o difratograma de raios X da CMC e o compósito na porcentagem de 0,99% de carga no intervalo de 15 a 35 ° (2 Theta) para uma melhor visualização do halo de difração referente ao polímero CMC.

FIGURA 26: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X PARA O INTERVALO DE 15 A 35° (2 THETA (°)) DE CMC (c),E COMPÓSITOS DE CMC COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Zn/Al-Cl: 0,99% SUPERIOR (d), 0,99% INFERIOR(e).

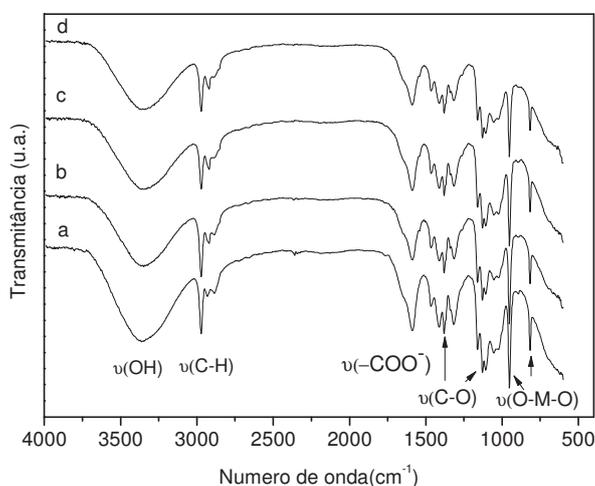


6.3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Uma banda de absorção forte em 1600 cm^{-1} que confirma a presença da ligação C-O, pertencente ao grupo carboxílico. A vibração típica da CMC na região de 1100 cm^{-1} representa as vibrações das ligações C-OH (HABIBI, 2014; BISWAL e SINGH, 2004). A presença de picos na região de 800 cm^{-1} do HDL também está presente na CMC (YADOLLAHI *et al.*, 2014; YADOLLAHI e NAMAZI, 2013), dificultando a atribuição.

O espectro de FTIR-ATR da CMC (Figura 27) apresentou uma banda alargada de absorção na região de 3400 cm^{-1} devido à frequência de vibrações da ligação O-H. Em 2900 cm^{-1} relativas as vibrações do estiramento de ligações C-H, que aparecem também no HDL, uma banda alargada de absorção em torno de 3500 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} , atribuída as vibrações referentes ao estiramento dos grupos OH das superfícies das lamelas, das vibrações das moléculas de água que estão presentes no material (LIU *et al.* 2015; ZHENLAN *et al.*, 2009). Os espectros dos filmes compósitos CMC-HDL apresentam bandas correspondentes à matriz CMC e não é possível indicar bandas que possam ser atribuídas ao HDL.

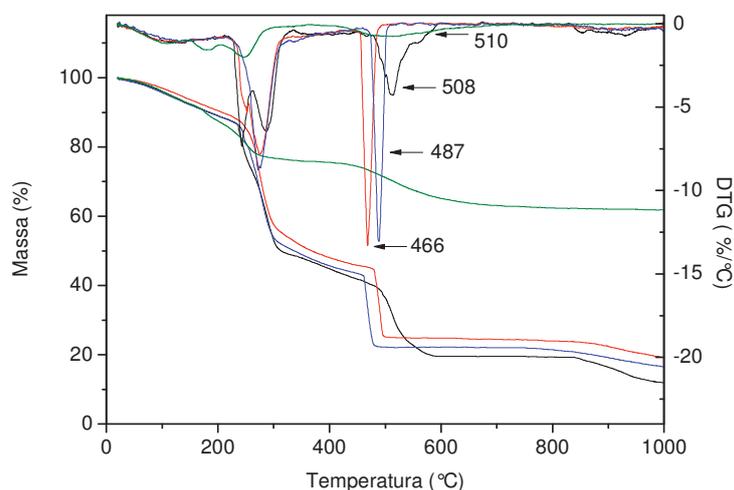
FIGURA 27: ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS COMPÓSITOS DE CMC(a) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CARGA (Zn/Al-Cl): 0,99% (b) 4,76% (c) E 9,09% (d).



6.3.3 Medidas de análise termogravimétrica (TGA) nos compósitos de CMC/HDL.

Nas curvas de TGA são evidenciados para todos os compósitos (Fig. 28) o primeiro evento de perda de massa, entre 25 °C e 215 °C (~ 12 %), atribuídos à perda de umidade da amostra. A decomposição térmica ocorre em duas etapas, com diferentes perdas de massa. Uma entre 220 °C e 340 °C relativa à decomposição da cadeia principal seguido pela despolimerização, que acontece em razão à clivagem de ligações glicosídicas (BISWALL e SINGH (2004)). As curvas das amostras dos compósitos CMC/HDL com respectivamente 0,99, 4,76 e 9,09 % de carga mostraram diferentes comportamentos. Relacionando-se as temperaturas de degradação do segundo evento térmico, o abaixamento da estabilidade térmica é observado com o aumento do teor de carga (508 °C para 0,99 % de HDL, 487 °C para 4,76 % e 466 °C para 9,09 % de carga).

FIGURA 28: CURVAS DE TGA E SUAS DERIVADAS (DTG) DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL CONTENDO 0,99% (CURVAS PRETAS), 4,76% (CURVAS AZUIS), 9,09 % (CURVAS VERMELHAS) DE CARGA E DO HDL (CURVAS VERDES).



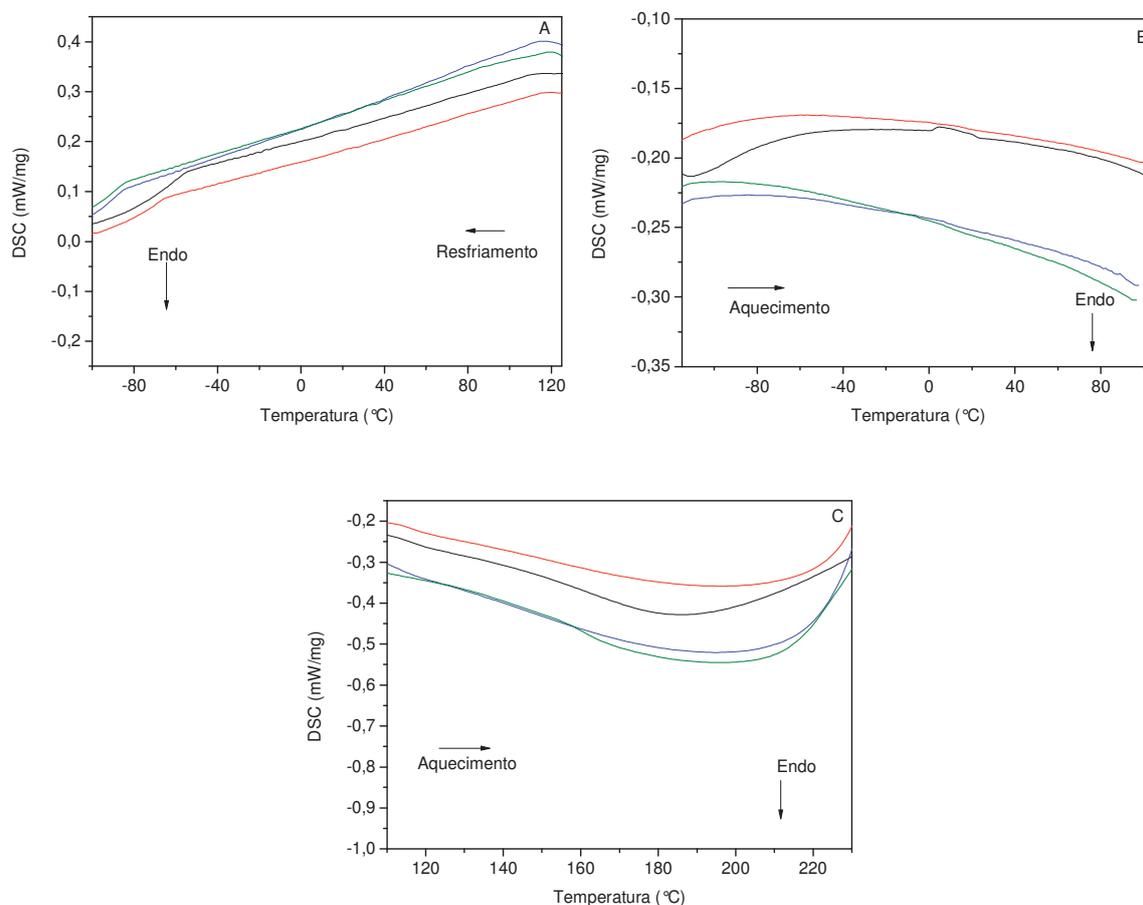
A decomposição do HDL (Fig. 28) após remoção da umidade, correspondentes ao segundo e terceiro evento de perda de massa que são atribuídos a perda parcial dos íons CO_3^{-2} e Cl^- presentes no espaço interlamelar e a desidroxilação da estrutura do HDL (picos em 182 °C e 247 °C na curva de DTG). O último evento (em 510 °C na curva de DTG) foi atribuído à remoção dos

carbonatos metálicos e a formação de óxidos. A massa residual em 1000 °C para o HDL foi de 61,82 % (em base seca, 66,66 %). O teor de cinzas dos compósitos mostra linearidade com a proporção de carga na matriz, sendo que apresentam em 1000 °C massa residual de 11,99 % para o menor teor de carga (em base seca 13,60 %), 16,21% (base seca 18,41 %) para a porcentagem intermediária e 19,26 % (base seca 21,51 %) para a maior porcentagem de carga.

6.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nas medidas de DSC, dos compósitos CMC/HDL nas condições medidas não foi observado nenhum pico de DSC.

FIGURA 29: CURVAS DE DSC: (A) CICLO DE RESFRIAMENTO E (B) PRIMEIRO CICLO DE AQUECIMENTO E (C) SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO: CMC (CURVA PRETA) E COMPÓSITOS CONTENDO 0,99% (CURVA VERMELHA), 4,76% (CURVA AZUL) E 9,09% (CURVA VERDE) DE CARGA.



No difratograma de raios X do polímero (Fig. 26) é observado um material amorfo, sendo os compósitos constituídos predominantemente por esse material amorfo, não foi identificado nenhum pico que pudesse ser atribuído a algum evento térmico.

Na Figura 29C, são observados picos endotérmicos largos atribuídos à decomposição da cadeia principal seguido pela despolimerização, como pode ser observado também nas medidas de TGA, referente ao primeiro evento principal de degradação. Observa-se que com o aumento do teor da carga, ocorre um aumento discreto na intensidade do pico, no entanto na faixa de temperatura analisada percebeu-se pouca interferência da carga.

6.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A Figura 30 mostra as imagens de MEV para os compósitos de CMC contendo o Zn/Al-Cl como carga, 0,99%, 4,76% e 9,09 %, realizadas três ampliações diferentes para cada amostra, sendo estas em 1kX, 10kX e 50Kx.

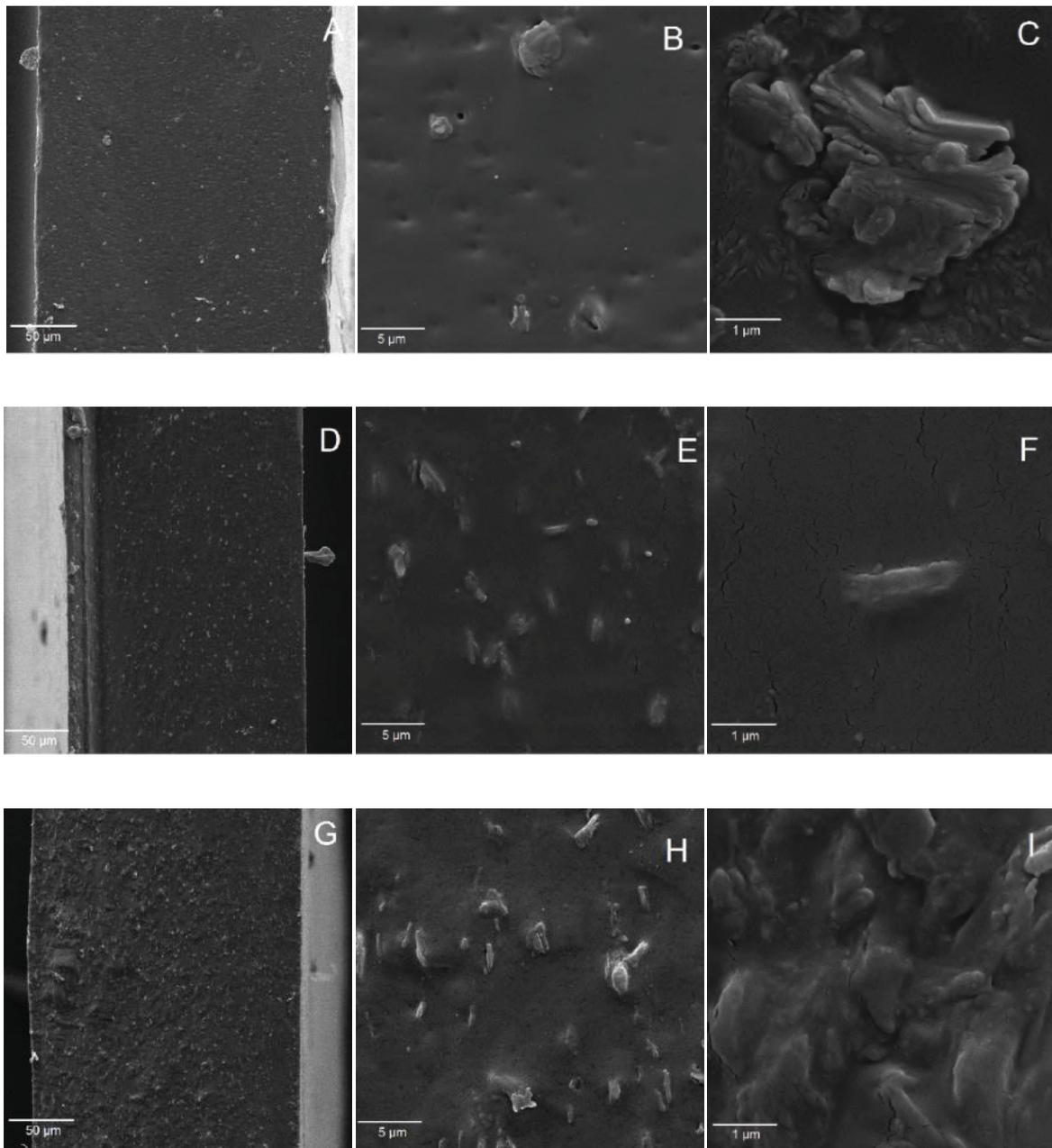
Ao analisar as imagens em menores magnificações podemos perceber que as partículas de HDL (as regiões mais claras), estão bem dispersas na matriz polimérica e o perfil das amostras é homogêneo.

Os pequenos espaços atribuídos aos HDL que foram arrancados da matriz polimérica durante a quebra criogênica. Imagens obtidas com maiores magnificações mostram cristais micrométricos aglomerados e embebidos na matriz polimérica. Pequenas fissuras foram também observadas e são provavelmente provocadas pelo feixe de elétrons.

Na técnica de EDS apresentadas na Figura 31 observa-se que com o aumento do teor de carga, as porcentagens de zinco, alumínio e cloreto também aumentam (TABELA 6), o que seria esperado, sendo a matriz polimérica constituída predominantemente por carbono e oxigênio. Foram realizadas análises de mapeamento químico (Fig. 32, 33 e 34) para os compósitos de CMC/HDL, é observada a distribuição homogênea dos elementos Zn, Al, O, C e Cl na matriz polimérica, sendo que o Zn, Al e o Cl são provenientes da carga, a que parece estar bem distribuída em toda a matriz polimérica, apresentando

pontos mais concentrados para o zinco, atribuído aos cristais de HDL na superfície.

FIGURA 30: IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS DOS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-CI NAS PORCENTAGENS DE CARGA 0,99 % (A, B, C) 4,76 % (D, E, F) E 9,09 % (G, H, I), AMPLIAÇÕES 1kX (A,D,G), 10kX (B,E,H) E 50kX (C,F,I).



Nas porcentagens de 4,46 (Fig. 33) e 9,09% (Fig.34) o zinco apresenta pontos mais concentrados, devido ao aumento da porcentagem de carga.

FIGURA 31: IMAGENS DE MEV DESTACANDO A REGIÃO COLETADA DOS ESPECTROS DE EDS DOS COMPOSITO CMC/HDL ZN/AL-CL COM 0,99 % (A) 4,76 % (B) E 9,09 % (C) DE CARGA.

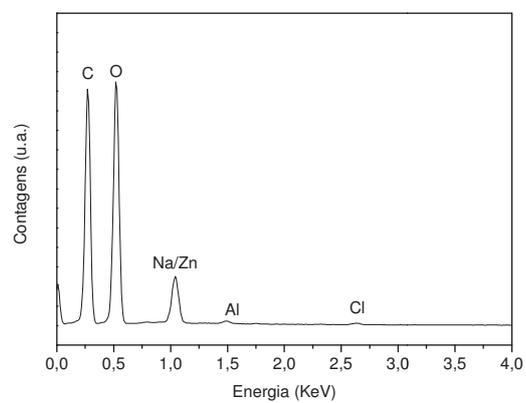
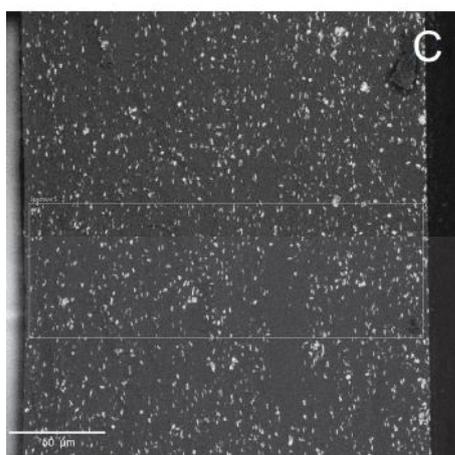
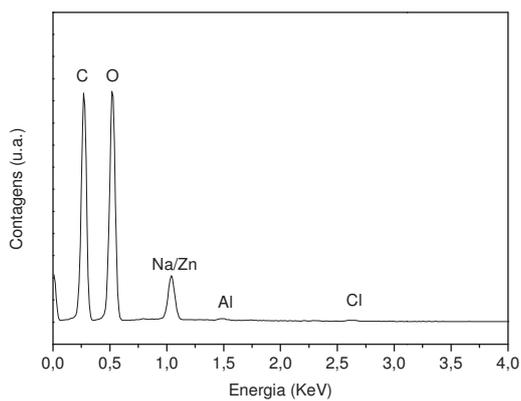
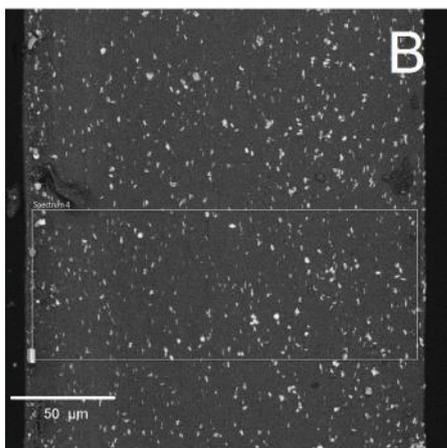
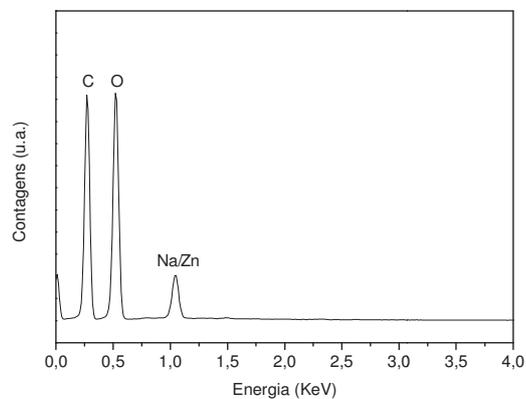
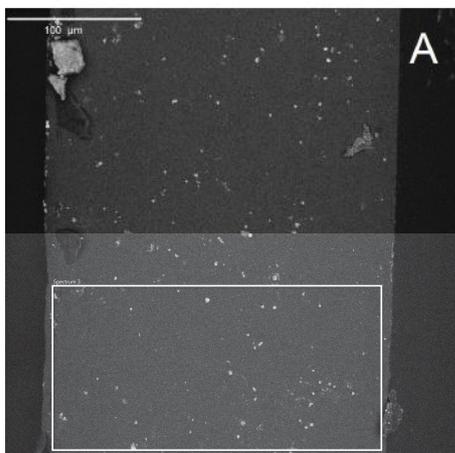


TABELA 6: PORCENTAGEM DE ELEMENTOS NA ÁREA DOS ESPECTROS COLETADOS PARA EDS PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-Cl COM 0,99 %, 4,76 % E 9,09 % DE CARGA.

Elementos	% Atômica (0,99 % de carga)	% Atômica (4,76 % de Carga)	% Atômica (9,09 % de Carga)
C	44.38	44.58	44.27
O	47.29	46.22	45.57
Na	7.60	7.00	6.68
Al	0.20	0.33	0.50
S	0.17	-----	0.08
Cl	0.13	0.52	0.65
Zn	0.24	1.35	2.24
Total:	100.00	100.00	100.00

FIGURA 32: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO CMC/HDL COM 0,99 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.

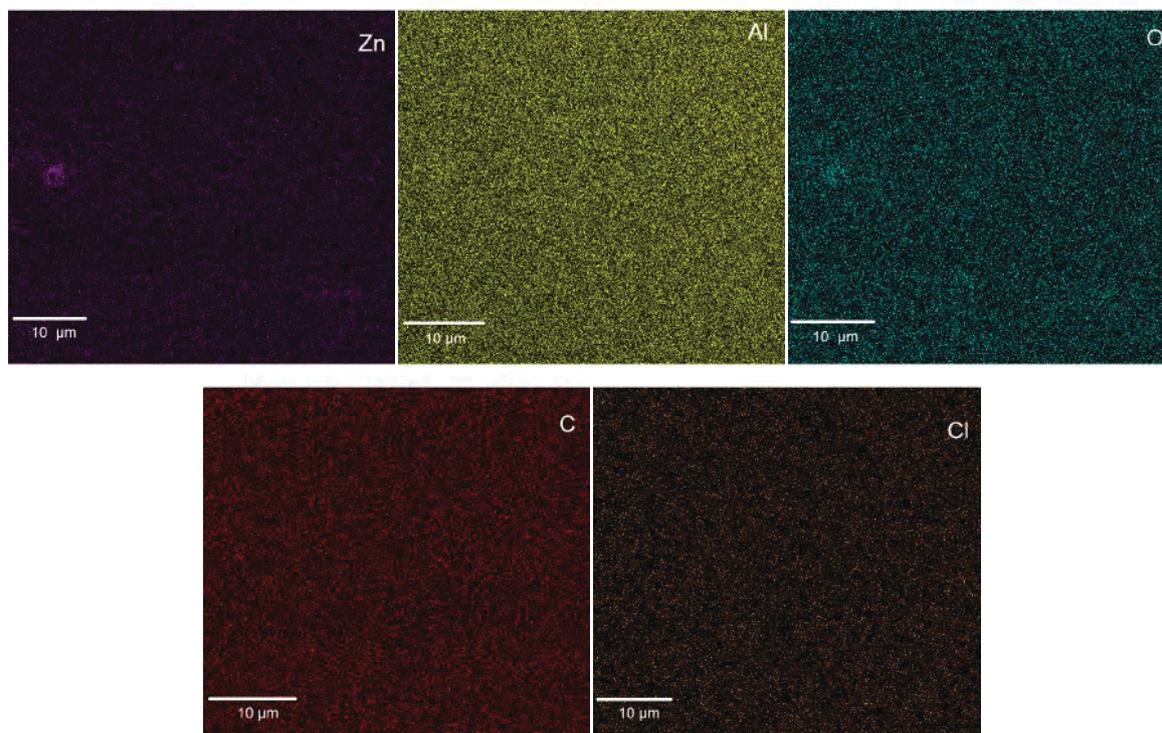


FIGURA 33: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO CMC/HDL COM 4,76 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.

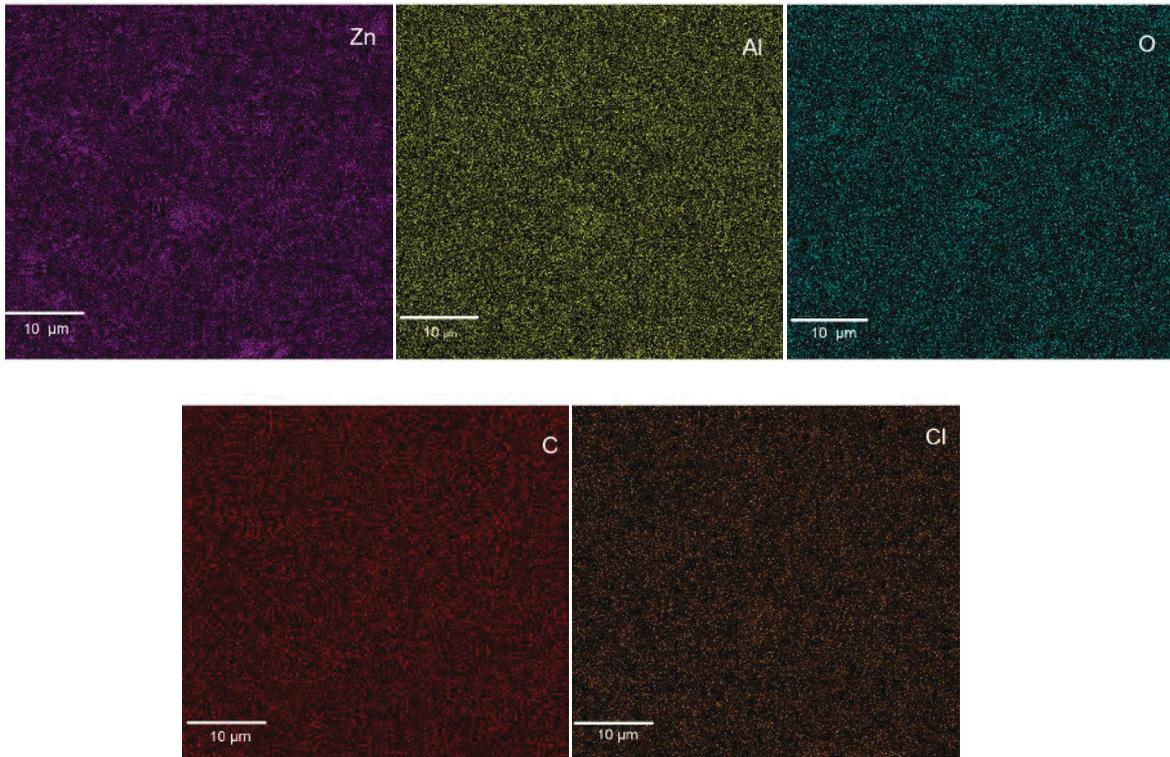
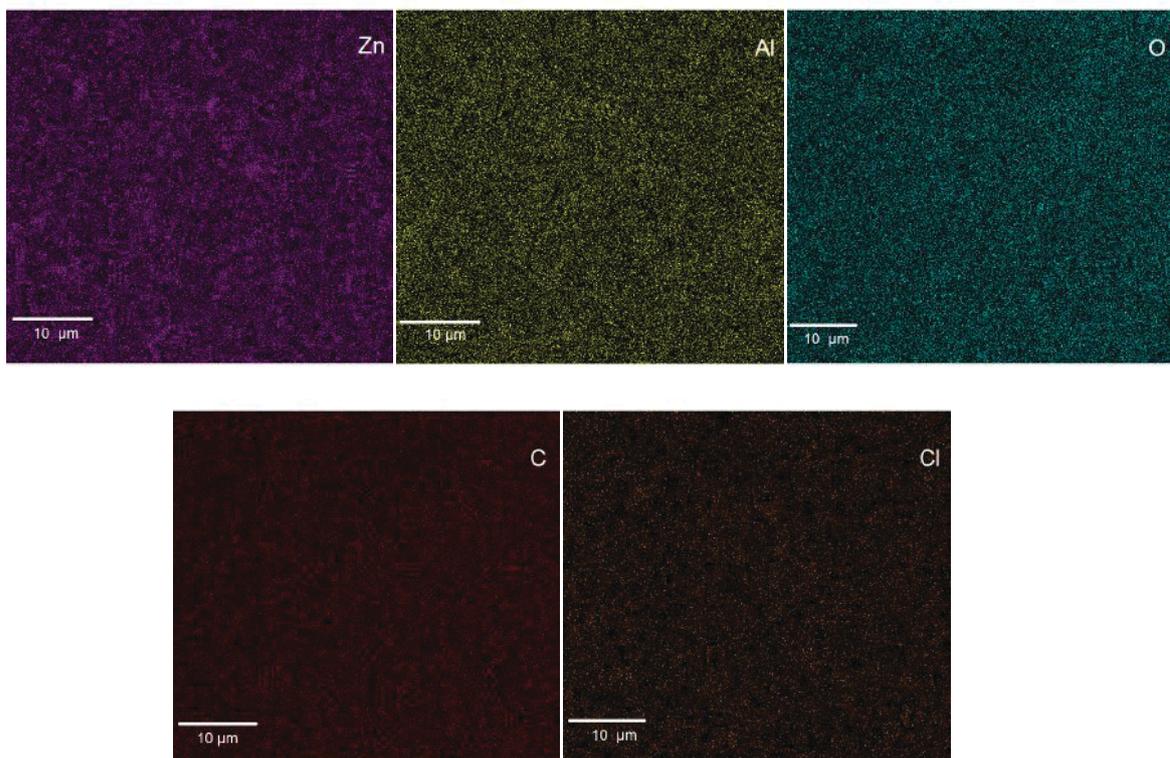


FIGURA 34: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO CMC/HDL COM 9,09 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.



6.3.6 Ensaio reológicos

Com o objetivo de compreender melhor o papel da carga usada nos compósitos, foram realizadas análises reológicas em solução afim de identificar se há ou não interações entre as partículas Zn/Al-Cl dispersas na matriz polimérica. Para uma melhor caracterização dos materiais foram efetuadas análises em sistema oscilatório, em regime viscoelástico linear, em uma tentativa de observar o efeito da dispersão das partículas no polímero e possíveis interações partícula-partícula e partícula-polímero.

As propriedades reológicas das soluções de CMC são bastante documentadas. GHANNAM e ESMAIL (1997) investigaram as propriedades reológicas das soluções de CMC nas concentrações que variaram de 0,99-9,09%. Os autores relataram um comportamento quase-Newtoniano na menor concentração e pseudoplástico com respostas tixotrópicas e viscoelásticas em concentrações mais elevadas. Neste trabalho foi verificada a influência da carga (HDL) no comportamento reológico da CMC. Para tal, preparou-se uma solução de 1,5% (m/v) de CMC e a esta foi adicionada a carga nas porcentagens de 0,99, 2,91, 4,76, 6,54 e 9,09% (m/m).

FIGURA 35: CURVAS PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.

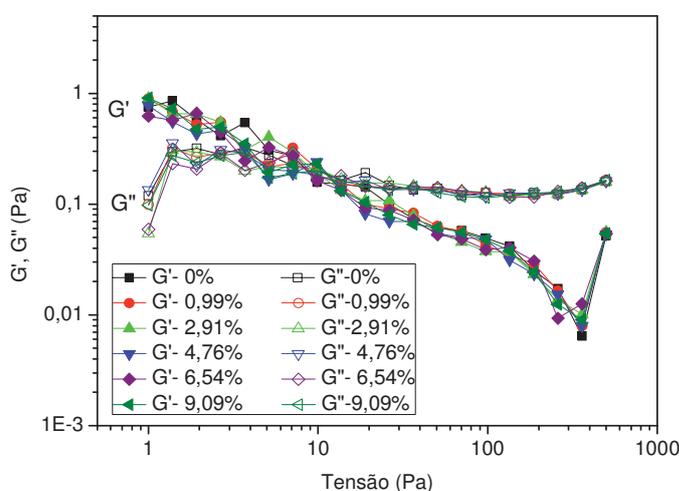
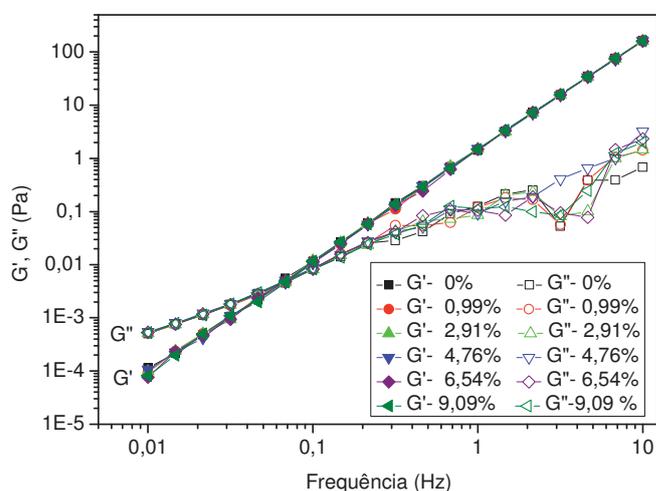


FIGURA 36: VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-CI EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA

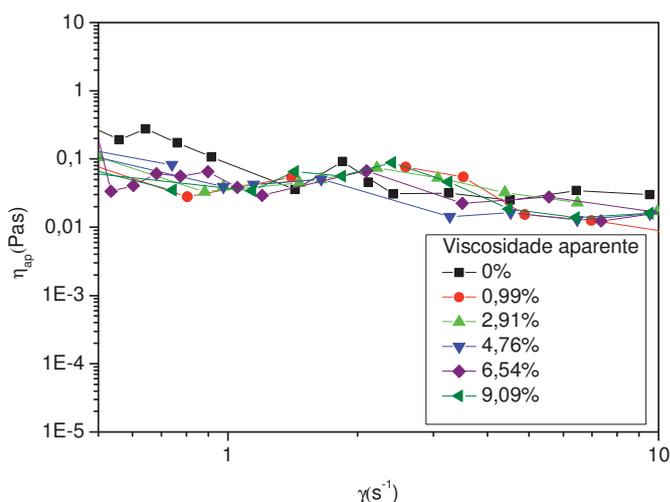


Inicialmente, foi preparada a curva de tensão (Fig. 35) com uma frequência de 1 Hz, onde é possível observar a região viscoelástica do material, na qual a organização da rede é mantida, ou seja, independente da frequência aplicada, os módulos de armazenamento ou elástico (G') e o módulo de perda ou viscoso (G'') não se alteram (HAMINIUK *et al.*, 2009). Observou-se que, indiferente da concentração de carga usada, as deformações no compósito foram as mesmas que na CMC sem adição de carga.

Para a caracterização da estrutura elástica dos sistemas foi realizada uma varredura de frequência de 0,05 a 10 Hz, aplicando-se o valor da tensão de 5 Pa, obtido na região viscoelástica pela relação entre os módulos x tensão. A Figura 36 mostra a variação de G' e G'' em função da frequência na temperatura de 25 °C. É possível observar que em baixos valores de frequência, o valor de G'' é maior que o módulo G' , no entanto com o aumento da frequência ocorreu o “fenômeno de crossing”, isto é, a intersecção entre os dois módulos, onde $G'=G''$. Em frequências maiores, a CMC torna-se mais elástica na faixa total de frequência mostrada. É aparente que para os compósitos de CMC / HDL-Zn/Al-CI o comportamento reológico não foi alterado. Na Figura 37 não foi possível medir a viscosidade dinâmica complexa devido á sensibilidade do equipamento.

A η_{ap} (dada em Pa.s) refere-se à viscosidade aparente de cisalhamento enquanto $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (dada em s^{-1}) (SCHRAMM, 1998).

FIGURA 37: VISCOSIDADE APARENTE PARA OS COMPÓSITO CMC/HDL Zn/Al-CI EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.



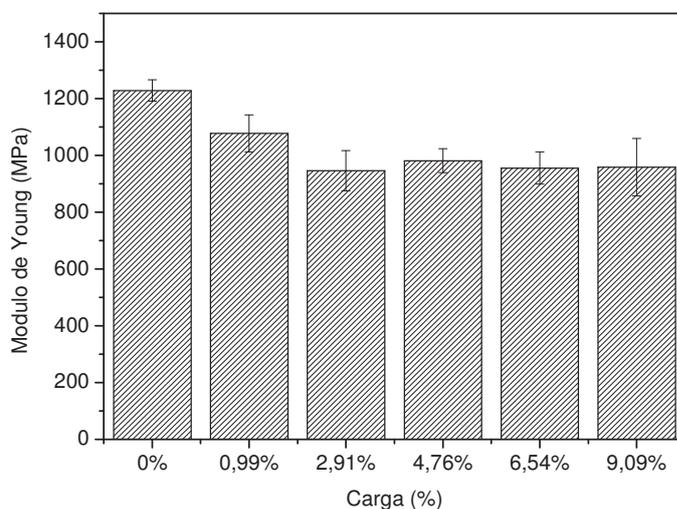
6.3.7 Ensaio mecânicos de tração

A Figura 38 e a Tabela 7 apresentam os resultados do módulo elástico (módulo de Young) dos compósitos contendo HDL Zn/Al-CI como carga. Na Figura 38 em 0,99 % de carga foi observada uma diminuição do módulo de Young de cerca de 12 % em comparação ao polímero sem carga. Nas demais porcentagens usadas 0,99 a 9,09 %, a variação do módulo é aproximadamente constante dentro do desvio.

TABELA 7: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS HDL/CMC, MÓDULO DE YOUNG, ALONGAMENTO E TENSÃO MÁXIMA.

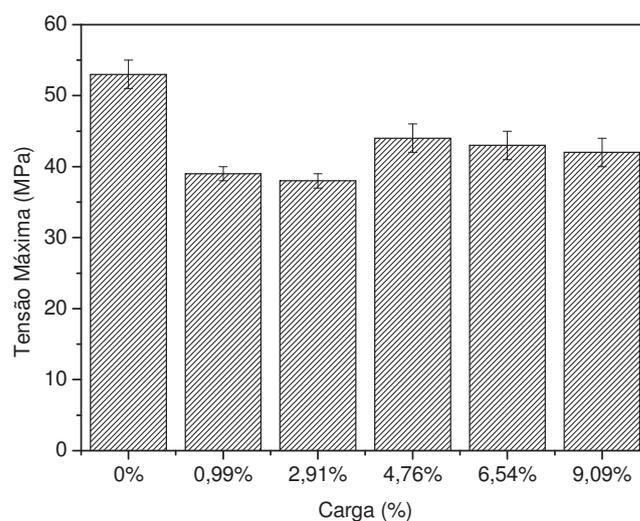
Carga (%)	Mód. Young (MPa)	Alongamento (%)	Tensão Máxima (MPa)
0 %	1227 ± 38	22 ± 1	53 ± 2
0,99 %	1077 ± 65	22 ± 3	39 ± 1
2,91 %	946 ± 71	22 ± 3	38 ± 1
4,76 %	981 ± 43	18 ± 1	44 ± 2
6,54 %	955 ± 57	15 ± 1	43 ± 2
9,09 %	958 ± 101	14 ± 1	42 ± 2

FIGURA 38: MÓDULO DE YOUNG (EM MPa) DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.



Em relação a tensão máxima, os resultados (Fig. 39 e TABELA 7), com a adição da carga os valores da resistência diminuiram ao se comparar ao filme sem carga.

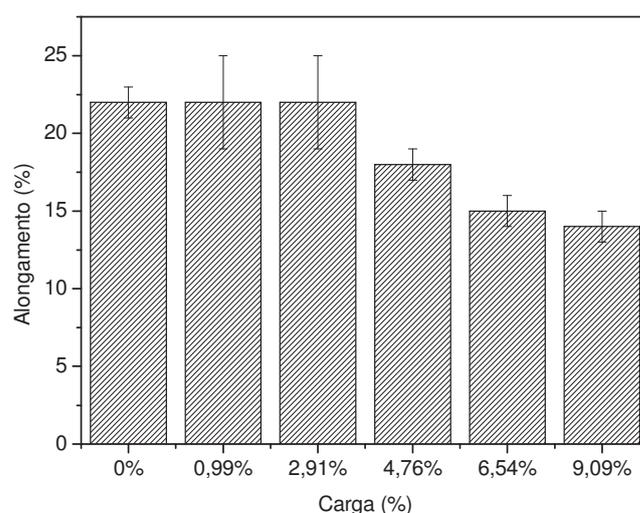
FIGURA 39: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.



Nas porcentagens mais baixas (0,99 e 2,91 %) os valores são menores, sendo que em 0,99 % ocorre uma diminuição de 27 % em relação aos valores

de tensão máxima para o filme sem a adição de carga. Entretanto, com um aumento de carga a partir de 2,91 %, há um aumento discreto dos valores de tensão, na porcentagem de 4,76 % a diminuição em relação ao filme sem carga é de aproximadamente 18 %.

FIGURA 40: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE CMC/HDL PARA DIFERENTES VALORES (%) DE CARGA.



Os valores de alongamento (Fig. 40) em baixas porcentagens (0,99 e 2,91 %) são muito semelhantes ao filme sem carga. Com um aumento de carga ocorre uma diminuição do alongamento em relação ao filme sem adição de carga e também as porcentagens mais baixas de carga (0,99 e 2,91%). Em 9,09% de carga a uma diminuição do alongamento em 36% em relação ao polímero sem carga e 0,99 e 2,91% devido a maior presença de aglomerados nessa amostra, o que resultaria em mais falhas e consequentemente em um material mais frágil.

Pode-se atribuir os resultados encontrados para a CMC ao fato de que qualquer mistura física de um polímero e um material inorgânico em geral não forma necessariamente um compósito. A separação em fases discretas normalmente ocorre. Em sistemas imiscíveis, a atração física entre os materiais orgânicos e inorgânicos são fracas o que leva a propriedades mecânicas relativamente precárias. Além disso, a aglomeração de partículas tende a reduzir a resistência dos materiais. O HDL Zn/Al-Cl possui baixa afinidade com o

polímero, esse fato está relacionado aos baixos valores obtidos para a rigidez dos compósitos contendo essas cargas. É de grande relevância uma boa dispersão, assim como a afinidade da carga com a matriz polimérica (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

6.4 COMPÓSITOS DERIVADOS DE GUAR E HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES CONTENDO O ÍON CLORETO

6.4.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 41 apresenta as análises de difração de raios X para os compósitos obtidos GUAR e o HDL intercalado com íons cloreto. Foram utilizadas a menor, maior e a porcentagem intermediária, realizadas na parte superior e inferior do filme, com o objetivo de verificar se houve sedimentação da carga do HDL durante o processo de formação dos compósitos. O difratograma de raios X mostrou, também, que o aumento da porcentagem de carga na matriz polimérica correspondeu ao aumento da intensidade dos picos para os planos de reflexão basais, descartando o processo de esfoliação.

Da mesma forma que para os filmes obtidos com a CMC, foi utilizado silício como padrão interno. Contudo não foram observados deslocamento e foram calculados os valores de espaçamento basal; (d) 7,77 Å, (f) 7,80 Å e (h) 7,92 Å para a face inferior, para a face superior (e) apresenta 7,89 Å, (g) 7,78 Å e (i) 7,86 Å. O que se observa de forma geral é que novamente, nesse caso, os picos 006 são alargados e sugerem a formação de duas fases.

Nos compósitos de GUAR a presença de picos em torno de 5,5 (2 Theta (°)), os quais estão ausentes no HDL, sugerem a formação de uma nova fase, onde é observado um aumento de espaçamento basal de 11,3 Å em relação a Brucita (d= 4,8Å). MANSA e DETELLIER, 2013; DZIADKOWIEC *et al.*, 2016, relatam a intercalação da GUAR em diferentes condições experimentais, foram encontrados valores de entre $\Delta d=14$ Å e $\Delta d=18,7$ Å, sugerindo assim uma possível intercalação da GUAR na fase presente nos compósitos GUAR/HDL. No difratograma do polímero GUAR (Fig. 42) é possível observar um comportamento típico correspondente a um material amorfo, apresentando halos

de baixa intensidade em torno de 20 (2 Theta (°)), padrão similar encontrado por GONG *et al.*, (2012).

FIGURA 41: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO HDL Zn/Al-Cl(a), SILÍCIO (b), GUAR (c) E COMPÓSITOS DE GUAR, NA PARTE SUPERIOR (CURVAS VERMELHAS) E INFERIOR (CURVAS AZUIS) DO FILME, 0,99 % (d- e), 4,76 % (f- g), 9,09 % (h- i). * FASES NÃO IDENTIFICADAS.

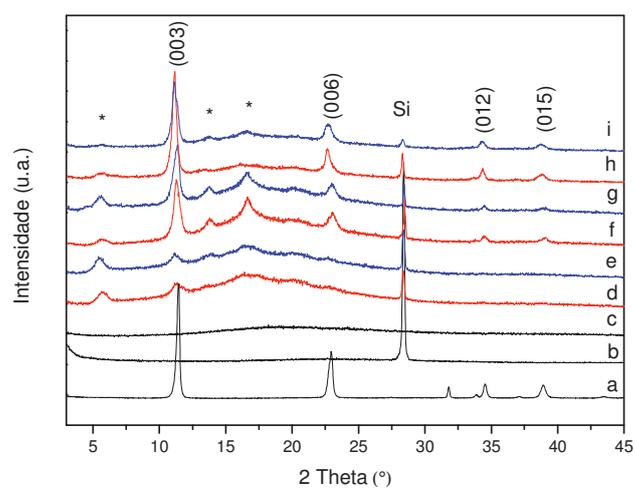
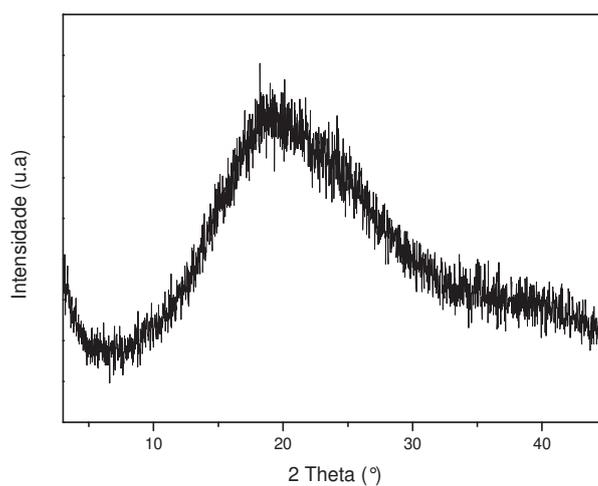


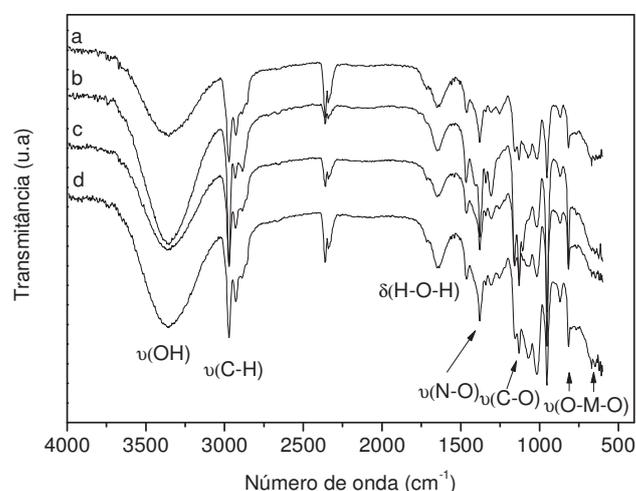
FIGURA 42: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA GUAR



6.4.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

No espectro de FTIR-ATR da GUAR foi possível identificar uma banda alargada de absorção na região de 3300 cm^{-1} que está relacionada as vibrações polímero e água (grupo O-H), envolvida em ligação de hidrogênio. Os picos observados nos espectros dos compósitos (Fig. 43) entre 1000 e 1200 cm^{-1} representaram C-C-O, C-O altamente acoplado e C-O-C modos de vibração das ligações referentes a rede polimérica. Associado a moléculas de água é possível identificar a banda perto de 1650 cm^{-1} no espectro (MUDGIL *et al.*, 2012; WANG e WANG, 2009).

FIGURA 43: ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS COMPÓSITOS DE GUAR EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CARGA (Zn/Al-Cl):GUAR(a) 0,99 % (b)4,76 % (c) E 9,09 % (d).



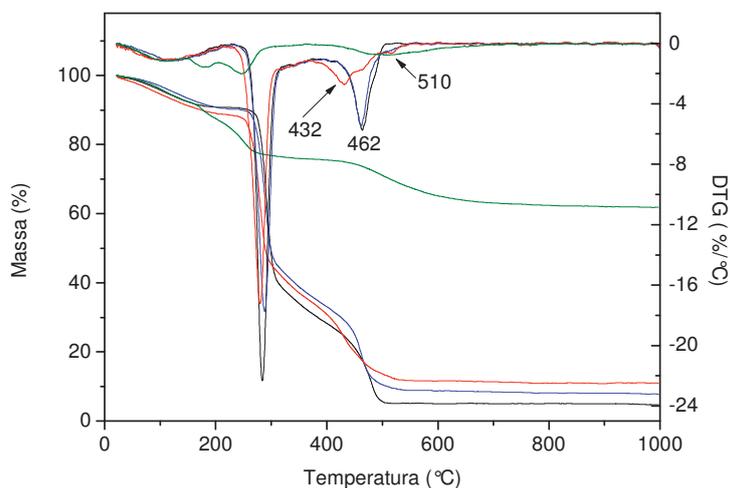
Também foram observados estiramentos referentes ao HDL, uma banda alargada de absorção em torno de 1380 cm^{-1} , atribuída ao nitrato, vibrações das ligações de rede M-O-M que são encontradas na região abaixo 800 cm^{-1} que podem ser atribuídos às vibrações provenientes de ligações M-O e O-M-O presentes no HDL (YADOLLAHI *et al.*, 2014; YADOLLAHI e NAMAZI, 2013).

Assim como na CMC novamente a matriz é predominante e a porcentagem de carga é baixa em relação a mesma, dificultando a atribuição dos estiramentos referentes ao HDL.

6.4.3 Medidas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) para os compósitos GUAR/HDL

Nas curvas de análise TGA são evidenciados para todos os compósitos (Fig. 44) uma perda de massa, entre 25 °C e 220 °C (~ 9,65 %), atribuídos à perda de umidade da amostra. É possível também identificar uma perda de massa com cerca de 60-65%, entre 230 e 363°C que pode ser atribuído de acordo com SOPPIRNATH e AMINABBHAVI (2002) à perda do grupo hidroxila da GUAR como moléculas de água.

FIGURA 44: CURVAS DE TGA E SUAS DERIVADAS (DTG) DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL CONTENDO 0,99 % (CURVAS PRETAS) 4,76 % (CURVAS AZUIS), 9,09 % (CURVAS VERMELHAS) E DO HDL (CURVAS VERDES)



Um terceiro evento atribuído por CUNHA *et al* (2005) a um processo de decomposição no intervalo entre 380 °C e 550 °C, as amostras dos compósitos GUAR/HDL com respectivamente 0,99, 4,76 e 9,09 % de carga mostram que há diferenças entre as amostras.

Nas temperaturas de degradação do segundo evento térmico é observado um abaixamento da estabilidade térmica com o aumento do teor de carga (462 °C para 0,99 % e 4,76% de carga e 432 °C para 9,09% de carga), do mesmo modo que para a CMC ao adicionar mais HDL no polímero é possível ver uma tendência do material em apresentar um comportamento térmico mais próximo a carga ou a mesma pode estar causando um fissuramento durante o aquecimento da amostra.

Uma outra diferença é a massa residual. Na decomposição do HDL (Fig. 44) a massa residual em 1000 °C foi de 61,82 % (em base seca, 66,66%) corroborando com os resultados de teor de cinzas dos compósitos. É observado um aumento crescente relacionado com a proporção de carga na matriz, sendo que apresentam em 1000 °C massa residual de 4,75% para 0,99 % de carga (em base seca 5,23 %), 7,84 % (base seca 8,64 %) para a 4,76 % e 11 % (base seca 12,17 %) para 9,09 % de carga.

6.4.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

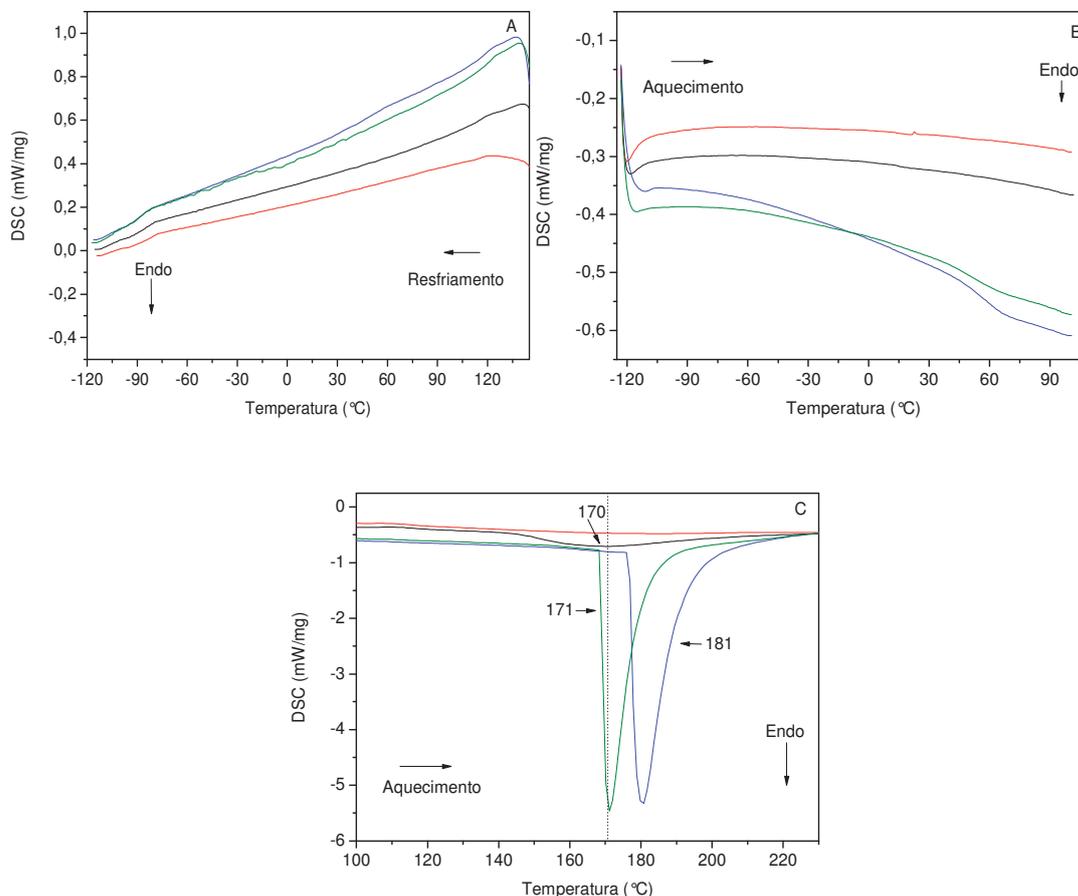
Nas medidas de DSC (Fig. 45), dos compósitos GUAR/HDL nas condições de medida, assim como para a CMC não foi observado nenhum pico de DSC nos compósitos ou no polímero sem a carga.

Os compósitos são constituídos em grande parte pelo polímero, como se trata de um material amorfo não foram identificados picos referentes a temperatura de cristalização e de fusão.

Verifica-se para o filme de GUAR (Fig. 45-C) sem adição de carga um pico largo endotérmico em 170 °C relatado por CUNHA *et al.*, (2005), correspondente a temperatura inicial de decomposição da amostra. Nas curvas referentes aos compósitos com maior porcentagem de carga observa-se a presença de picos que indicam haver temperatura de fusão e cristalinidade, evidenciando a influência da carga nos compósitos, corroborando com os resultados de TGA em que os compósitos com uma maior porcentagem de carga apresentam um comportamento térmico que se aproxima mais do HDL.

O HDL apresenta um segundo evento de perda de massa atribuído a perda parcial dos íons CO_3^{-2} e Cl^- presentes no espaço interlamelar em 182 °C.

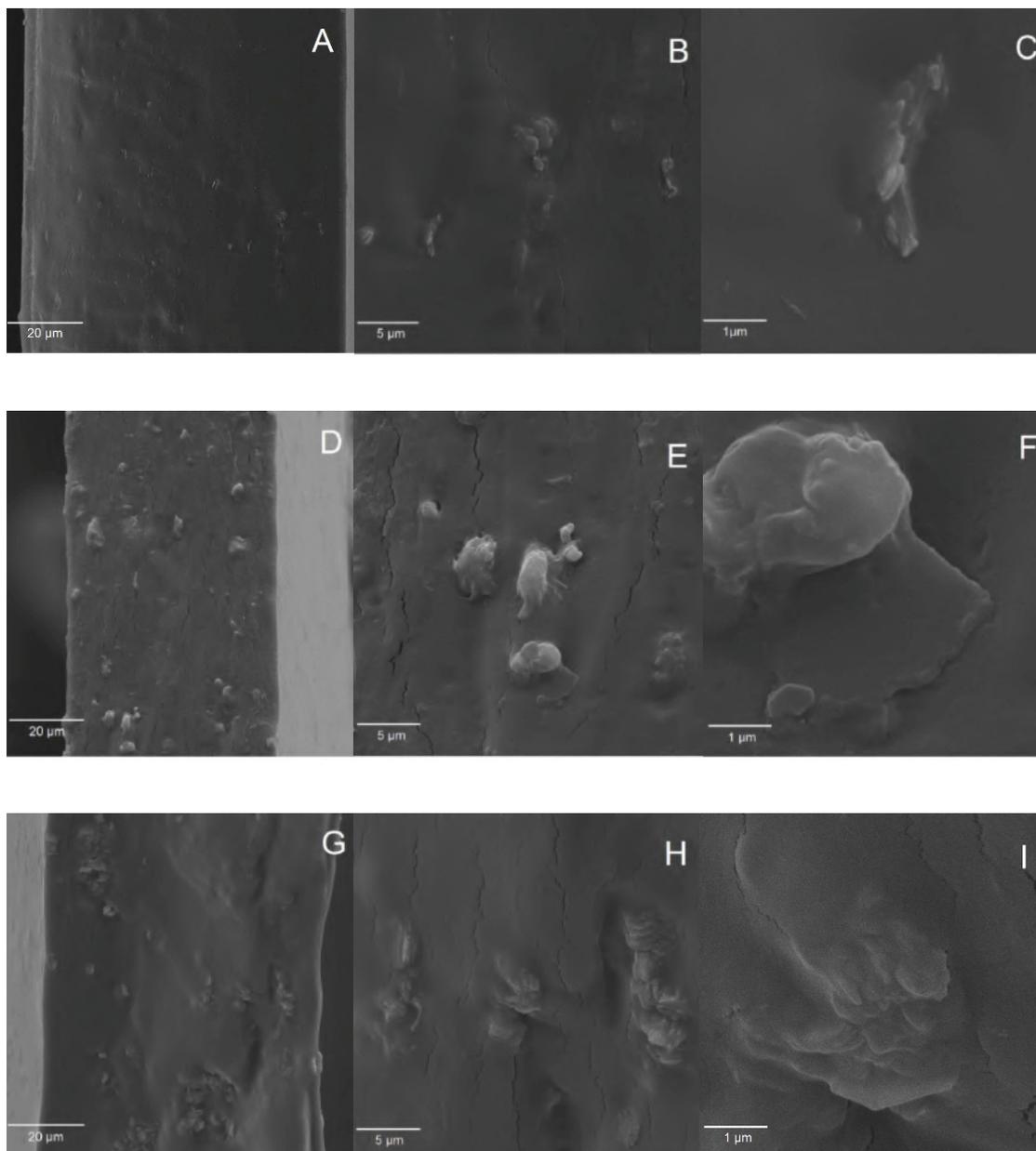
FIGURA 45: CURVAS DE DSC: (A) CICLO DE RESFRIAMENTO E (B) PRIMEIRO CICLO DE AQUECIMENTO E (C) SEGUNDO CICLO DE AQUECIMENTO: GUAR (CURVA PRETA) E COMPOSITOS CONTENDO 0,99 % (CURVA VERMELHA), 4,76 % (CURVA AZUL) E 9,09 % (CURVA VERDE) DE CARGA.



6.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de dispersão de energia (EDS)

A Figura 46 mostra as imagens de MEV das compósitos de GUAR fraturados criogenicamente contendo o Zn/Al-Cl como carga. Foram realizadas medidas dos compósitos contendo, 0,99, 4,76 e 9,09 % de HDL-Cl, realizadas em três ampliações diferentes para cada amostra, sendo estas em 3 kX, 10 kX e 50 kX. Ao analisar as imagens, pode-se perceber que as partículas de HDL (as regiões mais claras) na porcentagem mais baixa (0,99 % m/m) apresentam estar bem dispersas na matriz polimérica e o perfil das amostras é homogêneo, porém com o aumento da carga em 4,76 e 9,09 % m/m apresentam aglomerados, que podem ser atribuídos a dificuldade de dispersão do HDL no polímero GUAR.

FIGURA 46: IMAGENS DE MEV DAS FRATURAS CRIOGÊNICAS DOS COMPÓSITOS GUAR/HDL Zn/Al-CI NAS PORCENTAGENS DE CARGA 0,99 % (A, B, C) 4,76 % (D, E, F) E 9,09 % (G, H, I), AMPLIAÇÕES 3 kX (A, D, G), 10 kX (B, E, H) E 50 kX (C, F, I).



A GUAR apresenta uma viscosidade muito mais alta quando comparamos com a CMC. A viscosidade de qualquer fluido vem de seu atrito interno originado das forças de atração entre moléculas, e quanto maior o seu entrelaçamento, menor a sua fluidez (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). Apesar desta dificuldade de dispersão, os HDL ficaram totalmente embebidos dentro da matriz polimérica, demonstrando uma boa interação entre a fase inorgânica e orgânica.

Podemos destacar na análise de EDS (Fig. 47) e as porcentagens dos elementos na Tabela 8, os principais elementos presentes nas amostras, com um aumento na carga as porcentagens de zinco, alumínio e cloreto aumentam.

FIGURA 47: IMAGENS DE MEV DESTACANDO A REGIÃO COLETADA DOS ESPECTROS COLETADOS PARA EDS PARA OS COMPÓSITO GUAR/HDL Zn/Al-Cl COM 0,99 % (A) 4,76 % (B) E 9,09 % (C) DE CARGA.

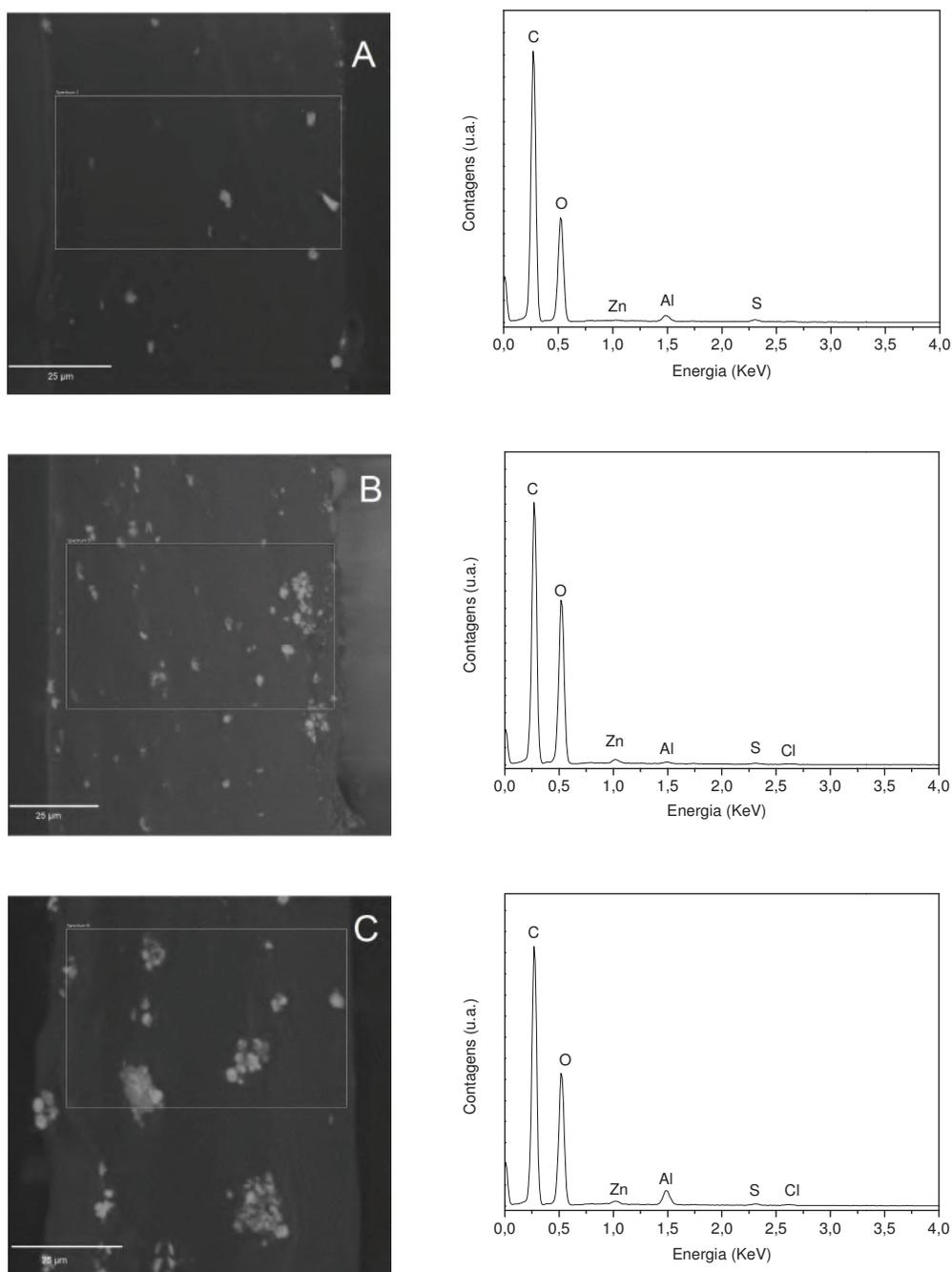
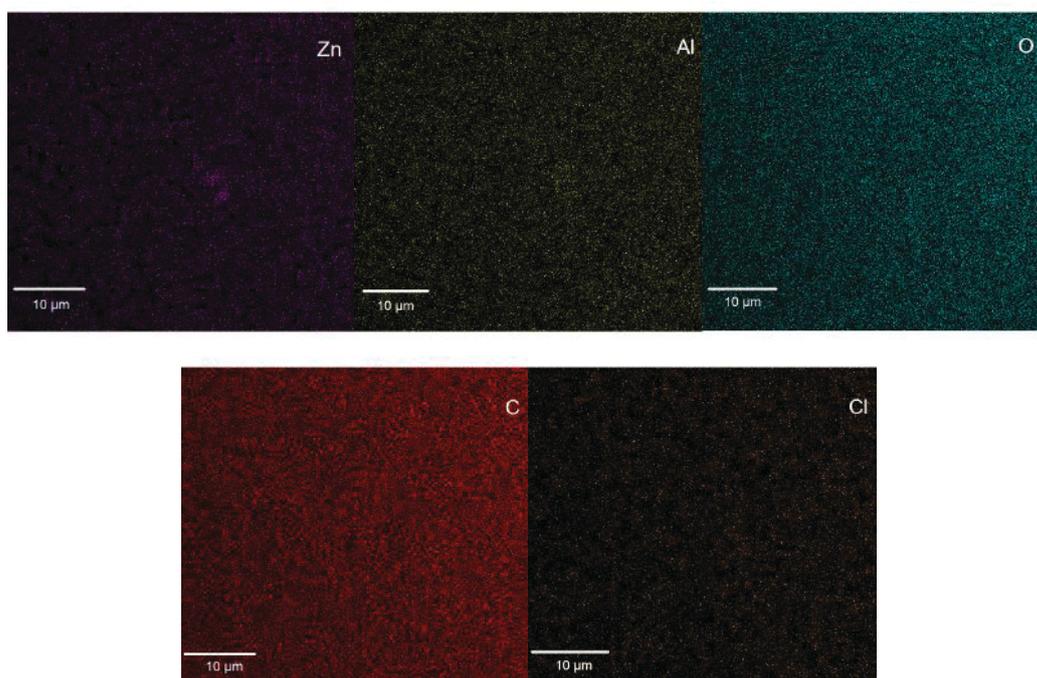


TABELA 8: TEOR DOS ELEMENTOS NAÁREA DOS ESPECTROS COLETADOS PARA EDS PARA OS COMPÓSITO GUAR/HDL Zn/Al-Cl COM 0,99%, 4,76% E 9,09% DE CARGA.

Elementos	% Atômica (0,99% de carga)	% Atômica (4,76% de carga)	% Atômica (9,09% de carga)
C	64.15	54.87	58.93
O	32.73	42.39	35.43
Al	1.51	0.37	3.28
Si	0.13	0.14	0.10
S	1.02	0.44	0.63
Cl	0.21	0.37	0.50
Zn	0.25	1.43	1.14
Total:	100.00	100.00	100.00

FIGURA 48: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO GUAR/HDL COM 0,99% DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.



Assim como na CMC, carbono e oxigênio são mais destacados devido a matriz polimérica ser constituída predominantemente por esses; as porcentagens de zinco e cloreto aumentam com uma maior porcentagem da carga HDL Zn/Al-Cl.

FIGURA 49: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO GUAR/HDL COM 4,76 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.

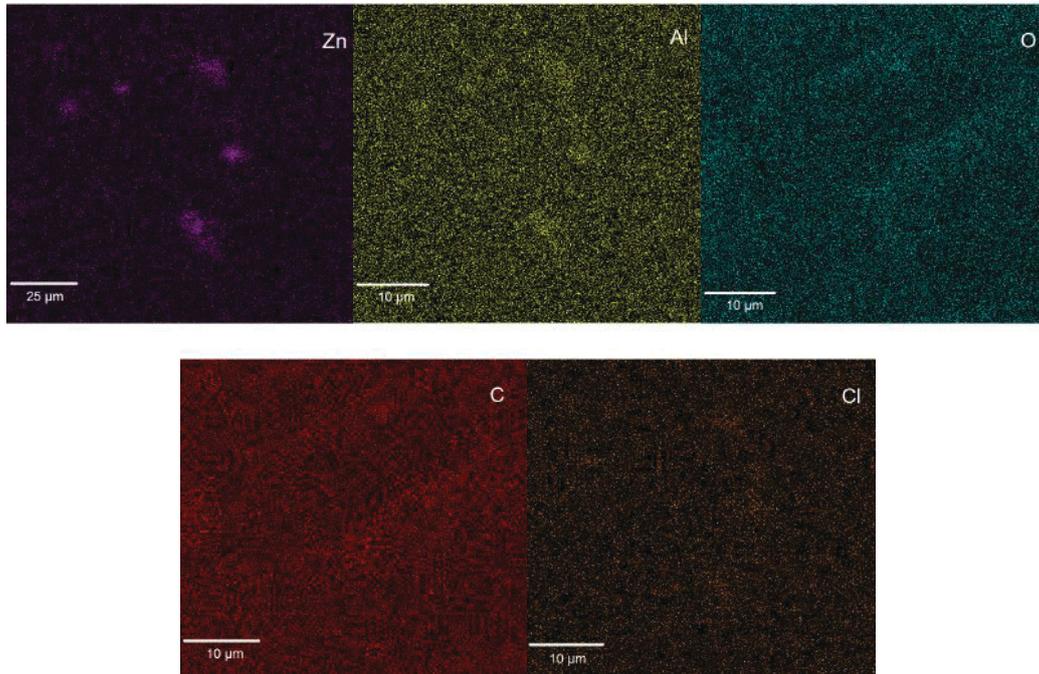
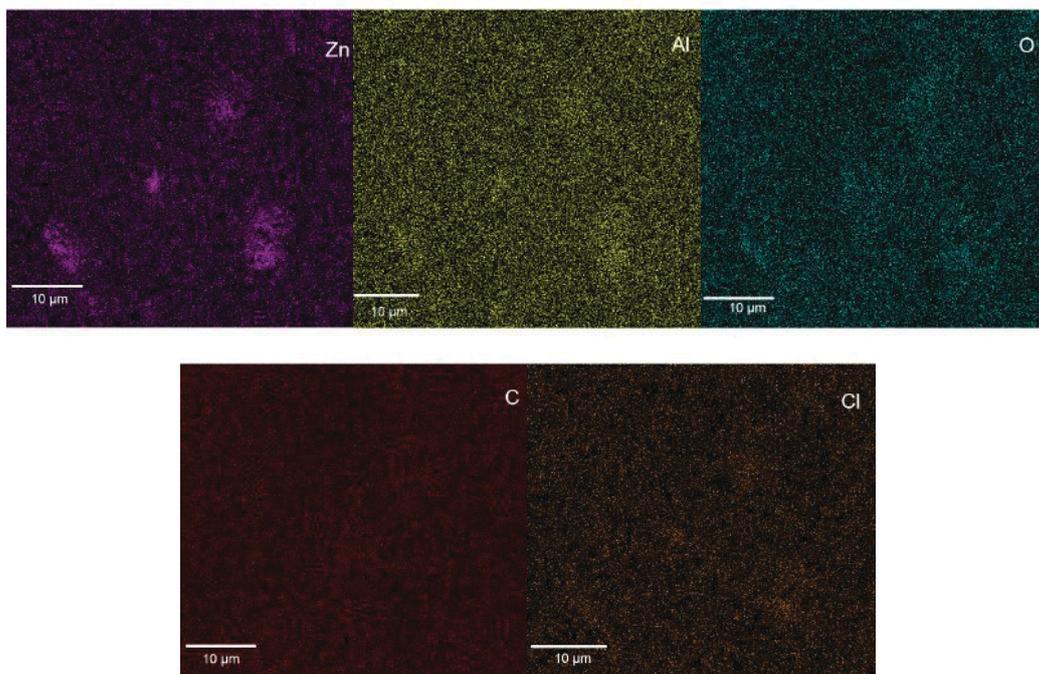


FIGURA 50: MAPEAMENTO QUÍMICO PARA O COMPÓSITO GUAR/HDL COM 9,09 % DE CARGA PARA OS ELEMENTOS Zn, Al, O, C E Cl.



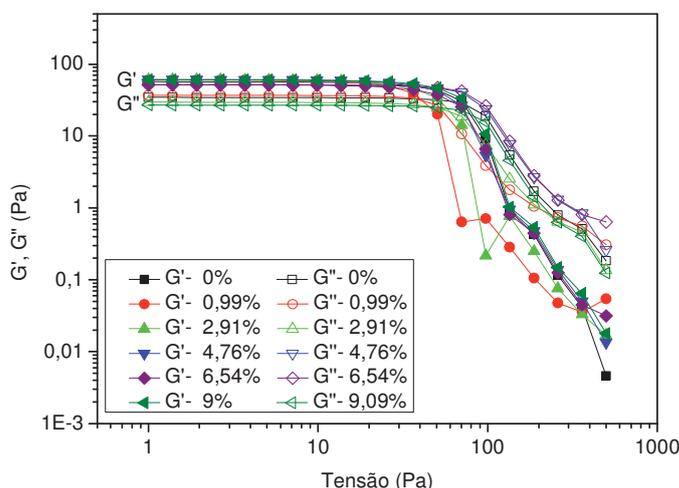
Foram realizadas análises de mapeamento químico (Fig. 48,49 e 50) para os compósitos de GUAR/HDL, é observada a distribuição dos elementos Zn, Al, O, C e Cl⁻ na matriz polimérica, sendo que o Zn, Al e o Cl⁻ são provenientes da carga, que parece estar aglomerada em toda a extensão da matriz polimérica, apresentando pontos mais concentrados para o zinco, atribuído ao HDL, sendo mais evidente em porcentagens maiores de carga.

6.4.6 Ensaios reológicos

Para realização das análises reológicas da GUAR preparou-se uma solução de 1,5% (m/v) do polímero e a esta foi adicionada a carga nas porcentagens de 0, 0,99, 2,91, 4,76, 6,54 e 9,09% (m/m).

Primeiramente, foi realizada uma curva de tensão (Figura 51) com frequência de 1Hz.

FIGURA 51: CURVAS PARA DETERMINAÇÃO DA REGIÃO VISCOELÁSTICA PARA OS COMPÓSITO GUAR/HDL Zn/Al-Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.

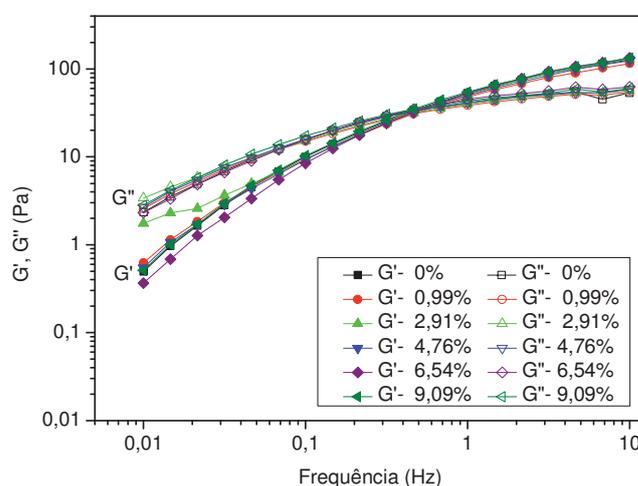


Foi possível identificar a região viscoelástica do material, onde a organização da rede é mantida, ou seja, independente da frequência aplicada os módulos de armazenamento ou elástico (G') e o módulo de perda ou viscoso (G'') não se alteram (HAMINIUK *et al.*, 2009). Apesar das diferentes

concentrações de carga usadas, as deformações no compósito foram as mesmas que na CMC sem adição de carga.

Efetou-se uma varredura de frequência de 0,05 a 10 Hz para caracterizar a estrutura elástica dos sistemas empregando-se os valores das tensões na faixa de 5 Pa obtidos na região viscoelástica pela associação entre os módulos x tensão. A Figura 52 expressa a variação de G' e G'' em função da frequência na temperatura de 25 °C.

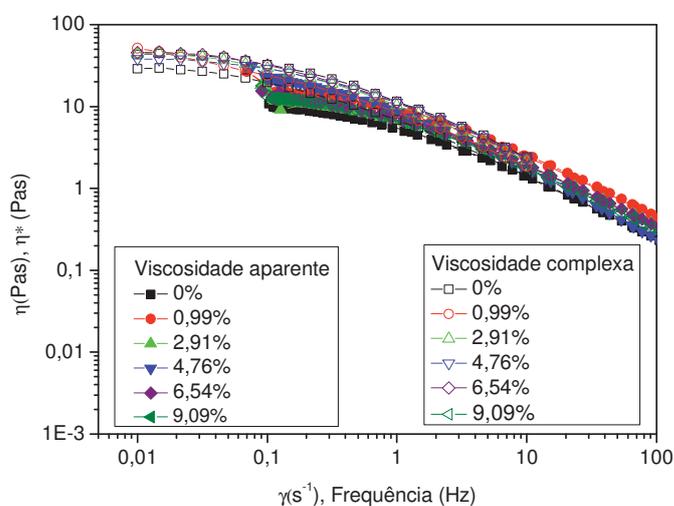
FIGURA 52: VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA OS COMPÓSITOS GUAR/HDL Zn/Al-CI EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.



Em baixos valores de frequência, o G'' é maior que o G' . Todavia, o aumento da frequência resulta no “fenômeno de crossing” (intersecção entre os dois módulos), onde $G'=G''$. Na faixa de frequência apresentada ocorre uma mudança de comportamento na GUAR, convertendo-se em mais elástica. Fica claro que para os compósitos de GUAR / HDL-Zn/Al-CI o comportamento reológico não foi alterado.

No gráfico apresentado na Figura 53 as duas curvas de viscosidade absoluta e da dinâmica complexa se sobrepõem, o que sugere características de uma dispersão viscoelástica líquida (DOUBLIER e LAUNAY, 1981). A η^* é a viscosidade dinâmica complexa (Pas), η_{ap} viscosidade aparente de cisalhamento (Pas), a frequência de oscilação (Hz) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) (SCHRAMM, 1998).

FIGURA 53: GRÁFICO DE COX-MERZ PARA OS COMPÓSITOS GUAR/HDL Zn/Al-Cl EM DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.



6.4.7 Ensaio mecânicos de tração

A TABELA 9 apresenta os valores das propriedades mecânicas dos filmes compósitos GUAR/HDL em função da carga de HDL Zn/Al-Cl.

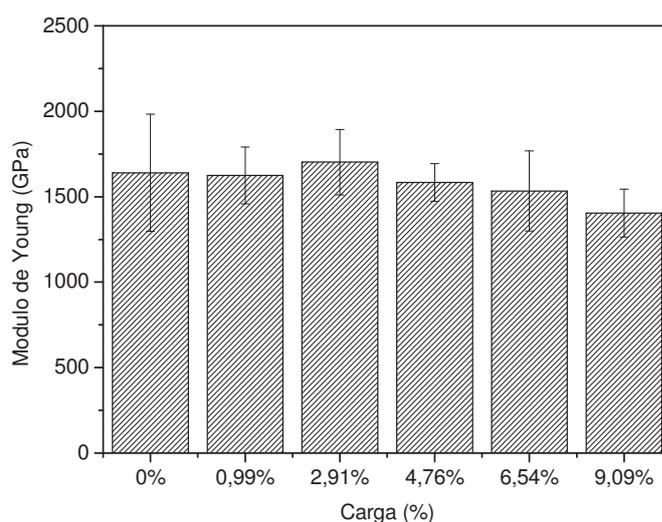
TABELA 9: PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS HDL/GUAR, MÓDULO DE YOUNG, ALONGAMENTO E TENSÃO MÁXIMA.

Carga (%)	Mód. Young (MPa)	Alongamento (%)	Tensão Máxima (MPa)
0%	1641 ± 343	12 ± 2	65 ± 8
0,99%	1625 ± 166	14 ± 4	61 ± 15
2,91%	1703 ± 159	12 ± 2	63 ± 10
4,76%	1583 ± 110	10 ± 1	64 ± 5
6,54%	1534 ± 235	9 ± 2	70 ± 7
9,09%	1404 ± 140	7 ± 1	55 ± 9

A Figura 54 mostra o efeito da carga no módulo de Young do filme compósito.

Pode ser observado no módulo de Young que a adição de carga não influencia esta propriedade do polímero, visto que os valores mantêm a mesma tendência em relação ao filme sem a carga. A porcentagem de 9,09 a 0,99 % apresentam um valor constante quando comparadas as demais porcentagens, no entanto mantendo a mesma tendência que o polímero sem carga assim conservando a rigidez do material. Quanto as tensões máximas mantem o mesmo padrão tanto com uma porcentagem maior da carga como com o filme sem carga. Quando a carga variou de 0 a 9,09 % a tensão máxima (Fig. 55) manteve-se constante dentro do desvio padrão apresentada.

FIGURA 54: MÓDULO DE YOUNG (EM MPa) DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA.



A Figura 56 indica o efeito da carga no alongamento. O valor de alongamento para o filme de GUAR sem a adição de carga foi de 12 %, com o aumento de HDL em até 6.54 % permaneceu constante dentro da margem de erro. Porém, com uma porcentagem maior (9,09 %) o alongamento diminui tanto quando comparado ao filme sem adição de carga quanto para as demais porcentagens de carga. No polímero com a adição de carga comparado ao compósito com 9,09% de carga é observada uma diminuição do alongamento de

42%, atribuída a grande presença de aglomerados que torna o compósito mais suscetível a fratura.

FIGURA 55: TENSÃO MÁXIMA DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL PARA DIFERENTES PORCENTAGENS DE CARGA

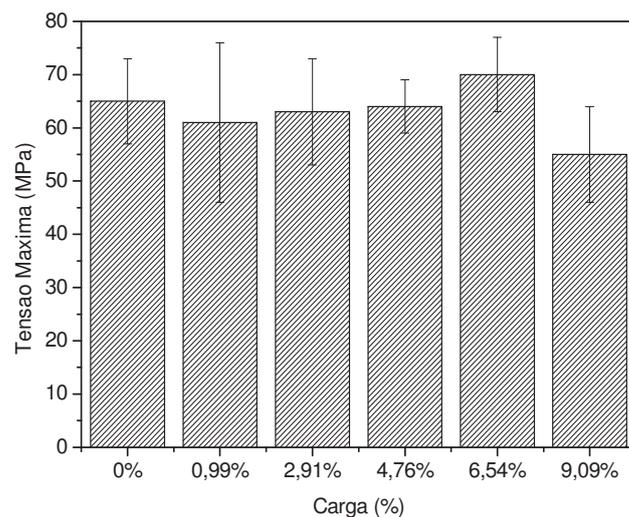
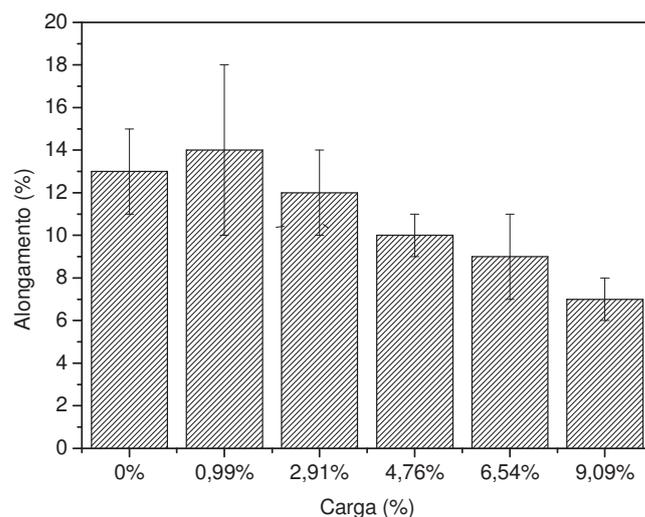


FIGURA 56: ALONGAMENTO DOS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL PARA DIFERENTES VALORES (%) DE CARGA.



Foi realizada a análise de variância (ANOVA) onde são apresentados os box-plot ilustrando o resultado da ANOVA para os compósitos (fig. 57, 58), para

verificar se o comportamento do módulo de Young dos compósitos onde a carga (HDL Zn/Al-Cl) está presente, difere significativamente do material de partida. Usando como padrão a avaliação a 5 % de significância, avaliou-se as hipóteses: H_0 = Existe diferença significativa entre as médias e H_1 = Não existe diferença significativa entre as médias.

FIGURA 57: BOX-PLOT ILUSTRANDO O RESULTADO DA ANOVA PARA OS COMPÓSITOS DE CMC/HDL.

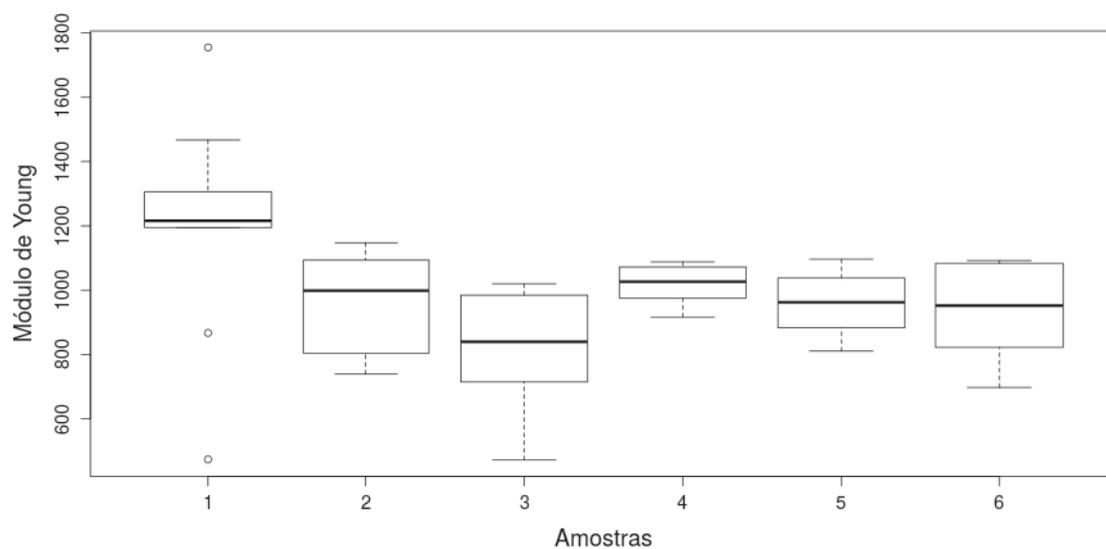
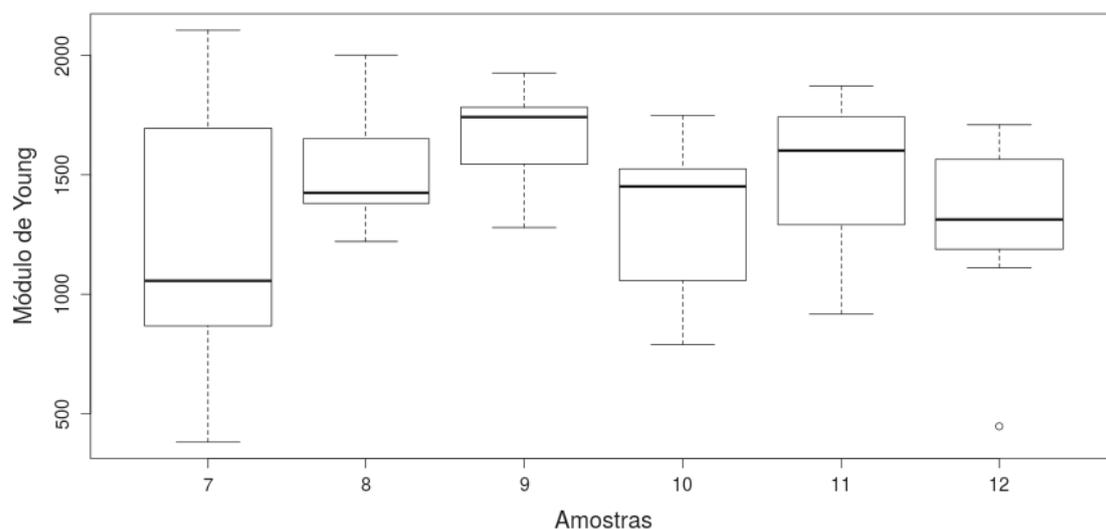


FIGURA 58: BOX-PLOT ILUSTRANDO O RESULTADO DA ANOVA PARA OS COMPÓSITOS DE GUAR/HDL.



O P-valor $>0,05$ implica na aceitação da H_0 , sendo esta rejeitada em caso contrário. A ANOVA foi realizada com o emprego do pacote estatístico R, obtendo-se P-valor = 0,897 para as amostras dos compósitos de GUAR/HDL, e P-valor = 0,0571 para os compósitos de CMC/HDL. Neste caso, aceita-se a hipótese nula, sendo assim, a adição de carga ao material de partida implicou em uma alteração significativa no valor do módulo de Young.

7 CONCLUSÕES

Foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDL) através do método de hidrólise da ureia, contendo zinco, alumínio e em primeiro momento intercalado com o ânion nitrato. No entanto, como o material apresentou contaminação de carbonato, foi realizada a troca iônica para o cloreto.

O HDL intercalado com cloreto foi utilizado como agente de carga dos compósitos preparados a partir de dois polímeros, a CMC, derivada da celulose e o biopolímero GUAR. Os filmes foram obtidos através do método de “*casting*” úmido e preparados com diferentes concentrações de carga, embora as amostras aparentem homogeneidade em que os cristais são relativamente bem distribuídos é heterogênea, existe claramente a visualização de polímero e de HDL.

Quando o HDL foi disperso no polímero o mesmo não apresentou nenhuma modificação na sua estrutura e os materiais macroscopicamente apresentaram-se homogêneos. Entretanto, ao realizar ampliações dos compósitos foi possível identificar a presença de partículas, como observado nas imagens de MEV, principalmente na GUAR, devido à alta viscosidade desses polímeros, mesmo em baixas concentrações. Na análise de EDS é verificada a presença dos elementos que constituem o HDL e, conforme é aumentada a porcentagem de carga, há um incremento nesses elementos confirmados pelo mapeamento químico.

Para avaliar o comportamento reológico, a 25 °C, foram efetuadas análises em regime oscilatório. Tanto para os compósitos CMC/HDL quanto para GUAR/HDL foram observados os mesmos resultados. A adição de carga não influencia no comportamento reológico das dispersões, assim, não sendo possível identificar interações entre os materiais.

Quanto às propriedades mecânicas, na GUAR as propriedades de tensão máxima e de módulo de Young foram mantidas, mesmo com uma maior adição de carga as propriedades de resistência e rigidez são conservadas. Os resultados para o compósito de CMC/HDL, apresentou um menor módulo de Young, bem como tensão máxima e alongamento, resultando em um material mais frágil com a adição de carga. Embora não testadas outras propriedades,

segundo VENTURA (2011) o uso de partículas inorgânicas como cargas em materiais biopoliméricos confere multifuncionalidade aos materiais, existindo uma vasta possibilidade de aplicações associadas ao controle de umidade, proteção ultravioleta, retardante de chama, efeito antimicrobiano, entre outras que precisam ser estudadas.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os compostos utilizando o HDL esfoliado como carga;
- Avaliar as amostras no que consiste as suas propriedades de propagação de chama;
- Utilizar um compatibilizante e investigar as propriedades dos compósitos;
- Investigar as propriedades elétricas dos compósitos entre outras que podem ser estudadas, como, por exemplo, atividade microbiana.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, M. Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions Portugalia e Electrochimica Acta, 22, 161-175, 2004.
- ABDEL-HALIM, E. S; AL-DEYABA, S., Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion. Carbohydrate Polymers, 86, 1306–1312, 2011.
- ARAI, Y.; OGAWA, M. Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. Applied Clay Science, v. 42, n. 3–4, p. 601–604, 2009.
- ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. Solid State Ionics, 1143-1162, 2007.
- 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.
- AZEVEDO, V. V. C; CHAVES, S. A; BEZERRA D. C; LIA FOOK, M. V; COSTA, A.C.F.M; Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.3, 27-34, 2007.
- BEER, M.U., WOOD, P.J., WEISZ, J. A simple and rapid method for evaluation of Mark–Houwink–Sakurada constants of linear random coil polysaccharides using molecular weight and intrinsic viscosity determined by high performance size exclusion chromatography: application to guar galactomannan. Carbohydrate Polymers, 39, 377–380, 1999
- BERCEA, M.; BIBIRE, E.-L.; MORARIU, S.; TEODORESCU, M.; CARJA, G. pH influence on rheological and structural properties of chitosan/poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide composites. European Polymer Journal, v. 70, p. 147–156, 2015.
- BERWANGER, A. L. S.; Produção e caracterização de biópolimero sintetizado por Sphingomonascapsulata. Dissertação de mestrado, Dep. De Ciências Agrarias, URI, 2005.
- BEYER, G. Nanocomposites offer new way forward for flame retardants. Plastics, Additives and Compounding, v. 7, n. 5, p. 32–35, 2005.

- BEYER, G.; AG, K. E. E Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, n. October, 2002.
- BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers*, v. 57, n. 4, p. 379–387, 2004.
- BLEICHER L., SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-x em cristais. Universidade Federal do Ceará. 2000
- BRITO, G.F., AGRAWAL P., ARAÚJO E. M., MELO T.J.A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, p. 127-139, 2011.
- CHIU, C.; HUANG, T.; WANG, Y.; ALAMANI, B. G.; LIN, J. Progress in Polymer Science Intercalation strategies in clay / polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 3, p. 443–485, 2014.
- CODAGNONE, A. F.; HECHENLEITNER A. W.; PINEDA, E.A.G.; CAVALCANTI, O. A.; Goma Guar Fosfatada: Potencial Excipiente no Desenvolvimento de Filmes Isolados de Etilcelulose. *Acta Farm. Bonaerense*. 23 (4): 448-52, 2004.
- COLOMBO, k. Compostos lamelares com potencial atividade catalítica em reações de transesterificação metílica de óleo de soja. PIPE, UFPR, 2017.
- CREPALDI, E. L; VALIM, J. B; Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química nova*, 21(3), 1998.
- CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. Layered Double hydroxides: inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. *Química Nova*, vol.33, nº. 1, São Paulo, 2010.
- CURSINO, A. C.T; compostos lamelares intercalados com surfactantes e adsolubilizados com moléculas orgânicas neutras possuindo função de protetor solar. Tese de doutorado, Dep. de Química, UFPR, 2014.
- DAMPIER, Sir William Cecil, História da Ciência. Tradução, notas e complemento bibliográfico de José Reis. 2° ed. São Paulo: IBRASA, 1986.
- DARDER, M; LÓPEZ-BLANCO, M; ARANDA, P; AZNAR, A. J; BRAVO, J; RUIZ-HITZKY, E; Microfibrous Chitosan – Sepiolite Nanocomposites. *Chem. Mater*, v. 18, 1602-1610, 2006.

- DELPECH, M.C, COUTINHO, F. M.B., SOUSA, K.G.M., cruz, R.C. Estudo Viscosimétrico de Prepolímeros Uretânicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 4, p. 294-298, 2007.
- DUAN, X.; JING, H.; BO, L.; WEI, M.; KANG, Y.; EVANS, D. Layered Double Hydroxides. *Struct. Bond.*, ed. D.M.P. Mingos. Vol. 119. Springer-Verlag: Berlin.2005.
- DOUBLIER, J.L., LAUNAY, B. Rheology of galactomannan solutions: comparative study of guar gum and locust bean gum. *Journal of Texture Studies*, vol. 12, p. 151-172, 1981.
- DUBOIS, A, M.; P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R: Reports*, v. 28, n. 1, p. 1–63, 2000.
- DZIADKOWIEC, J.; MANSA, R.; QUINTELA, A.; ROCHA, F.; DETELLIER, C. Preparation, characterization and application in controlled release of Ibuprofen-loaded Guar Gum/Montmorillonite Bionanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 135, p. 52–63, 2017.
- ELANCHEZHIAN, S., SD., MEENAKSHI, S. Synthesis and characterization of chitosan/Mg-Al layered double hydroxide composite for the removal of oil particles from oil-in-water emulsion. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017.
- EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Structure & Bonding*, v. 119, n. December 2005, p. 1–87, 2006.
- FIORI, A., P., DE MELO. Estudo dos efeitos combinados de argilosminerais epolietileno glicol no comportamento dos filmes de quitosana e carboximetilcelulose, UFAL. Maceió, 2014.
- GHANNAM, M., ESMAIL, N. Rheological Properties of Carboxymethyl Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.64, p. 289–301,1997.
- GONG, H.; LIU, M.; CHEN, J.; et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n. 3, p. 1015–1022, 2012.
- HABIBI, N. Preparation of biocompatible magnetite-carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD,

- FESEM and TEM. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 131, p. 55–58, 2014.
- HAMINIUK, I, C. W.; ROSALYN, D.; MARIA, G.; et al. Comportamento reológico de sistemas pécticos de polpas de frutas vermelhas Rheological behavior of pectic systems of red fruit pulps. 2009.
- HENRIST, C., TRAINA, K., HUBERT, C., TOUSSAINT, G., RULMONT, A., CLOOTS, R. Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplatelets obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis. *Journal of Crystal Growth*. P. 1-12, 2003.
- HORI, k., YAMADA, N., FUJII, Y., MASUI, T., KISHIMOTO, H., SETO, H. Structure and Mechanical Properties of Polybutadiene Thin Films Bound to Surface-Modified Carbon Interface. *Langmuir*, P. 1-39. 2017.
- HULME, M. A., *Viscosimetric Determination of Carboxymethylcellulase Activity. METHODS IN ENZYMOLOGY*, vol.160, 1988.
- IUPAC. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials, p. 1810, 2007.
- JAERGER, S. Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos lamelares coloridos, intercalados com surfactantes aniônicos. Tese de doutorado, Dep. De Química, UFPR, 2017.
- JAERGER, S. Compósitos de Polietileno de baixa densidade contendo Hidróxidos Duplos e Hidroxissais Lamelares organofílicos e organofóbicos. Dissertação, Dep. de Engenharia e Ciência dos Materiais, PIPE, UFPR, 2013.
- JOSE, Nádia M.; PADRO, Luís Antônio Sanchez de A.; *Quim. Nova*, Vol. 28 No. 2, 281-288, 2005.
- KAYANO, M., OGAWA, M. Controlled Particle Size and Size Distribution of Co–Al Layered Double Hydroxide via the Hydrothermal Urea Method in Aqueous Alcohols. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 79, No. 12, 1988–1990, 2006.
- KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *J. Mater. Chem.*, v. 12, n. 11, p. 3191–3198, 2002.

- LEE, J. Y.; GWAK, G. H.; KIM, H. M.; et al. Synthesis of hydrotalcite type layered double hydroxide with various Mg/Al ratio and surface charge under controlled reaction condition. *Applied Clay Science*, v. 134, p. 44–49, 2016.
- LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E.E.C. Caracterização depolímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica. Rio de Janeiro – Ed, e-papers, 366p, 2001.
- MANSA, R.; DETELLIER, C. Preparation and characterization of guar-montmorillonite nanocomposites. *Materials*, v. 6, n. 11, p. 5199–5216, 2013.
- MARANGONI, R; Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros. Tese de doutorado, Dep. De Química, UFPR, 2009.
- MATIC, P. Proceedings of SPIE, Active Materials: Behavior and Mechanics, 5053, 61, 2003.
- MCCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P.; BUCKNALL, C. B. Principles of polymer engineering. Oxford; New York: Oxford University Press.1997.
- MIRHOSSEINI, H.; TAN, C. P.; HAMID, N. S. A.; YUSOF, S. Effect of Arabicgum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 315, p. 47-56, 2008.
- MOREIRA, J. C.; DA SILVA, I. F.; WANG, S. H.; BALOGH, D. T. Determinação das Constantes K e α da Equação de Mark-Houwink de Poli(p-acetóxiestireno). *Polímeros*, v. 14, p. 80-82, 2004.
- MOREL-DESROSIERS, N.; PISSON, J.; ISRAËLI, Y.; et al. Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 10, p. 2582, 2003.
- MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. X-ray diffraction, IR spectroscopy and thermal characterization of partially hydrolyzed guar gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 50, n. 4, p. 1035–1039, 2012.

- MUDGIL, D.; BARAK, S.; KHATKAR, B. S. Guar gum: Processing, properties and food applications - A Review. *Journal of Food Science and Technology*, v. 51, n. 3, p. 409–418, 2014.
- OLIVEIRA, T, Á.TEIXEIRA, A. MULINARI, D.R.GOULART, S.A.S. *Cadernos UniFOA*, v. 17, p. 89–94, 2011.
- OKADA, A. USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids/ *Materials Science and Engineering*, 109-115, 1995.
- PAINTER, Paul C.; COLEMAN, Michael M. *Fundamentals of polymer science: an introductory text*. Lancaster, Pa. Technomic Pub. Co.1997.
- PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 33, n. 12, p. 1119–1198, 2008.
- PUSHPARAJ, S. S. C.; FORANO, C.; PREVOT, V.; et al. How the Method of Synthesis Governs the Local and Global Structure of Zinc Aluminum Layered Double Hydroxides. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 49, p. 27695–27707, 2015.
- RAY, S., OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, v.28, p.1539–1641, 2003.
- ROJAS, R.; GARRO, Y.; CUF, S. L.; MONTI, G. A.; GIACOMELLI, C. E. Applied Clay Science Structural and physicochemical aspects of drug release from layered double hydroxides and layered hydroxide salts. , v. 110, p. 119–126, 2015.
- RUIZ-HITZKY, E; DARDER, M; ARANDA, P; Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *Journal of Materials Chemistry*, 3650-3662, 2005.
- RUIZ-HITZKY, E. Conducting Polymers Intercalated in Layered Solids. *Advanced Materials*, v. 5, n. 5, p. 334–340, 1993.
- SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 35–36, p. 3559, 2005.
- SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. DE L.; POHLMANN, A. R. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricos nanoparticulados para administração de fármacos. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p.726-737, 2003.

- SCHEER, A. DE P.; MASSON, M. L. Comportamento reológico de sistemas pécticos de polpas de frutas vermelhas. *Food Science and Technology*, v. 29, n.1, 2009.
- SCHRAMM, G. A practical approach to rheology and rheometry. 2nd edition, Karlsruhe, Germany, 1998.
- SIBAJA-HERNÁNDEZ, R.; ROMÁN-GUERRERO, A.; SEPÚLVEDA-JIMÉNEZ, G.; RODRÍGUEZ-MONROY, M. Physicochemical, shear flow behaviour and emulsifying properties of *Acacia cochliacantha* and *Acacia farnesiana* gums. *Industrial Crops and Products*, v. 67, p. 161-168, 2015.
- STEENBERG, E.; HARRIS, P. J. Adsorption of carboxymethylcellulose, guar gum, and starch onto talc, sulfides, oxides, and salt-type minerals. *South African Journal of Chemistry*, v. 37, n. 3, p. 85–90, 1984.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.
- SOUZA, C. A. G. de, SIQUEIRA, S. M. C., AMORIM, A. F. V. de, MORAIS, S. M. de, GONÇALVES, T., GOMES R. N., CUNHA, A. P. e RICARDO, N. M. P. S. Encapsulação do ácido L-ascórbico no biopolímero natural galactomanana por *spray drying*: preparação, caracterização e atividade antioxidante. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 7, 877-883, 2015
- SUN, S. F. Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 1922.
- TRONTO, J., BORDONAL, A., C., NAAL, Z., VALIM, J., B. Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. Capítulo do livro *Materials Science - Advanced Topics*, 2013.
- VENTURA, S. CARNEIRO, N. SOUTO, A. P. Acabamento de têxteis multifuncionais com nanocompósitos poliméricos. Nova Têxtil – Universidade do Minho - 2011.
- WANG, Q.; CUI, S. W. Understanding the Physical Properties of Food Polysaccharides. In: CUI, S. W. Food carbohydrates: chemistry, physical properties, and applications, New York, Taylor and Francis, 2005.

- WANG, W.; WANG, A. Preparation, characterization and properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and modified rectorite. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 4, p. 891–897, 2009.
- WYPYCH, F., ARIZAGA, G.G.C., SATYANARAYANA, K.G. Synthetic layered material/polymer nanocomposites. In: *Polymer nanocomposites Research Advances*, 2008, Ed.: Thomas, S, Zikov, G.E., Nova Science Publ. Inc.
- WU, D.; CHANG, P. R.; MA, X. Preparation and properties of layered double hydroxide- carboxymethylcellulose sodium/glycerol plasticized starch nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 2, p. 877–882, 2011.
- XU, Z.P., JIN Y., LIU S., HAO Z.P., LU G., M. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. *J Colloid Interface Sci* 326:522, 2008.
- YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H.; AGHAZADEH, M. International Journal of Biological Macromolecules Antibacterial carboxymethyl cellulose / Ag nanocomposite hydrogels cross-linked with layered double hydroxides. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 79, p. 269–277, 2015.
- YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H.; BARKHORDARI, S. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose / layered double hydroxide bionanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 108, p. 83–90, 2014.
- YADOLLAHI, M.; NAMAZI, H. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, n. 4, 2013
- YANG, F.; LIU, S.; XU, J.; et al. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 302, n. 1, p. 159–169, 2006.
- YOUSSEF, Y.; EL-SAYED, M. Effect of Reinforcement Particle Size and Weight Fraction on the Mechanical Properties of Particle Reinforced Al Metal Matrix Composites. *International Review of Mechanical Engineering (IREME)*, v. 10, n. 4, p. 261, 2016.
- ZHAO, M. Q.; ZHANG, Q.; JIA, X. L.; et al. Hierarchical composites of single/double-walled carbon nanotubes interlinked flakes from direct

carbon deposition on layered double hydroxides. *Advanced Functional Materials*, v. 20, n. 4, p. 677–685, 2010.

ZHENLAN, Q.; HENG, Y.; BIN, Z.; WANGUO, H. Synthesis and release behavior of bactericides intercalated Mg-Al layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 348, n. 1–3, p. 164–169, 2009.