

**UNIVERSIDADE ESTADUAL
DO CENTRO-OESTE DO PARANÁ**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQ

HIDRÓXISSAIS LAMELARES (Cu^{2+} ou Zn^{2+}) COMO AGENTES DE
REFORÇO EM FILMES FINOS DE ALGINATO

Elthon Ferreira Passos

Guarapuava

2018

Elthon Ferreira Passos

HIDRÓXISSAIS LAMELARES (Cu^{2+} ou Zn^{2+}) COMO AGENTES DE REFORÇO EM FILMES FINOS DE ALGINATO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, do Departamento de Química da Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Materiais, Interfaces e Aplicações, com ênfase em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Marangoni

Guarapuava

2018

Catálogo na Publicação

Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

P289h	<p>Passos, Elthon Ferreira Hidróxissais lamelares (Cu^{2+} ou Zn^{2+}) como agentes de reforço em filmes finos de alginato / Elthon Ferreira Passos. -- Guarapuava, 2018 xi, 86 f. : il. ; 28 cm</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química inorgânica, 2018</p> <p>Orientador: Rafael Marangoni Banca examinadora: Rafael Marangoni, Fauze Jacó Anaissi, Alexandre Mikowski</p> <p>Bibliografia</p> <p>1. Química. 2. Química inorgânica. 3. Biopolímeros. 4. Corantes. 5. Filmes. 6. HSL. 7. Reforço. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.</p>
-------	--

CDD 546

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me proporcionar a benção de conquistar mais esta importante etapa, para a construção de minha carreira profissional. Agradeço ainda, a todos aqueles que, de alguma forma, fizeram parte desta caminhada, colaborando de alguma maneira para que este objetivo fosse atingido. Minha família, que sempre tem me apoiado, meus colegas de laboratório, professores, técnicos, sou grato a todos.

No entanto, se faz necessário citar algumas pessoas que se destacaram durante este período, sendo elas:

O professor Dr. Rafael Marangoni que orientou este trabalho, estando sempre à disposição, e ao laboratório do qual fiz parte (LabMat - Unicentro) pela disponibilidade de infraestrutura. Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, na pessoa do professor Dr. Fernando Wypych, que aceitou me receber em seu laboratório (LAQMA – Laboratório de Química de Materiais Avançados) para um período de mobilidade acadêmica, o qual foi de grande importância para a conclusão do presente trabalho, permitindo a utilização de técnicas como DRX, FTIR e Ensaio Mecânico de Tração para caracterização dos materiais sintetizados. Ainda em relação ao período na UFPR, agradeço também as colegas Suélen, Anne, Lilian e Ravena, por toda a ajuda prestada.

Agradeço também, ao Laboratório de Óptica de raios X (LORXI – UFPR), nas pessoas do prof. Dr. Irineu e do técnico Daniel, pelas análises de difratometria de raios X realizadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante a realização deste projeto.

De antemão, gostaria de agradecer também, aos professores que aceitaram avaliar a defesa deste trabalho, Prof. Dr. Fauze (Unicentro) e Prof. Dr. Alexandre (UFSC).

Todos vocês fizeram com que este momento fosse possível e, por isso, sou imensamente grato.

“O sucesso nasce do querer, da determinação
e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e
vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis”

José de Alencar

1829-1877

RESUMO

O crescimento dos problemas ambientais nas últimas décadas, consequentes do forte aumento na geração de resíduos sólidos em todo o mundo, alertou entidades e pesquisadores de diversas áreas para a busca pelo desenvolvimento de novos materiais, que proporcionem alternativas de mitigar estes impactos, assim, a utilização de matrizes poliméricas oriundas de fontes renováveis passou a ganhar destaque neste cenário. Dentre elas, o alginato vem sendo estudado e se mostra promissor para o desenvolvimento destes novos materiais. Ainda, como forma de melhorar a performance destas matrizes, há a possibilidade de incorporação de agentes reforçadores, como os plastificantes, que atuam fornecendo maior flexibilidade aos mesmos, e os compostos lamelares, que dão às matrizes poliméricas melhores características em propriedades mecânicas, físico-químicas, ópticas entre outras. A partir disto, neste trabalho foram sintetizados compósitos de alginato, contendo glicerol e hidroxissais lamelares (com e sem moléculas de corantes intercaladas na estrutura) como agentes de reforço. Os materiais foram caracterizados por Difractometria de raios X, Espectroscopia na região do ultravioleta e infravermelho médio, Colorimetria, Microscopia eletrônica de varredura, Ensaio mecânico de tração e Quebra criogênica. As análises dos hidroxissais, mostram que os HSL's foram obtidos e que os processos de intercalação foram efetivos, com destaque para o Hidróxinitrato de Zinco e o corante Alaranjado G. Quanto aos compósitos, pode-se dizer que, de modo geral, houve interação entre as fases (carga-matriz), com destaque para os teores de carga fixados em 4%.

Palavras Chaves: Biopolímeros, Corantes, Filmes, HSL, Reforço

ABSTRACT

The environmental problems are growing up in the last decades because of the increase in solid waste generation around the world. This fact has alerted entities and researchers in several areas to the search for the development of new materials that provide alternatives to mitigate these impacts, use of polymeric matrices derived from renewable sources began to gain prominence in this scenario. Among them, the alginate has been studied and shows promise for the development of these new materials. Also, to improve the performance of these matrices, there is the possibility of incorporating reinforcing agents, such as plasticizers, which act to provide greater flexibility, and the layered compounds, which give to the polymer matrices better characteristics in mechanical, chemical, optical, among other properties. From this, in this study, alginate composites, containing glycerol and layered hydroxides salts (with and without dyes molecules intercalated in the structure) were synthesized as reinforcing agents. The materials were characterized by X-ray diffractometry, ultraviolet and mid-infrared spectroscopy, colorimetry, scanning electron microscopy, traction resistance test and cryogenic break. The analysis of the hydroxide salts has shown that the HSL's was obtained and the intercalation process are effective, especially the zinc hydroxynitrate and the dye Orange G. As for the composites, it can be said that, in general, there was interaction between the phases (load-matrix), with emphasis on the load contents set at 4%.

Keywords: Biopolymers, Dyes, Films, HSL, Reinforcement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas possíveis para o polímero alginato. (a) Sequência M-M; (b) Sequência G-G; (c) Sequência M-G-M.....	20
Figura 2. Interações possíveis entre matriz e carga. (a) Microcompósito; (b) Microcompósito delaminado; (c) Nanocompósito intercalado; (d) Nanocompósito esfoliado	23
Figura 3. Estruturas dos corantes: Amarelo Crepúsculo (a), Alaranjado G (b).	26
Figura 4. Visão lateral da Estrutura do Hidroxinitrato de Zinco (a) e Estrutura do Hidroxinitrato de Cobre (b).....	30
Figura 5. Método de hidrólise da ureia para síntese do HNCu.	33
Figura 6. Método de co-precipitação para síntese do HNZn.	34
Figura 7. Teste de intercalação para escolha dos corantes.	35
Figura 8. Difratomogramas obtidos dos processos de intercalação com o Hidróxinitrato de Cobre (HNCu).....	37
Figura 9. Difratomogramas obtidos dos processos de intercalação com o Hidróxinitrato de Zinco (HNZn).....	39
Figura 10. Espectros de UV-Vis obtidos dos processos de intercalação do Hidróxinitrato de Zinco (HNZn) com os corantes: F: Fluoresceína, PR: Preto Reativo, AG: Alaranjado G, LR: Laranja Reativo e AM: Alaranjado de Metila.	41
Figura 11. Espectros de UV-Vis obtidos dos processos de intercalação do Hidróxinitrato de Cobre (HNCu) com os corantes: F: Fluoresceína, PR: Preto Reativo, AG: Alaranjado G, LR: Laranja Reativo e AM: Alaranjado de Metila	42
Figura 12. Difratomogramas de raios X dos HSL's de zinco, antes e após intercalação com os corantes alaranjado G (AG) e amarelo crepúsculo (SY).	44
Figura 13. Difratomogramas de raios X dos HSL's de cobre, antes e após intercalação com os corantes alaranjado G (AG) e amarelo crepúsculo (SY).	44
Figura 14. Espectros de infravermelho (FTIR) dos HSL's antes e após processo de intercalação. (a) Zinco e (b) Cobre.....	45
Figura 16. Fluxograma para preparo dos filmes pelo método de <i>casting</i>	49
Figura 17. Imagem dos filmes sintetizados.	52
Figura 18. Variação de cromaticidade (ΔE) para os filmes contendo HNZn.	53
Figura 19. Variação de cromaticidade (ΔE) para os filmes contendo HNCu.	55
Figura 20. Difratomogramas de raios X dos compósitos contendo Zinco. (a) HNZn; (b) HNZn-AG; (c) HNZn-SY.	56
Figura 21. Difratomogramas de raios X dos compósitos contendo Cobre. (a) HNCu; (b) HNCu-AG; (c) HNCu-SY.....	57

Figura 22. Espectros de FTIR dos compósitos contendo Zinco. (a) HNZn; (b) HNZn-AG; (c) HNZn-SY.	60
Figura 23. Espectros de FTIR dos compósitos contendo Cobre. (a) HNCu, (b) HNCu-AG, (c) HNCu-SY.	61
Figura 24. Espectros de UV-Vis dos compósitos contendo Zinco. (a) HNZn; (b) HNZn-AG; (c) HNZn-SY.	62
Figura 25. Espectros de UV-Vis dos compósitos contendo Cobre. (a) HNCu, (b) HNCu-AG, (c) HNCu-SY.	63
Figura 26. Imagens de MEV dos Hidróxinitratos. HNCu (A1), HNCu-AG (B1), HNCu-SY (C1). HNZn puro (A2), HNZn-AG (B2), HNZn-SY (C2).	65
Figura 27. Imagens de MEV dos compósitos. Alginato (A), Alginato-AG (B), Alginato-SY (C). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	67
Figura 28. Imagens de MEV dos compósitos. HNZn 0,5% (A), HNZn 1% (B), HNZn 2% (C), HNZn 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	68
Figura 29. Imagens de MEV dos compósitos. HNZn-AG 0,5% (A), HNZn-AG 1% (B), HNZn-AG 2% (C), HNZn-AG 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	69
Figura 30. Imagens de MEV dos compósitos. HNZn-SY 0,5% (A), HNZn-SY 1% (B), HNZn-SY 2% (C), HNZn-SY 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	70
Figura 31. Imagens de MEV dos compósitos. HNCu 0,5% (A), HNCu 1% (B), HNCu 2% (C), HNCu 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	72
Figura 32. Imagens de MEV dos compósitos. HNCu-AG 0,5% (A), HNCu-AG 1% (B), HNCu-AG 2% (C), HNCu-AG 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	73
Figura 33. Imagens de MEV dos compósitos. HNCu-SY 0,5% (A), HNCu-SY 1% (B), HNCu-SY 2% (C), HNCu-SY 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).	74
Figura 34. Dados do ensaio mecânico de tração, para os compósitos de Zinco.	75
Figura 35. Dados do ensaio mecânico de tração, para os compósitos de Cobre.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de distância basal dos hidroxissais, antes e após a intercalação.	40
Tabela 2. Valores de comprimento de onda das absorbâncias máximas das amostras, antes e após a intercalação.....	42
Tabela 3. Valores médios de espessura para os conjuntos de filmes sintetizados.....	51
Tabela 4. Valores de cromaticidade (ΔE), para os compósitos contendo HNZn.....	54
Tabela 5. Valores de cromaticidade (ΔE), para os compósitos contendo HNCu.	55
Tabela 6. Dados do ensaio mecânico de tração – Compósitos de Zinco.	76
Tabela 7. Dados do ensaio mecânico de tração – Compósitos de Cobre.	78

LISTA DE ABREVIACOES

AG – Corante Alaranjado G

SY – Corante Amarelo Crepúsculo (Sunset Yellow)

HSL – Hidróxissais Lamelares

HNCu – Hidróxinitrato de Cobre

HNCu-AG – Hidróxinitrato de Cobre após reação com o corante AG

HNCu-SY – Hidróxinitrato de Cobre após reação com o corante SY

HNZn – Hidróxinitrato de Zinco

HNZn-AG – Hidróxinitrato de Zinco após reação com o corante AG

HNZn-SY – Hidróxinitrato de Zinco após reação com o corante SY

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1. POLÍMEROS	14
2.1.1. Obtenção.....	16
2.1.2. Biopolímeros.....	17
2.2. COMPÓSITOS	21
2.2.1. Nanocompósitos.....	22
2.3. CORANTES.....	25
2.4. MATERIAIS LAMELARES	28
3. OBJETIVOS	32
3.1. Objetivos Específicos	32
PARTE 1 – SÍNTESE DOS HSL's E DETERMINAÇÃO DO CORANTE	33
4. METODOLOGIA.....	33
4.1. Síntese do Hidróxinitrato de Cobre – HNCu.....	33
4.2. Síntese do Hidroxinitrato de Zinco – HNZn.....	34
4.3. Processo de troca iônica: Escolha do Corante.....	35
4.4. Difractometria de raios X	36
4.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	36
4.6. Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
PARTE 2 – SÍNTESE DAS CARGAS E DOS COMPÓSITOS.....	47
6. METODOLOGIA.....	47
6.1. Processo de troca iônica HNCu: Nitrato - corantes	47
6.2. Processo de troca iônica HNZn: Nitrato – corantes.....	47
6.3. Síntese dos filmes	48
6.4. Difractometria de raios X	49
6.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	50
6.6. Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível e Colorimetria	50
6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura	50
6.8. Ensaio mecânico de tração.....	50
7. RESULTADOS E DISCUSSOES.....	52
8. CONCLUSÕES.....	79
9. SUJESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	82
10. REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

As últimas décadas têm sido marcadas pelo forte desenvolvimento dos materiais poliméricos. Tal evolução é embasada no fato destes materiais apresentarem interessantes e importantes propriedades, tais como resistência química e baixa toxicidade, podendo ainda serem obtidos a um baixo custo, fatores que abrem um variado leque de aplicações. Este avanço se alavancou a partir da década de 70, tornando-se atualmente, uma das principais áreas estudadas por diversas instituições em todo o mundo (ANADÃO et al., 2011; FIORI et al., 2014; TRIPATHI E KATIYAR, 2016).

Tripathi e Katiyar (2016) também destacam que os polímeros mais utilizados até o momento são aqueles derivados do petróleo, por conta de suas boas propriedades de barreira à gases, mecânicas entre outras. No entanto, materiais oriundos do petróleo apresentam grandes problemas quando sua vida útil chega ao fim, por exemplo, a não-biodegradabilidade e, por vezes, a não-reciclabilidade. Pesquisadores da Embrapa (2014) salientam o fato de que o descarte incorreto destes materiais gera, por consequência, diversos problemas ambientais.

Em função de tais preocupações com os polímeros petroquímicos, a comunidade científica passou a se interessar mais por materiais de origem natural, e deu-se início a busca por polímeros oriundos de biomassa capazes de satisfazer as necessidades das mais diversas áreas de aplicação (ARJMANDI et al., 2015).

Dentre as opções de biopolímeros, recentemente os alginatos vem recebendo atenção. Rigo (2006) traz a definição de alginato de sódio como sendo o sal do ácido algínico, formado de unidades de ácido D-manurônico e L-gulurônico, podendo originar três diferentes polímeros: ácido poli- β -D-manurônico (M), ácido poli- α -L-gulurônico (G) e o polímero constituído de unidades alternadas dos respectivos ácidos.

Entretanto, já é conhecido que a utilização de biopolímeros puros apresenta grandes complicações em relação a sua aplicação, sendo necessário a

incorporação de aditivos ao polímero, podendo formar então, materiais híbridos entre polímero e agentes de reforço. Assim, atualmente os nanocompósitos poliméricos têm atraído a atenção de diversos pesquisadores (BOTAN et al., 2015).

Os nanocompósitos existem quando ao menos uma das dimensões da carga incorporada à matriz é de ordem nanométrica. Para estes materiais, uma vantagem de grande interesse é de que teores mínimos de reforço ($\leq 5\%$) já são suficientes para atribuir as propriedades desejadas (por exemplo, melhoria das propriedades térmica, mecânica e de barreira a permeação de gases, do polímero). Esta melhora é atribuída à característica nanométrica do reforço, a qual gera uma maior interação com a matriz por conta do aumento da superfície de contato (EMBRAPA, 2014). Dentre as diversas cargas que podem ser incorporadas aos nanocompósitos poliméricos, os hidroxissais lamelares merecem destaque (MORAES et al., 2014).

Assim, o presente estudo tem como objetivo sintetizar compósitos poliméricos a partir do alginato de sódio, adicionando glicerol, que atuará como plastificante, e nanocargas de hidroxissais lamelares como agentes de reforço da matriz. Serão avaliados aspectos físicos, mecânicos e ópticos dos materiais no intuito de se constatar o grau de interação entre matriz e reforço, e estabelecer se houve melhoras significativas no polímero após a incorporação das cargas. As características específicas dos materiais que serão estudadas, são elencadas mais adiante.

2. REVISÃO DE LITERATURA

Neste tópico serão abordados, de maneira objetiva, temas de importantes para uma melhor compreensão do presente trabalho. Serão trazidos aqui, conceitos de polímeros e biopolímeros, compósitos, corantes e materiais lamelares, abordando formas estruturais possíveis, obtenção, aplicações e características importantes.

2.1. POLÍMEROS

De maneira simplificada os polímeros podem ser definidos como sendo macromoléculas formadas por repetições de unidades menores, chamadas de monômeros, as quais são ligadas covalentemente entre si. Estes materiais podem então ser classificados em três grandes grupos: os plásticos, borrachas e fibras (EMBRAPA, 2014).

Historicamente os polímeros começaram a ser desenvolvidos em 1912, quando foram sintetizados os primeiros filmes de PVB – Poli(vinil butiral), utilizado como película protetora para vidros. Em poucos anos o avanço no segmento já era notável, por consequência da descoberta de novas formas de se trabalhar o PVC, por exemplo, a síntese de novos polímeros como o PE, PVA e Nylon, automatização do processo de injeção, entre outros fatores (ABIPLAST, 2015).

Por volta de 1950 outro avanço marcou a indústria dos plásticos, sendo este, a utilização de polímeros para a fabricação de utensílios domésticos e de cunho decorativo, além da aplicação dos polímeros na confecção de fibras e tecidos. Por conta de suas importantes propriedades, na década de 60, com o início da corrida espacial, os polímeros passaram a receber destaque importante no desenvolvimento de componentes para os ônibus espaciais (ABIPLAST, 2015).

Ainda de acordo com dados fornecidos pela ABIPLAST (2015), a década de 70 foi marcada por alavancar o crescimento da indústria de polímeros, com a aplicação destes em diversos outros segmentos (como a computação e engenharias civil e de materiais, por exemplo), assim como o desenvolvimento

de novos e melhores polímeros, em relação as propriedades destes, destacando o desempenho mecânico.

Este significativo avanço ocasionou na década seguinte um “boom” na indústria de polímeros, onde o mesmo passou a ser utilizado também para a confecção de embalagens, partes de automóveis e equipamentos eletrônicos. Nos anos seguintes (até o presente momento) os polímeros passaram a serem melhorados, conferindo a estes melhores propriedades e desempenhos, sempre tendo como parâmetro principal a resposta mecânica dos materiais, havendo ainda o desenvolvimento de novos materiais. Todo o avanço desta indústria teve impacto bastante relevante na economia mundial (ABIPLAST, 2015).

Neste sentido, em termos de produção mundial de polímeros termoplásticos, destacam-se como maiores produtores a China (26%), Europa (União Europeia, Suíça e Noruega), com 20% e o bloco econômico NAFTA (EUA, Canadá e México), com 19%, sendo que a América Latina representa apenas 5% da produção mundial. O Brasil é responsável por 2,4% da produção (ABIPLAST, 2015).

Ainda de acordo com o perfil divulgado pela ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), o setor responsável pela produção de termoplásticos é o 4º que mais emprega trabalhadores no Brasil. Estes dados ilustram de forma bastante evidente a importância dos polímeros para a economia nacional.

O Departamento de Relações Internacionais e Comércio Exterior (DEREX) publicou em fevereiro de 2016, um relatório sobre a balança comercial brasileira. Dentre os dados fornecidos, é apresentado que o setor de polímeros plásticos (produtos manufaturados) tem participação em 1,3% na exportação destes produtos, demonstrando um aumento de 31,2% em comparação entre janeiro de 2015 e 2016. Quanto as importações, os polímeros representam 1,2% do total de produtos manufaturados importados, demonstrando um decréscimo de 47,5% também em comparação entre janeiro de 2015 e janeiro de 2016.

Em resumo, os últimos anos tem mostrado a forte evolução da indústria de plástico no país, evidenciada pelo balanço econômico positivo (diminuição das importações e aumento das exportações).

2.1.1. Obtenção

Em relação a formação destes materiais, a síntese de polímeros pode ocorrer por três diferentes rotas, sendo estas, a polimerização por adição, a polimerização por condensação e a modificação de um polímero já existente, sendo que a técnica utilizada no preparo (em massa, solução, suspensão, etc.) dependerá de fatores como, por exemplo, a aplicação desejada (MANO, 2000; CANEVALORO JR., 2006).

No primeiro caso, a polimerização por adição ocorre quando nas unidades do polímero (monômeros) são encontradas insaturações reativas entre os átomos da molécula. O mecanismo neste processo envolve reações em cadeia, seguindo três diferentes estágios: a iniciação, a propagação e a terminação (MANO, 2000; CANEVALORO JR., 2006). Um exemplo conhecido deste tipo de reação é o polietileno (PE). Nestes casos, o material formado possui um alto peso molecular e não ocorre a formação de subprodutos (MANO, 2000).

Na polimerização por condensação, diferentemente da anterior, há a formação de um subproduto - H_2O , por exemplo - (CANEVALORO JR., 2006) durante a reação, e o peso molecular do material obtido é menor. Pode-se tomar como exemplo deste tipo de reação, a formação do amido, onde a união de duas moléculas de glicose ocorre com a eliminação para o meio, de uma molécula de água (MANO, 2000). Por fim, segundo Mano (2000), a modificação de polímeros já existentes é resultado de reações químicas sobre estes materiais, naturais ou sintéticos, tendo suas propriedades diferenciadas, tal como o aumento da resistência química. Um exemplo de material deste tipo é a carboximetilcelulose (CMC).

Associado a este avanço no desenvolvimento e aplicação dos materiais poliméricos tem-se então uma crescente preocupação a respeito dos impactos ambientais causados em função do descarte destes materiais. Tal preocupação culminou num aumento significativo das pesquisas em busca por materiais poliméricos que atendessem as exigências do mercado, mas gerassem um impacto ambiental reduzido, principalmente no sentido da geração de resíduos

sólidos, surgindo assim os biopolímeros (ROSA, 2001; PELLICANO et al. 2009; CAMPAGNER et al. 2014; FIORI et. al. 2014).

Estes novos materiais entram no cenário industrial mundial, com o objetivo de competir (ou até mesmo substituir) os polímeros derivados do petróleo, sendo fabricados a um baixo custo e mantendo características similares (CYRAS, et al. 2008).

2.1.2. Biopolímeros

Esta classe de materiais poliméricos é definida como sendo polímeros que tem suas cadeias fragmentadas como resultado de ações de agentes biológicos (PELLICANO et al. 2009), ou ainda, de acordo com Durán et al. (2012), um polímero é considerado como sendo biodegradável, quando sua degradação se dá por meio de ação de agentes biológicos (organismos vivos), ou por ação da água e oxigênio.

De acordo com Tripathi e Katiyar (2016) os biopolímeros podem ser classificados em relação a sua origem: (a) aqueles extraídos da biomassa, (b) aqueles onde o monômero é derivado da biomassa e (c) aqueles produzidos por microrganismos.

Brito e colaboradores (2011) definem os biopolímeros como sendo polímeros ou ainda copolímeros sintetizados a partir de fontes renováveis como milho e celulose, por exemplo. Eles também destacam as limitações destes materiais que, a pesar de suas evidentes vantagens de cunho ambiental, apresentam baixa resistência térmica e mecânica, por exemplo, se mostrando bastante frágeis e quebradiços. Segundo os autores, estas limitações fazem com que diversos grupos de pesquisas atuem no melhoramento destes biopolímeros, a fim de se viabilizar sua aplicação.

Esta melhora dos materiais tem sido obtida então, por meio dos estudos de blendas, compósitos e nanocompósitos, sendo a aplicação de nanotecnologias na produção de polímeros, destacada também por Vartiainen e colaboradores (2010), os quais destacam ainda, que os polímeros naturais são bastante

hidrofílicos quando puros, e geralmente apresentam filmes muito higroscópicos ocasionando perdas de propriedades.

Bdewi et al., (2016) relatam que nas últimas décadas o desenvolvimento de materiais nanocompósitos tem evidenciado melhoras significativas em propriedades físicas e químicas destes materiais. Os autores ainda atribuem estas melhoras às características das nanocargas como, por exemplo, forma, tamanho, concentração, dispersão na matriz polimérica, entre outras. Por conta disto, a adição de nanopartículas em materiais pode modificar/melhorar propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas, atribuir estabilidade à matriz, entre diversas outras características do material.

Ainda, comumente os pesquisadores que atuam no estudo de biopolímeros relatam a vantagem de se obter melhoras significativas nos materiais, incorporando-se um baixo teor de reforço ($\leq 5\%$) à matriz. Oliveira et al., (2015) mencionam em seu estudo sobre nanocompósitos de Poliamida 6/Acrilonitrila-EPDM-estireno (PA6/AES) e argila montmorilonita, que este teor de reforço já é responsável pela melhora em diversas propriedades do material sintetizado (a exemplo das citadas anteriormente, como, barreira a gases, resistência térmica entre outras).

Este comportamento já havia sido observado por pesquisadores da Toyota na década de 80, época em que os primeiros nanocompósitos foram sintetizados utilizando poliamida 6 (nylon) e argilas organofílicas para a fabricação de correias dentadas para automóveis (ANADÃO et al., 2011).

Moraes et al., (2014) e Silva et al., (2015) destacam que os nanocompósitos podem ser agrupados de acordo com sua matriz, sendo então, os materiais de matriz cerâmica, metálica ou polimérica. Estes materiais podem ser definidos como sendo a combinação de duas fases, onde uma fase constitui a matriz (neste caso a matriz é um polímero), e a segunda fase é constituída pelo material de reforço, o qual apresenta ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica.

Os autores também destacam que o crescente interesse nestes materiais se deve às melhorias obtidas nos polímeros quando uma carga é incorporada à matriz (até 5%), destacando também, a importância das pequenas dimensões

das cargas, o que aumenta sua área superficial e, conseqüentemente, sua interação com a matriz. Estes reforços atuam em propriedades importantes como as propriedades mecânicas, térmicas e físicas (BOTAN et al., 2015; MORAES et al., 2014).

Botan et al., (2015) também destacam que a produção de nanocompósitos ainda é muito recente (com crescimento nas últimas 4 décadas) devido aos processos de síntese destes materiais estar em contínuo desenvolvimento. Os autores relatam ainda que dentre as rotas de síntese dos nanocompósitos, cinco vias merecem destaque: mistura na matriz fundida, esfoliação/adsorção, síntese em solução, síntese das nanocargas *in situ* e polimerização da matriz *in situ*.

Recentemente, dentre os polímeros oriundos da biomassa, o alginato é o que merece destaque. Este polímero, extraído da parede celular de algas marinhas, é um polissacarídeo que apresenta estrutura linear formada por ligações monoméricas de β -1,4-D-manuronato e α -1,4-L-guluronato. O alginato de sódio, é caracterizado por ser um composto solúvel em água, formando uma solução bastante viscosa (LIU et al., 2016).

Uma definição mais completa do alginato é dada por Garcia-Cruz et al., (2008), onde os autores relatam que este composto é extraído de diversas espécies de algas marinhas marrons da família *Phaeophyta*, onde atuam como componentes estruturais das paredes celulares e espaços intracelulares da planta, compreendendo cerca de 40% da sua matéria seca.

Ainda de acordo com Garcia-Cruz et al., (2008) o alginato de sódio é um sal do ácido algínico amplamente utilizado. Este ácido apresenta estrutura composta por cadeias lineares de ácido β -D-manurônico (M) unidos por ligações tipo (1 \rightarrow 4) e ácido α -L-gulurônico (G), em diversas proporções e arranjos, conforme mostrado na Figura 1.

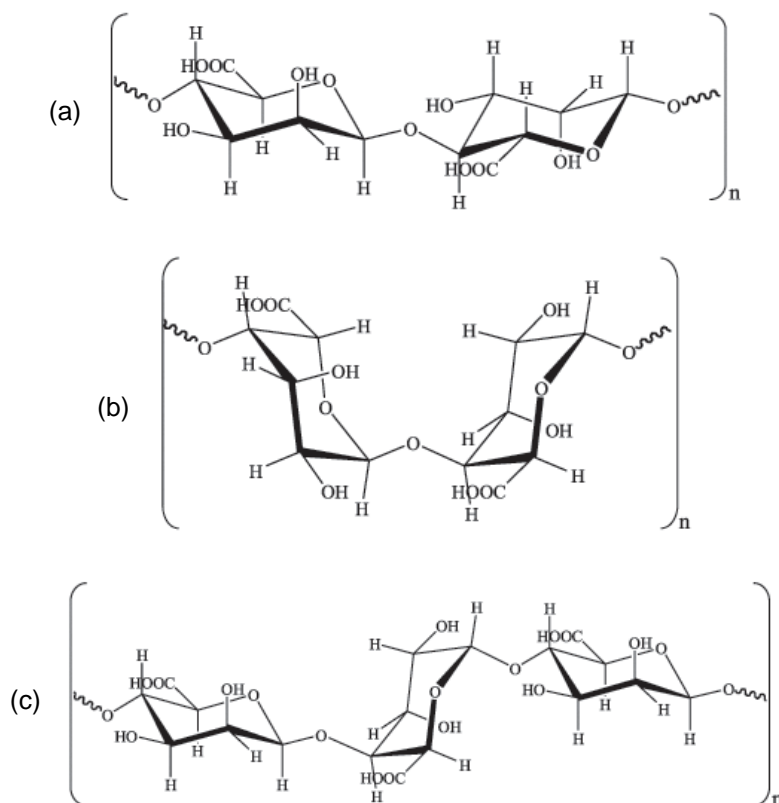


Figura 1. Estruturas possíveis para o polímero alginato. (a) Sequência M-M; (b) Sequência G-G; (c) Sequência M-G-M (KAWAGUTI e SATO, 2008).

No entanto, polímeros derivados de fontes naturais, quando tratados sem adição de outros componentes, tendem a ter suas aplicações restritas por não apresentarem boa resistência mecânica, quando comparados com polímeros sintéticos. Neste sentido, a fim de melhorar estas propriedades (tais como tensão máxima suportada e elasticidade, por exemplo), alguns recursos são utilizados, dentre eles, a aplicação de nanopartículas (ou nanocargas) na matriz polimérica, gerando os chamados compósitos ou nanocompósitos (Ó e ANDRADE, 2012; PEREIRA et al. 2014; CAMPAGNER, et al. 2014).

2.2. COMPÓSITOS

Materiais denominados compósitos, de maneira simples, podem ser divididos em dois sistemas, aqueles chamados simples onde o material utilizado é um polímero individual, podendo este ser implementado com a adição de compostos que visem a melhora de determinadas propriedades, ou a adição de características desejadas. Estes aditivos podem ser plastificantes (glicerol, por exemplo), estabilizadores, agentes reticulantes (TMFS, por exemplo) entre outros compostos (MANO, 2000).

Outro sistema possível são aqueles denominados complexos, os quais são constituídos por uma mistura de componentes, tendo suas proporções definidas de acordo com a aplicação e característica desejada. Estes materiais podem apresentar vantagens diversas, em relação aos sistemas simples, devido a possibilidade de obtenção de novas características (MANO, 2000).

Estas misturas de fases são ainda separadas em dois grupos: Miscíveis e Imiscíveis, sendo que a primeira se dá quando os constituintes formam uma mistura homogênea, denominadas ligas poliméricas, e o segundo, de maneira oposta, ocorre quando a mistura é heterogênea, denominados compósitos. (MANO, 2000).

Callister Jr. (2007) define os compósitos como sendo uma mistura multifásica entre componentes, a qual apresenta, proporcionalmente e em equilíbrio, as características de todas as fases constituintes do material obtido. À esta característica, dá-se o nome de princípio da ação combinada.

Segundo Mano (2000), os compósitos são, de maneira simples, materiais heterogêneos, que apresentam mais de uma fase, podendo ser, ou não, poliméricos. Nestes compostos, um dos componentes é responsável por atribuir resistência (mecânica ou de barreira a gases, por exemplo) ao material, enquanto que o outro atua como meio de transferência deste reforço (matriz). A interação destes componentes é responsável pela alteração destas propriedades no material final, em comparação com as características de cada componente individualmente.

2.2.1. Nanocompósitos

Quanto aos denominados nanocompósitos, Zimmermann e colaboradores (2013) definem tais materiais, de maneira bastante simples, como sendo compostos formados de uma matriz polimérica, onde cargas com diferentes dimensões estruturais estão dispersas, podendo estas cargas ser de estrutura tridimensional (nanopartículas), bidimensional (argilominerais) ou ainda unidimensional (nanotubos e nanofibras).

Materiais desta classe vem ganhando destaque devido a suas interessantes propriedades (como maior resistência a permeação de gases e vapores, por exemplo) somadas ao grande potencial de aplicação e alta performance apresentada por estes. Ainda, destaca-se as pequenas quantidades de reforço (teores $\leq 5\%$) necessárias para que o polímero apresente melhoras significativas em suas propriedades (tais como os exemplos citados anteriormente), vantagem que torna estes materiais ainda mais interessantes (ZIMMERMANN et al., 2013).

Vale lembrar que nanocargas são partículas que apresentam dimensões na ordem de nanômetros, as quais, quando dispersas na matriz polimérica, são capazes de alterar propriedades mecânicas, ópticas e físico-químicas do material, mantendo-se, no entanto, as propriedades inerentes ao processamento da matriz (ZIMMERMANN et al., 2013).

A Figura 2, a seguir, ilustra as formas possíveis de obtenção de materiais desta classe, considerando as diferentes interações entre carga e matriz, onde, primeiramente (Figura 2a) é mostrada a formação de um microcompósito, situação na qual as lamelas da carga adicionada não são desagregadas, gerando aglomerados dispersos na matriz.

Na Figura 2b é representada a situação onde o material lamelar é fragmentado, mas não individualmente, gerando aglomerados menores do que os vistos no microcompósito. Nestes casos ocorre uma delaminação da estrutura da carga, ou seja, as lamelas se distanciam com a permeação do polímero e há uma desagregação dos cristais, porém, ainda há formação de aglomerados. O

produto final obtido pode ser considerado um intermediário entre um micro e um nanocompósito.

No caso representado na Figura 2c tem-se a formação de um nanocompósito intercalado, onde as lamelas encontram-se mais espaçadas com o polímero (matriz) permeando entre as mesmas. Por fim, tem-se a formação de nanocompósitos ditos esfoliados (Figura 2d) onde as lamelas do material lamelar são totalmente desagregadas e dispersas individualmente na matriz polimérica. Neste último caso, tem-se uma interação entre carga e matriz bastante elevada, devido ao aumento substancial da área superficial da carga.

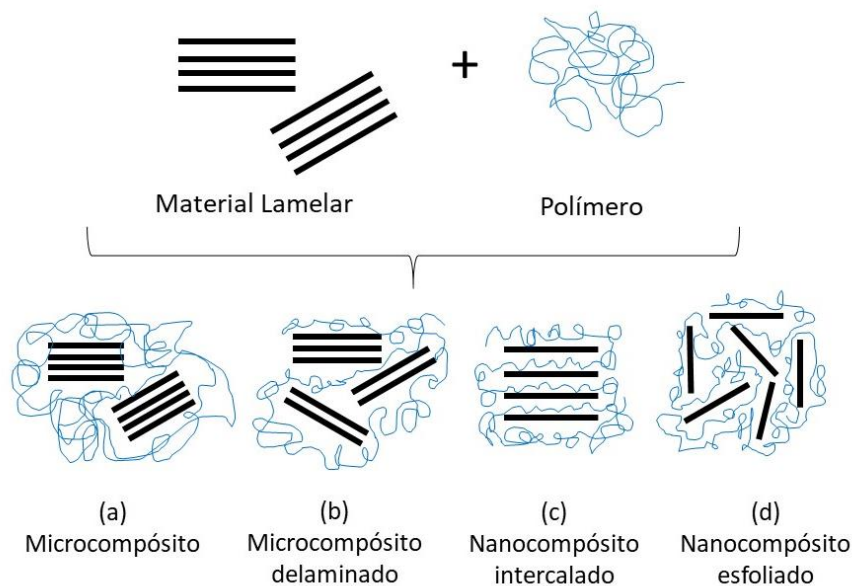


Figura 2. Interações possíveis entre matriz e carga. (a) Microcompósito; (b) Microcompósito delaminado; (c) Nanocompósito intercalado; (d) Nanocompósito esfoliado (Adaptado de MARANGONI, 2009).

Ainda em relação a interação da matriz com a carga, um dos problemas mais relatados quando se trabalha com polímeros oriundos de biomassa está relacionado as restrições mecânicas dos materiais, sendo que estes comumente se apresentam quebradiços, o que dificulta seu manuseio e aplicação. Assim, é necessário a adição de agentes que atuem na matriz polimérica tornando-a mais maleável (FIORI et al., 2014).

Callister (2007) define os plastificantes como sendo compostos que aumentam a distância entre as cadeias do polímero. Por consequência, as

interações intermoleculares se enfraquecem, fornecendo maior flexibilidade ao material.

Mali et al., (2010) mencionam que o agente plastificante incorporado a um polímero deve ser compatível com a matriz em questão. Os autores destacam ainda que esta compatibilidade, assim como a concentração e tipo do plastificante aplicado são essenciais para uma boa interação com o polímero.

Moraes et al., (2014) também mencionam que na síntese de nanocompósitos do tipo polímero/HSL deve-se considerar o caráter hidrofílico do reforço, sendo necessário torna-lo hidrofóbico por meio de modificação química. Esta modificação ocorre através da intercalação com ânions orgânicos, o que promove o aumento do espaçamento basal das lamelas, facilitando então a introdução do polímero entre as lamelas do HSL.

Dentre as diversas moléculas orgânicas que podem ser introduzidas as estruturas destes materiais, além dos plastificantes (já citados no texto a cima) têm-se as moléculas de corantes que, além de conferirem o aumento do espaçamento basal (conforme já mencionado), atribuem também o aspecto de coloração a matriz, fato este que é de suma importância no trato com materiais poliméricos, dispensando assim a necessidade de tingimento do material após seu preparo (MORAES et al., 2014).

2.3. CORANTES

Historicamente, as cores sempre fizeram parte do cotidiano da humanidade, os quais eram utilizados para tingir tecidos, cerâmicas e couros desde a antiguidade. De maneira simplificada, o primeiro corante conhecido pelo homem foi o Negro-de-Fumo e acredita-se que o processo de tingimento tenha surgido na Índia, passando para Pérsia, Fenícia e Egito onde, a cerca de 3000 a.C., produziu-se outros corantes como, por exemplo, o Azul Egípcio (ABIQUIM 2017; CRQ, 2017).

Estes fatos evidenciam a forte participação das cores (corantes) no desenvolvimento da humanidade, podendo ainda, tomar como exemplos de aplicações destas tintas, as pinturas em cavernas e a tintura das capas dos soldados que era extraída de um caramujo (Murex) (ABIQUIM, 2017).

Entretanto, o grande avanço da indústria de corantes se deu apenas no século XIX com a revolução industrial na Europa. Em face deste cenário, a indústria têxtil cresceu demandando assim, maior quantidade de produtos químicos para o beneficiamento dos tecidos. Neste momento, os corantes já conhecidos e fabricados até então, não eram mais suficientes para suprir a demanda comercial, surgindo então uma corrida para o desenvolvimento de novos corantes (CRQ, 2017).

Assim, em 1856, o primeiro corante orgânico sintético foi produzido por William H. Perkin, sendo este nomeado como Mauve. Tal acontecimento alavancou a corrida entre os químicos da época, visando a síntese de novos corantes, sendo que, ao final do século, já haviam fábricas de corantes sintéticos instaladas na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, as quais supriam a demanda comercial da época (ABIQUIM, 2017; CRQ, 2017).

Vale destacar, que o desenvolvimento da indústria de corantes contribuiu também para o surgimento de outros setores de vital importância para a humanidade como, por exemplo, a indústria de antibióticos, perfumes, pesticidas, plásticos entre outras (CRQ, 2017).

A Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), define corantes e pigmentos orgânicos como sendo substâncias coloridas que atribuem coloração ao substrato a que são aplicadas. De acordo com o Conselho Regional de Química (CRQ), pigmentos e corantes são substâncias que conferem cor quando aplicadas à um material, sendo a principal diferença entre eles a solubilidade, onde o primeiro é insolúvel em água enquanto que o segundo se apresenta solúvel. A partir disto, estas substâncias são separadas em dois grupos que consideram: (a) Classes químicas a que pertencem – antraquinona, azo e etc.; (b) Aplicação do substrato – ou forma como este é fixado (ABIQUIM, 2017; GUARATINI E ZANONI, 2000).

Em relação as classes químicas, os azo-corantes merecem destaque. Tais substâncias são assim denominadas por apresentarem ligação N=N (grupo cromóforo) em sua estrutura, abrangendo uma vasta gama que corantes utilizados nas mais diversas áreas como, por exemplo, a produção de fármacos, alimentos, cosméticos e tingimento - caso dos corantes amarelo crepúsculo e alaranjado G (ROVINA et al., 2016), representados na Figura 3, a seguir.

O primeiro é comumente empregado na produção de refrigerantes, sucos, doces geleia entre outros produtos alimentícios, sendo empregado também, no tingimento de substratos como, por exemplo, fibras têxteis, papel, couro e plástico, afim de conferir a estes uma coloração alaranjada ou avermelhada (ROVINA et al., 2016), enquanto o segundo é mais utilizado no tingimento/beneficiamento de fibras têxteis.

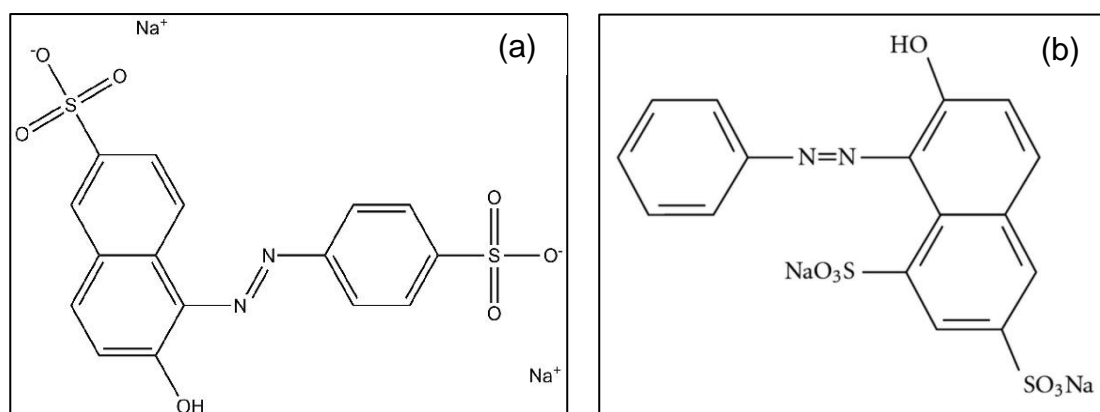


Figura 3. Estruturas dos corantes: Amarelo Crepúsculo (a), Alaranjado G (b).

O amarelo crepúsculo (Sunset Yellow – Figura 3a) é um corante alimentar pertencente ao grupo dos azóicos por possuir ligação N=N (grupo cromóforo) em sua estrutura, amplamente aplicado na produção de fármacos, alimentos e cosméticos, sendo reconhecido como aditivo alimentar em 1982 e 1984 pelo Comitê Misto FAO/OMS de peritos em aditivos alimentares (JECFA) e pelo Comitê Científico de EU, respectivamente (ROVINA et al., 2016).

O Sunset Yellow é comumente empregado na produção de refrigerantes, sucos, doces, geleia, entre outros produtos alimentícios, sendo empregado também, no tingimento de substratos como, por exemplo, fibras têxteis, papel, couro e plástico, afim de conferir a estes uma coloração alaranjada ou avermelhada, tendo como objetivo final, tornar estes diversos produtos mais atrativos ao consumidor (ROVINA et al., 2016).

O corante alaranjado G, como já mencionado anteriormente, é um corante com aplicação mais voltada para a indústria têxtil. Denominado também de alaranjado ácido 10, com C.I. 16230 e comprimento máximo de absorção UV na região de 476 nanômetros, o alaranjado G é bastante empregado como marcador na monitoração de processos de eletroforese em gel de agarose e, também, como indicador de pH - laranja brilhante em pH neutro e ácido e vermelho em pH > 9 (EL-GHENYMY et al., 2014).

Como dito anteriormente, diferentes interações podem ocorrer entre as fases que compõem um material híbrido, sendo que estas interações são diretamente afetadas pela adição de componentes a esta mistura (exemplo dos plastificantes e corantes). Tais moléculas, colaboram então, para que haja um aumento do espaçamento basal das lamelas do hidróxissal, facilitando assim, a permeação do polímero na estrutura do material.

2.4. MATERIAIS LAMELARES

Compostos lamelares são materiais, assim denominados, devido a suas características estruturais, sendo formados por lamelas (camadas) que se empilham e interagem por meio de forças fracas, sendo elas, a força de Van der Waals para os casos onde as lamelas do material se apresentam neutras, e forças eletrostáticas para os casos onde as lamelas apresentam-se carregadas (SILVA, 2012).

O autor também destaca que estas estruturas são empregadas em processos de intercalação, devido a existência de um espaço interlamelar, o qual pode alocar espécies químicas como cátions, ânions, átomos e moléculas, mas mantendo suas características estruturais, havendo, no entanto, a expansão ou contração deste espaço, dependendo da espécie que é alocada a estrutura.

Ainda de acordo com Silva (2012), a natureza elétrica dos materiais lamelares é utilizada para a classificação dos mesmos. Sendo assim, tem-se compostos lamelares carregados negativamente, compostos neutros e compostos carregados positivamente. Para este último caso, que são compostos que alojam em seu espaço interlamelar, espécies aniônicas, tem-se os exemplos dos hidróxidos duplo lamelares (HDL's) e os hidróxissais lamelares (HSL's).

Recentemente, a utilização de materiais lamelares como precursores para preparo de cargas (reforços) vem recebendo atenção considerável, devido suas interessantes propriedades, como o aumento da resistência mecânica e a atribuição de coloração ao material, por exemplo, destacando-se aqui, a capacidade de esfoliação dos mesmos, fato que exerce influência direta nas características do material final. Neste sentido, diversos estudos têm sido efetuados, utilizando materiais lamelares como, por exemplo, compostos lamelares de perovskita, compostos lamelares de silicone, fosfatos, argilominerais, hidróxidos duplos lamelares entre outros (XU et al., 2012).

Em relação a este último exemplo, estruturalmente os HDL's são derivados da Brucita – $Mg(OH)_2$ – onde as lamelas do mineral constituem de centros octaédricos de Mg^{2+} com ânions OH^- ligados aos vértices, enquanto que os HDL's são formados por cátions divalentes e trivalentes, gerando um excesso de

carga positiva na lamela do material, que é estabilizada por meio da adição de ânions hidratados intercalados em sua estrutura. De maneira geral, os HDL's podem ser descritos pela fórmula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot nH_2O$, sendo M^{2+} e M^{3+} cátions metálicos e A^{n-} ânions intercalados (ZIMMERMANN et al., 2013).

Os hidróxissais lamelares (HSL) constituem uma classe bastante interessante de materiais que podem ser utilizados como agentes reforçadores em matrizes poliméricas de nanocompósitos. Estruturalmente os HSL's são semelhantes aos HDL's (hidróxidos duplos lamelares), distinguindo-se no processo de troca iônica (SILVA et al., 2012).

Um hidróxissal lamelar (HSL) pode ser descrito, de maneira geral, por meio da fórmula $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{2+} representa um cátion metálico divalente (Mg, Ni, Zn, Cu Co) e $A^{n-} \cdot yH_2O$ representa um ânion hidratado intercalado ou ligado à lamela covalentemente (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-). Um exemplo típico desta estrutura é o hidróxissal lamelar de zinco, onde, na fórmula mencionada, o íon metálico seria o Zn^{2+} (SILVA et al., 2012; MORAES et al., 2014; NABIPOUR et al., 2016).

De maneira mais detalhada, comumente os HSL's apresentam dois tipos de estruturas, sendo estas estruturas descritas por Louër e representadas pelo hidróxinitrato de zinco (HNZn), representado pela fórmula $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, e hidróxinitrato de cobre (HNCu), representado pela fórmula $Cu_2(OH)_3NO_3$ (CORDEIRO et al., 2011; SILVA, 2012).

A partir disto, no primeiro caso, o íon nitrato não coordena com o metal, dando a possibilidade de haver troca iônica, enquanto que no segundo caso uma porcentagem das hidroxilas coordenadas ao metal é substituída pelo ânion intercalado. Os autores ainda mencionam que devido ao fato das lamelas do HSL apresentarem caráter catiônico, faz-se necessário então, a intercalação destas com ânions a fim de se estabelecer o equilíbrio elétrico (CORDEIRO et al., 2011; SILVA, 2012).

A Figura 4 ilustra as estruturas mencionadas para os hidroxissais de cobre e zinco.

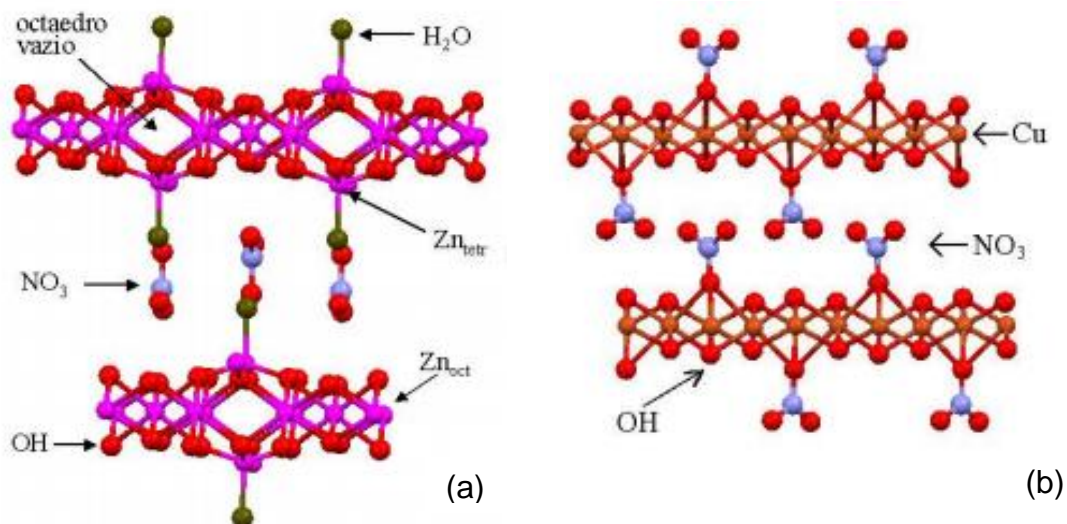


Figura 4. Visão lateral da Estrutura do Hidroxinitrato de Zinco (a) e Estrutura do Hidroxinitrato de Cobre (b) (SILVA, 2012).

Observa-se aqui que os cristalitos de zinco (Figura 4a), expressos pela fórmula $[\text{Zn}^{\text{oct}}_3\{\text{Zn}^{\text{tetra}}(\text{OH})_3-(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, onde três átomos de zinco são octaédricos e estão coordenados a seis ânions hidróxidos, enquanto outros dois átomos de zinco tetraédricos são coordenados a três grupos hidróxidos e uma molécula de água, resultando assim em um excesso de carga positiva na lamela, a qual é balanceada pela intercalação de ânions nitratos no espaço interlamelar do material (QUITES et al., 2014).

Mais detalhadamente, cada átomo de zinco com estrutura octaédrica compartilha suas arestas com outros seis átomos também de estrutura octaédrica, sendo que dois destes sítios octaédricos estão vazios e quatro estão ocupados, gerando uma carga residual negativa na lamela do material, que é equilibrada com a coordenação de íons Zn^{2+} tetraédricos ligados acima e abaixo dos sítios octaédricos vazios na lamela (SILVA, 2012).

Neste arranjo estrutural, três vértices do sítio tetraédrico são coordenados aos oxigênios superficiais da lamela, enquanto que o quarto vértice se coordena a uma molécula de água. Tal arranjo faz com que haja uma carga residual positiva na lamela do composto, necessitando então que ocorra um balanceamento das cargas, o qual é obtido por meio da intercalação de espécies aniônicas no espaço interlamelar do material (SILVA, 2012).

Para o caso em questão (Hidróxinitrato de zinco), a espécie responsável por estabelecer o equilíbrio mencionado é o íon nitrato (NO_3), que, neste caso, não se coordena diretamente ao metal (Zn), permanecendo “solto” entre as lamelas, fato que facilita seu deslocamento em processos de troca aniônica, diferentemente do que é observado para a estrutura do Hidróxinitrato de Cobre, mostrada na Figura 4b (SILVA, 2012).

Vale reforçar, ainda, que esta diferença estrutural entre os HSL's mencionados é de importância fundamental nos processos de troca iônica, facilitando ou inibindo tal reação.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar compósitos híbridos orgânico/inorgânico por meio do método de *casting*, utilizando-se como matriz o alginato de sódio, contendo glicerol como plastificante e incorporados de hidróxissais lamelares de Cobre ou Zinco, intercalados com corantes orgânicos (Alaranjado G e Amarelo Crepúsculo), atuando como material de reforço nos filmes.

3.1. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos do presente trabalho, tem-se:

- Sintetizar e caracterizar as cargas (HSL's), antes e após o processo de intercalação;
- Incorporar os HSL's nos filmes (compósitos) de alginato;
- Avaliar as propriedades óptica, morfológica e estrutural dos filmes obtidos, com e sem adição de reforço, por meio das técnicas de FTIR, DRX, UV-Vis, MEV, Resistência Mecânica à Tração e Fratura Criogênica;
- Identificar o reforço (HSL) que apresenta melhor interação com a matriz polimérica;

PARTE 1 – SÍNTESE DOS HSL's E DETERMINAÇÃO DO CORANTE

4. METODOLOGIA

Neste tópico serão descritas as rotas de síntese utilizadas para a produção dos hidróxissais aplicados neste estudo, bem como o processo de troca iônica ao qual estes materiais foram submetidos. Serão mostrados ainda neste tópico, os processos de caracterizações destes materiais, trazendo algumas discussões, as quais embasam as etapas posteriores do presente trabalho.

4.1. Síntese do Hidróxinitrato de Cobre – HNCu

O Hidróxinitrato de cobre foi preparado por meio da rota de hidrólise de ureia, adaptada da literatura (QUITES et al., 2014). Para tanto, 9,0 gramas do sal de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) juntamente com 2,5 gramas de ureia foram acondicionados em frasco âmbar contendo 30 mL de água destilada. O conjunto foi selado e levado à estufa por um período de 90 minutos a 110 °C. O produto da reação (Cu-OH-NO_3) foi lavado e centrifugado para retirada de íons livres em solução e, após o mesmo foi seco em estufa equipada com renovação e circulação de ar por 4 horas a 50 °C. O procedimento é ilustrado na Figura 5, a seguir.



Figura 5. Método de hidrólise da ureia para síntese do HNCu.

4.2. Síntese do Hidroxinitrato de Zinco – HNZn

O Hidroxinitrato de zinco foi preparado por meio da rota de co-precipitação, adaptada da literatura (MARANGONI, 2009). Para tanto, dissolveu-se 36,0 gramas do sal de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 200 mL de água destilada. Após uma solução de hidróxido de sódio 0,65M (300 mL) foi adicionada à solução do metal com auxílio de bomba peristáltica operando a 1 rpm por um período de 9 horas. O produto obtido (Zn-OH-NO_3) foi deixado em repouso por 10 horas e, após, lavado e centrifugado por 5 vezes para retirada de íons livres em solução. O material obtido foi seco em estufa equipada com renovação e circulação de ar por 24 horas e 50 °C. O procedimento é ilustrado na Figura 6, a seguir.

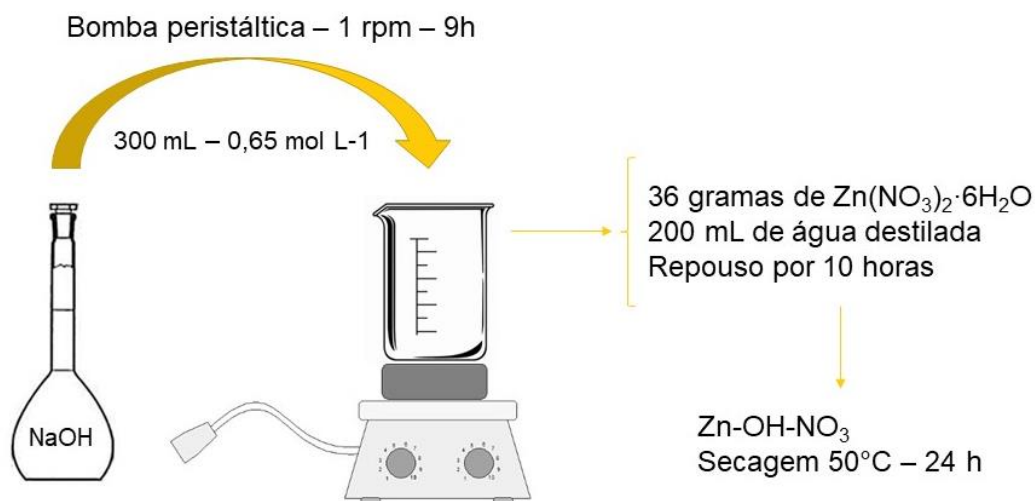


Figura 6. Método de co-precipitação para síntese do HNZn.

4.3. Processo de troca iônica: Escolha do Corante

A escolha/identificação do corante a ser utilizado no prosseguimento do presente trabalho, foi realizada com base em teste prévio de intercalação de diferentes corantes, nas estruturas dos respectivos hidróxissais sintetizados. Nesta etapa foram utilizados os corantes Fluoresceína, Preto Reativo, Laranja Reativo, Alaranjado de Metila e Alaranjado G, em proporção molar 1:1 (HSL:Corante). Para tanto, 200 mg dos hidróxissais foram depositados em béquer contendo 25 mL de água destilada. Neste sistema foram acrescentadas as massas dos respectivos corantes (nas devidas proporções), e o conjunto foi deixado sob agitação magnética por um período de 3 dias a temperatura ambiente e rotação de 900 rpm. Após este período, a solução foi centrifugada e lavada com água destilada para retirada de excesso de corante no meio. O produto obtido foi seco em estufa equipada com circulação e renovação de ar, a 40 °C por 15 horas. O procedimento descrito é adaptado do mostrado por Silva et al., (2012) e ilustrado na Figura 7, a seguir.

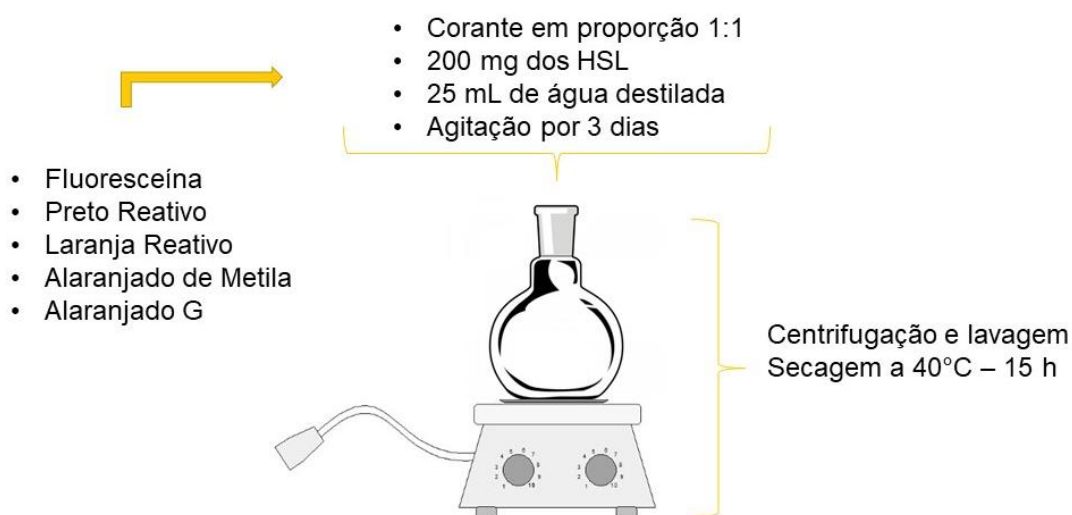


Figura 7. Teste de intercalação para escolha dos corantes.

4.4. Difratometria de raios X

As medidas de difratometria de raios X dos hidróxissais, para o processo de escolha dos corantes, foram realizadas em Difrátômetro de Raios X modelo D2 Phaser da Bruker equipado com tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV com leituras realizadas em ângulo de 5 a 30° (2θ), com velocidade de 1°min^{-1} e passo de $0,05^\circ$. Após, os materiais escolhidos (hidróxissais puros e hidróxissais contendo os corantes) foram caracterizados em Difrátômetro Bruker modelo D8 Advance equipado com tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), operando com corrente de 20 mA e tensão de 40 kV. As medidas foram feitas na faixa de 3 a 70° (2θ), com velocidade de 1°min^{-1} e passo de $0,041^\circ$.

4.5. Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de espectroscopia no infravermelho das cargas foram obtidas em espectrofotômetro BOMEM Michelson modelo MB 100, com leitura no modo transmitância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

4.6. Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível

As análises referentes às propriedades ópticas dos materiais (UV-Vis) foram realizadas em espectrofotômetro Ocean Optics modelo LS-1, equipado com suporte para sólidos e lâmpada de tungstênio. A faixa de análise foi entre 300 e 1000 nanômetros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, para a determinação do sistema HSL-Corante a ser adotado para a continuidade do presente trabalho, os materiais obtidos no teste prévio de intercalação foram caracterizados por difratometria de raios X, a fim de se determinar qual dos corantes utilizados (Fluoresceína, Preto Reativo, Laranja Reativo, Amarelo de Metila e Alaranjado G) apresenta maior taxa de intercalação nas estruturas dos hidroxissais de cobre e zinco utilizados. Os difratogramas obtidos são mostrados nas Figuras 8 e 9, a seguir.

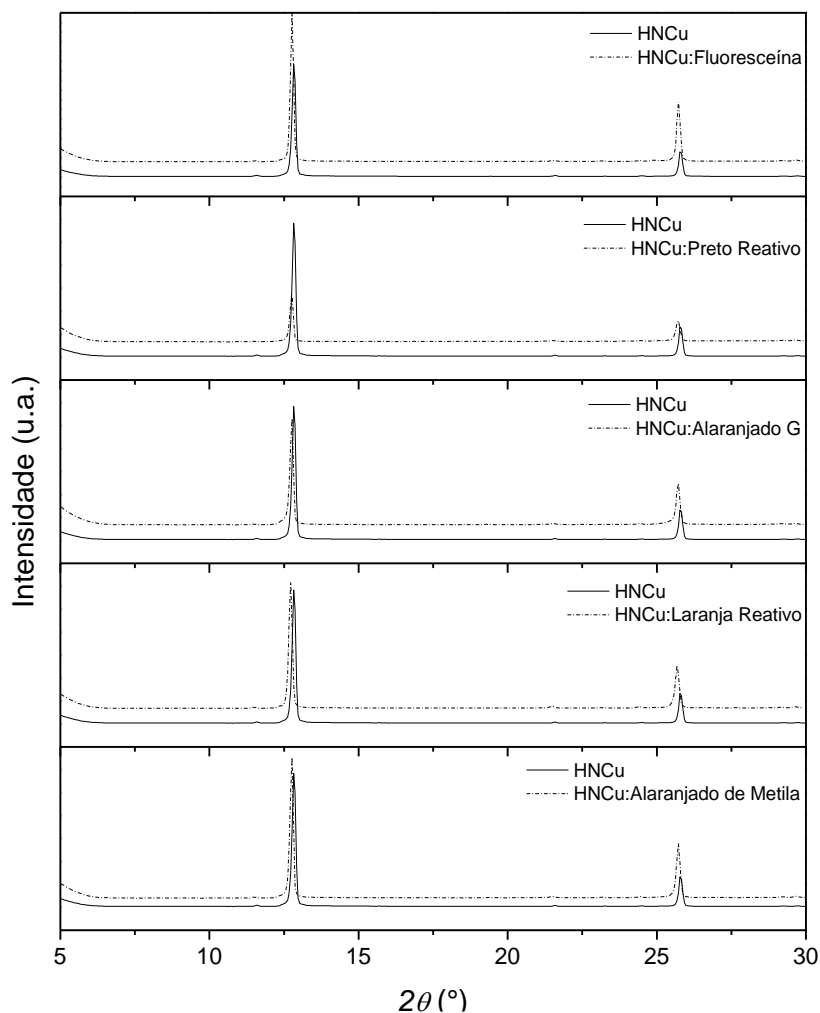


Figura 8. Difratogramas obtidos dos processos de intercalação com o Hidróxinitrato de Cobre (HNCu).

Como mencionado anteriormente, e ilustrado na Figura 4, a estrutura do Hidróxinitrato de Cobre possui as moléculas de nitrato ligadas quimicamente as lamelas do hidróxissal (coordenadas diretamente ao metal), dificultando o processo de troca iônica.

Este fato fica bastante evidenciado quando observada a Figura 8, onde os picos de difração tanto do HNCu quanto do HNCu:Corante são visualizados quase que na mesma posição, para todos os corantes, indicando que não houve mudança significativa na distância basal do HSL, ou seja, as moléculas dos corantes não foram capazes de se alocarem entre as lamelas (deslocando as moléculas de nitrato), fato este que deveria proporcionar um aumento desta distância, visto que a molécula do corante é consideravelmente maior do que a molécula de nitrato.

Entretanto, os HSL's após o processo de intercalação, apresentaram tonalidades diferentes de verde (variações da coloração do HNCu puro), indicando uma pequena, mas possível interação entre as fases HSL-corante, o que pode, também, justificar este pequeno deslocamento dos picos do HSL nos difratogramas mostrados.

Em contrapartida ao observado para o sistema HNCu, o processo realizado com o Hidróxinitrato de Zinco apresentou melhores resultados (Figura 9). Fazendo novamente alusão à Figura 4 (estrutura dos hidróxissais), tal diferença estrutural fica mais evidenciada quando comparados os difratogramas das Figuras 8 e 9.

Por conta de sua estrutura com moléculas de nitrato ligadas fracamente às lamelas (interações eletrostáticas), o processo de troca iônica acontece com maior facilidade e, conseqüentemente, em maior extensão. Neste caso, é possível observar que os corantes Preto Reativo e Alaranjado de Metila indicam a ocorrência de intercalação, porém, em baixa escala.

No entanto, o corante Alaranjado G se destaca apresentando troca iônica quase total entre os nitratos da lamela do HSL e as moléculas do corante, aumentando significativamente o espaçamento basal do hidróxissal.

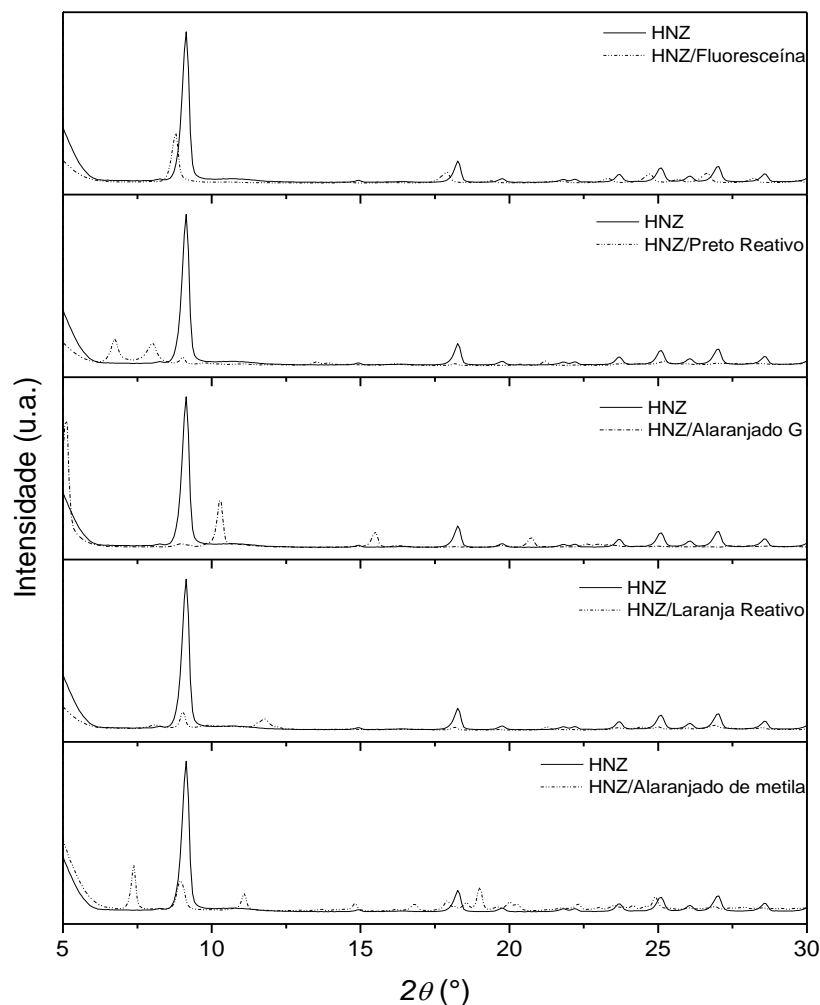


Figura 9. Difratogramas obtidos dos processos de intercalação com o Hidróxinitrato de Zinco (HNZn).

Este fato fica melhor evidenciado quando analisadas as distâncias basais do HSL (Lei de Bragg - Equação 1), antes e após o processo de intercalação, onde o valor de d passa de 9,72 Å para 17,26 Å no sistema HNZN-AG, indicando a presença da molécula de corante na estrutura, enquanto que para o sistema HNCu a distância basal varia de 6,91 Å para 6,93 Å. Ainda, a partir dos difratogramas obtidos, foram calculados os tamanhos aparentes dos cristalitos dos hidroxissais antes do processo de troca iônica, com auxílio da Equação de Scherrer (Equação 2), onde os valores obtidos para Zinco e Cobre são 14,29 Å e 30,76 Å, respectivamente. As equações mencionadas são mostradas a seguir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1,5418\text{\AA}$) d é a distância basal da partícula e θ é o ângulo de difração.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, D é o diâmetro médio das partículas, K é uma constante de esfera (0,94), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1,5418\text{\AA}$), β é a largura à meia altura do pico e θ é o ângulo de difração.

Os valores de distâncias basais dos materiais intercalados, discutidos acima, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de distância basal dos hidroxissais, antes e após a intercalação.

Corantes	HNZn (9,72Å)	HNCu (6,91Å)
Fluoresceína	9,90	6,93
Preto Reativo	*N.I.	6,93
Alaranjado G	17,26	6,93
Laranja Reativo	*N.I.	6,94
Alaranjado de Metila	23,93	6,93

*N.I. – Não apresentou intercalação.

Os materiais obtidos foram caracterizados também por espectroscopia no ultravioleta-visível. Os espectros são mostrados nas Figuras 10 e 11. Os resultados ajudam a embasar a presença de moléculas de corantes na estrutura dos hidroxissais, visto que as faixas de absorção são características de cada composto e os espectros obtidos mostram variações após as reações de troca iônica realizadas.

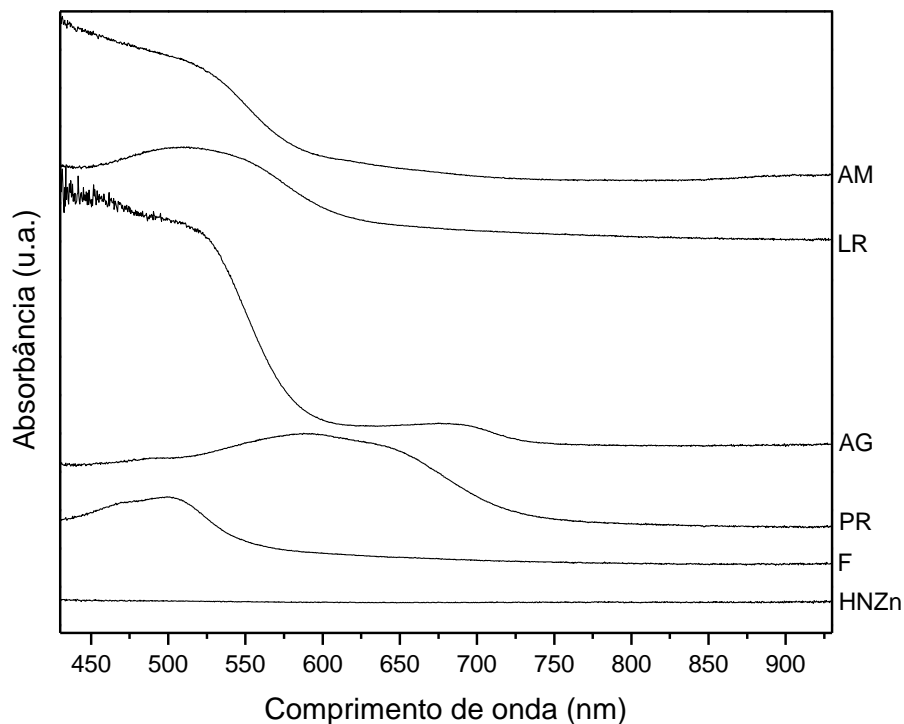


Figura 10. Espectros de UV-Vis obtidos dos processos de intercalação do Hidróxido de Zinco (HNZn) com os corantes: F: Fluoresceína, PR: Preto Reativo, AG: Alaranjado G, LR: Laranja Reativo e AM: Alaranjado de Metila.

Quando observados os espectros do Hidróxido de Zinco (Figura 10) fica claramente evidenciado a presença de moléculas de corante em sua estrutura, visto que o mesmo não apresenta absorção quando puro, fato que é modificado nas demais amostras, após o processo de intercalação com os respectivos corantes.

Em contrapartida, o Hidróxido de Cobre (Figura 11), sendo este um metal de transição que apresenta a camada *d* com 9 elétrons (diferentemente do zinco que possui 10 elétrons no seu orbital *d*), já possui absorção característica na região do UV-Vis (715 nm – Figura 11, Tabela 2). Neste caso, corroborando com o observado na análise de difratometria de raios X, verifica-se que as bandas de absorção dos corantes não estão presentes (ou apresentam intensidades bastante reduzidas) nas amostras (exceto a amostra com Fluoresceína), enquanto que a banda de absorção do cobre é claramente definida, indicando novamente a não presença dos corantes na estrutura do HSL.

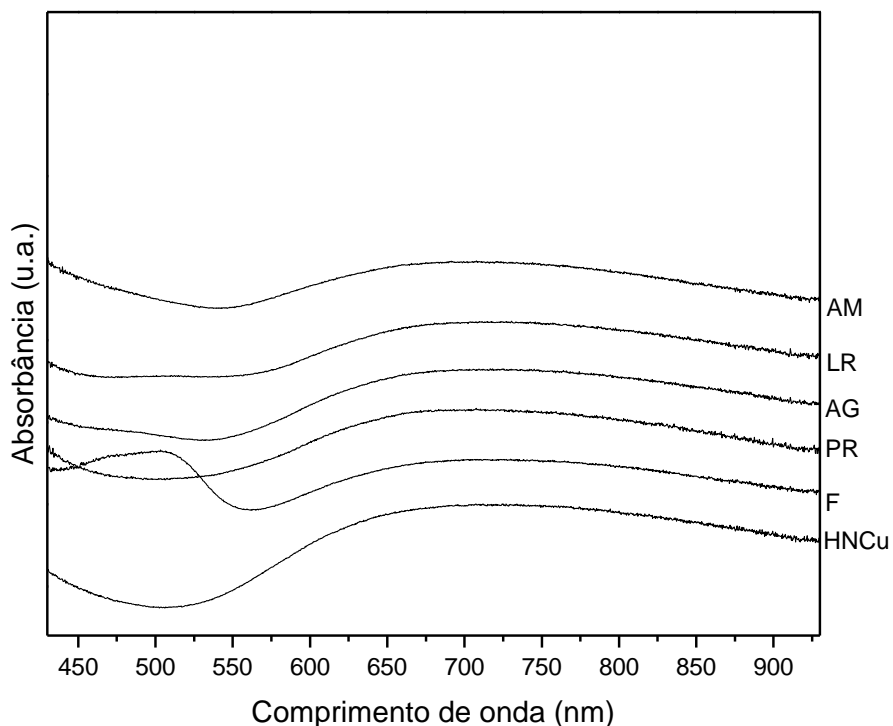


Figura 11. Espectros de UV-Vis obtidos dos processos de intercalação do Hidróxinitrato de Cobre (HNCu) com os corantes: F: Fluoresceína, PR: Preto Reativo, AG: Alaranjado G, LR: Laranja Reativo e AM: Alaranjado de Metila

A Tabela 2 ilustra de maneira resumida os dados obtidos nos espectros mostrados das Figura 10 e 11.

Tabela 2. Valores de comprimento de onda das absorvâncias máximas das amostras, antes e após a intercalação.

Amostra	HSL	λ (nm) HSL puro	λ (nm) pós intercalação
Fluoresceína (F)	HNCu	715	506 – 715
	HNZn	-*	498
Preto Reativo (PR)	HNCu	715	491 – 715
	HNZn	-*	600
Alaranjado G (AG)	HNCu	715	488 – 715
	HNZn	-*	516 / 691
Laranja Reativo (LR)	HNCu	715	504 – 715
	HNZn	-*	515
Alaranjado de Metila (AM)	HNCu	715	490 – 715
	HNZn	-*	520

*O Hidróxinitrato de Zinco é branco, não apresentando absorção na região do UV-Vis.

A partir dos dados obtidos através das técnicas já comentadas, fez-se a escolha da utilização do sistema HSL de cobre ou zinco com o corante Alaranjado G (AG), para a continuidade do trabalho em questão. Esta escolha é embasada, principalmente, na maior efetivação de intercalação deste corante na estrutura do HNZn. Esta intercalação pôde ser melhor visualizada na Figura 9 (DRX – testes de intercalação com HNZn). Ainda, para efeito de comparação, foi escolhido também o corante Amarelo Crepúsculo (SY) para a continuidade deste projeto. Como já mostrado na Figura 3, ambos corantes possuem estrutura bastante similar, diferenciando-se apenas na posição do grupo sulfonato na molécula do corante.

Assim, os hidróxissais escolhidos como reforços a serem incorporados ao polímero foram novamente caracterizados por difratometria de raios X, desta feita realizando leitura em numa faixa mais ampla, e os resultados são mostrados nas Figuras 12 e 13.

As observações mencionadas anteriormente são novamente vistas, porém, desta vez o pico que indica a intercalação do corante alaranjado G é totalmente visualizado (análise iniciada em menor ângulo). Assim, para os casos envolvendo o hidróxissal de Zinco, não são observadas novas evidências.

No entanto, agora são mostrados também os difratogramas para os processos realizados com o corante Amarelo Crepúsculo. Assim como ocorreu nos testes realizados anteriormente, o processo de intercalação no qual o hidróxissal de Cobre foi utilizado, não apresentou evidências de ter ocorrido troca entre o íon nitrato e as moléculas do corante (Figura 13), corroborando com os demais dados obtidos e já discutidos.

Já para o sistema de Zinco (Figura 12), observa-se que ocorre uma diminuição da intensidade do pico do hidróxissal, porém, não é observado o pico em menor ângulo que indicaria a presença das moléculas do corante entre as lamelas do material, aumentando o espaçamento basal do mesmo.

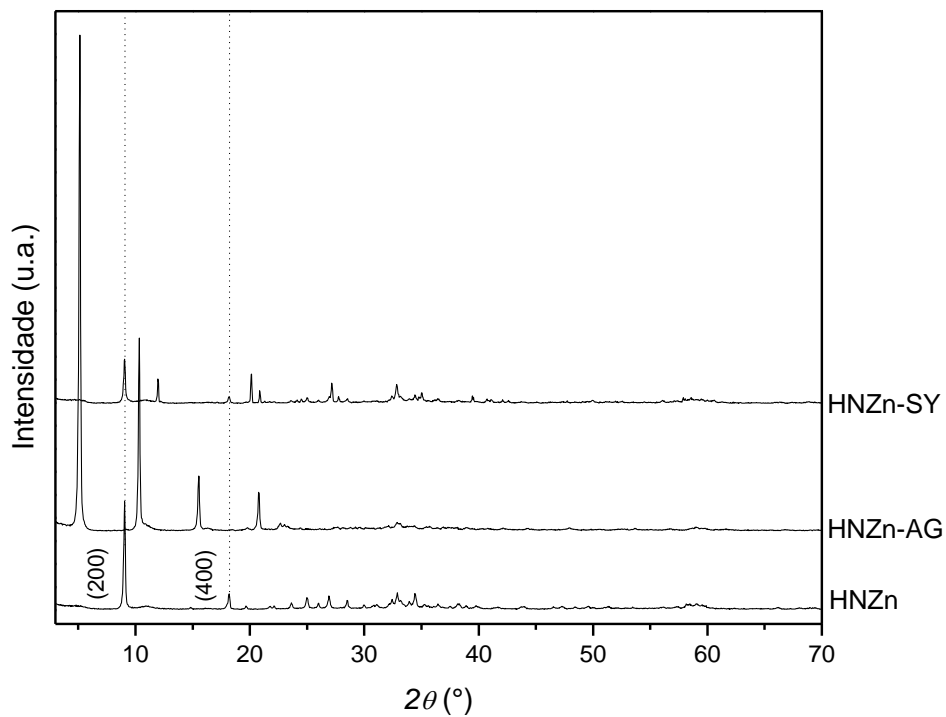


Figura 12. Difratomogramas de raios X dos HSL's de zinco, antes e após intercalação com os corantes alaranjado G (AG) e amarelo crepúsculo (SY).

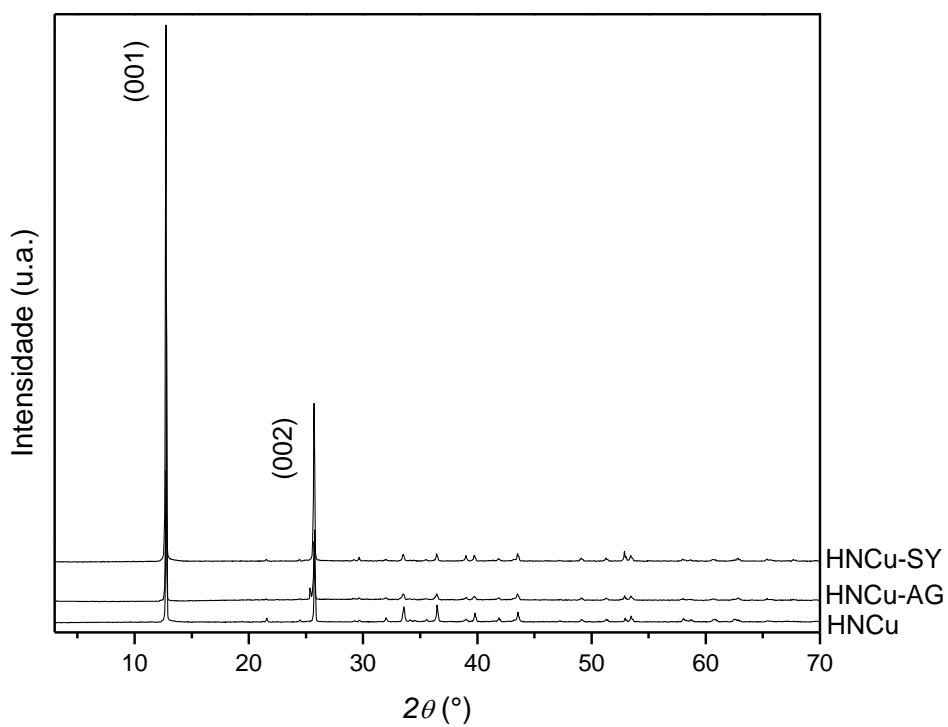


Figura 13. Difratomogramas de raios X dos HSL's de cobre, antes e após intercalação com os corantes alaranjado G (AG) e amarelo crepúsculo (SY).

Os materiais escolhidos como reforço foram, também, caracterizados por espectroscopia no infravermelho e os resultados são mostrados na Figura 14.

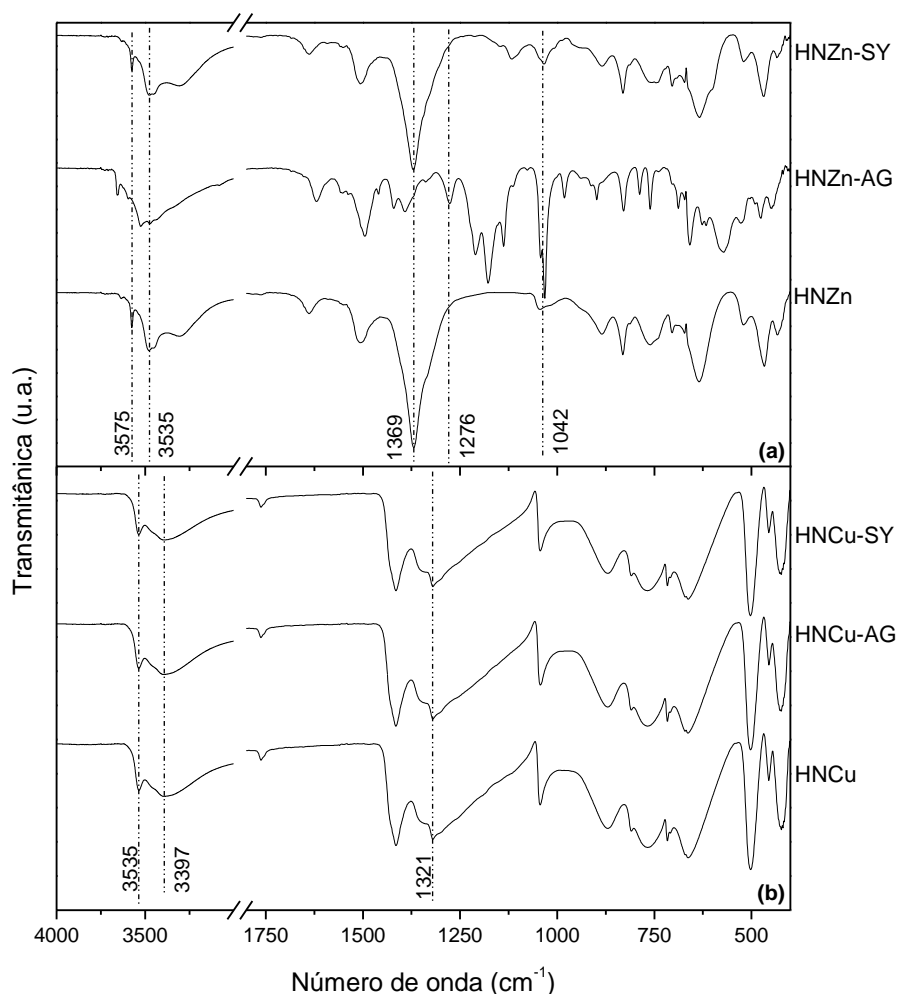


Figura 14. Espectros de infravermelho (FTIR) dos HSL's antes e após processo de intercalação. (a) Zinco e (b) Cobre.

Na Figura 14a, que traz os espectros dos HSL's de zinco, é possível observar que a banda referente a vibração do nitrato (NO_3), que está intercalado na estrutura do HSL (com simetria D_{3h}) atuando como contra íon, visto em 1369 cm^{-1} no espectro do HSL, não é mais observado nos espectros do hidróxissal contendo moléculas do corante AG, sustentando a ideia de que, neste caso, a intercalação ocorreu completamente. Para o caso do corante SY, nota-se que a banda referente ao íon nitrato ainda é vista no espectro do HNZn-SY intercalado, porém, a intensidade da mesma é inferior ao caso do HNZn, indicando uma substituição parcial das moléculas na estrutura do HSL. Nos espectros é possível ver, também, que as bandas referentes as vibrações das hidroxilas superficiais

do HSL vistas na região de 3575 e 3535 cm^{-1} , sofrem um pequeno deslocamento para a amostra HNZn-AG, mas permanecem inalteradas para a amostra HNZn-SY, evidenciando novamente a baixa interação deste corante com a matriz de zinco (ARIZAGA, 2008; MARANGONI, 2009).

Na Figura 14b, tem-se os espectros referentes ao sistema envolvendo o cobre. Nota-se que, as bandas que dizem respeito a vibração das hidroxilas da estrutura do material, vistas em 3535 e 3397 cm^{-1} , permanecem inalteradas quando o HSL é submetido ao processo de troca iônica, sugerindo que ocorreu pouca interação entre corantes e o HNCu. Ainda, destaca-se aqui a presença das moléculas de nitrato em todos os espectros referentes ao HSL de cobre, na região de 1321 cm^{-1} (simetria C_{2v}). Tais picos evidenciam que os nitratos que compõem a estrutura do hidróxissal, não foram substituídos durante o processo de intercalação ao qual o material foi submetido, corroborando com resultados obtidos anteriormente na análise de difratometria de raios X, onde ficou indicado a não ocorrência deste processo para o sistema em questão (ARIZAGA, 2008; MARANGONI, 2009).

Como já mencionado, as diferentes estruturas dos hidróxissais estudados proporcionam diferentes interações entre os HSL e corantes. Tal diferença, que já havia sido evidenciada na análise de raios X, onde o sistema de cobre se mostrou mais difícil de substituir os íons nitratos de seu espaço interlamelar. Esse perfil é novamente visualizado, quando se vê nos espectros analisados que os picos das moléculas de nitrato estão claramente presentes na estrutura do cobre, antes e após o processo de troca iônica, enquanto que os mesmos não são mais vistos para o sistema de zinco, após o processo de intercalação.

Para os espectros dos hidróxissais contendo corantes intercalados, destaca-se as bandas na região de 1042 e 1276 cm^{-1} , vistas nos espectros das amostras HNZn-AG (Figura 14a), referentes as vibrações dos grupos sulfonatos, presentes nas moléculas dos corantes, indicando assim, a presença destes compostos também na estrutura do hidróxissal (MARANGONI, 2009). A partir dos resultados obtidos, foram sintetizados diferentes compósitos utilizando os hidróxissais mencionados até o momento.

PARTE 2 – SÍNTESE DAS CARGAS E DOS COMPÓSITOS

6. METODOLOGIA

Neste tópico serão descritas as rotas de síntese utilizadas para os processos de troca iônica envolvendo os hidróxissais produzidos, e os corantes escolhidos, na seção anterior. Na atual seção será mostrado ainda o procedimento adotado para a síntese dos compósitos, trazendo, também, as caracterizações destes materiais, seguido de análises e discussões sobre suas características, a partir dos resultados obtidos.

6.1. Processo de troca iônica HNCu: Nitrato - corantes

Para a intercalação com os corantes Alaranjado G e Amarelo Crepúsculo, uma massa de 0,60 gramas do hidróxissal foi acondicionada em um balão de fundo chato contendo 80 mL de água destilada. À solução, foi acrescentado 2,30 gramas do corante (estequiometria 2:1) e o conjunto foi mantido sob agitação magnética constante por 3 dias. O material foi lavado e centrifugado para retirada de corante em excesso, e uma alíquota de 1 mL foi seca em estufa equipada com circulação e renovação de ar por 24 horas a 40 °C. Após seca, a alíquota foi pesada para determinação da massa de material sólido presente, sendo o restante do material mantido em solução. O procedimento adotado é o mesmo do descrito na seção anterior, alterando apenas as quantidades dos componentes.

6.2. Processo de troca iônica HNZn: Nitrato – corantes

Para a intercalação com os corantes Alaranjado G e Amarelo Crepúsculo, uma massa de 1,20 gramas do hidróxissal foi acondicionada em um balão de fundo chato contendo 80 mL de água destilada. À solução, foi acrescentado 4,45 gramas do corante (estequiometria 2:1) e o conjunto foi mantido sob agitação magnética constante por 6 dias. O material foi lavado e centrifugado para retirada de corante em excesso, e uma alíquota de 1 mL foi seca em estufa equipada

com circulação e renovação de ar por 24 horas e 50 °C. Após seca, a alíquota foi pesada para determinação da massa de material sólido presente, sendo o restante do material mantido em solução. O procedimento adotado é o mesmo do descrito na seção anterior, alterando apenas as quantidades dos componentes.

6.3. Síntese dos filmes

A síntese dos filmes se deu pelo método de *casting*, de acordo com a rota mostrada na Figura 15, onde a metodologia adotada foi adaptada da apresentada por Silva e colaboradores (2012).

Inicialmente fez-se a suspensão aquosa da carga em tubo Falcon contendo 22 mL água destilada e 0,150 gramas de glicerol. O conjunto foi mantido em agitação constante por 2h a 900 rpm e 40 °C. Após esta etapa, o polímero foi adicionado aos tubos e o conjunto foi agitado em vórtex a fim de auxiliar a dispersão deste na solução. A solução filmogênica foi colocada sob agitação constante por 4 horas a 400 rpm e 80 °C para gelatinização do polímero. Quando atingido o tempo de 2 horas no período de gelatinização, os tubos foram passados novamente em vórtex para melhorar a homogeneização da solução. Por fim, as soluções foram retiradas da agitação/aquecimento, levadas ao vórtex e vertidas em placas metálicas de 6,5 cm de diâmetro. As placas foram levadas a estufa equipada com circulação e renovação de ar por 14 horas a 40 °C.

Para os casos onde as cargas não estavam mantidas em solução (hidróxissais puros), uma etapa anterior a suspensão aquosa foi necessária. Assim, as cargas foram levadas a banho de ultrassom (30W – 3 minutos) para uma dispersão mais efetiva das mesmas. Após este período, estas amostras foram transferidas aos tubos Falcon e o procedimento seguiu conforme já relatado. O procedimento descrito a cima é resumido no fluxograma mostrado na Figura 15, a seguir:

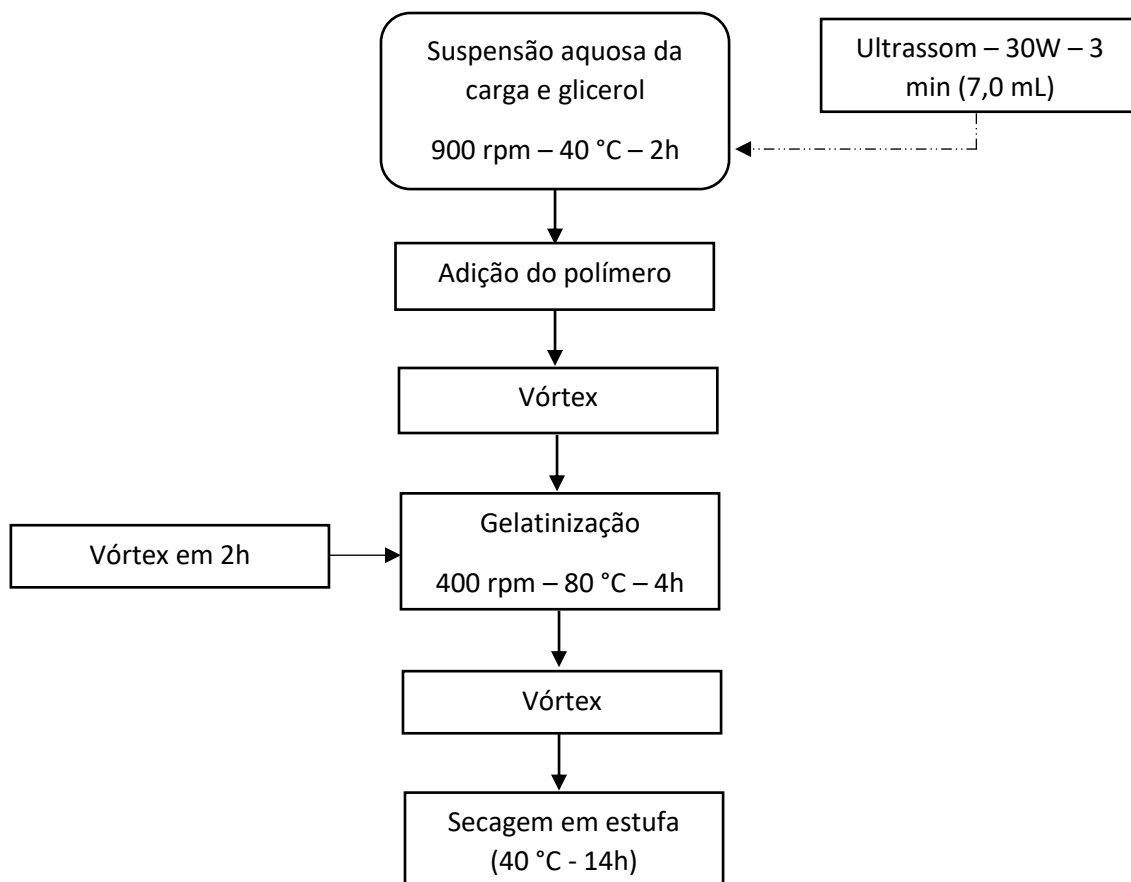


Figura 15. Fluxograma para preparo dos filmes pelo método de *casting*.

As massas dos componentes foram fixadas em 0,5 gramas de Alginato, 0,15 gramas de glicerol (30% massa/massa de alginato), sendo os teores de carga variados em 0,5%, 1,0%, 2,0% e 4,0% (massa/massa de alginato).

6.4. Difractometria de raios X

As análises dos filmes foram realizadas em Difratorômetro Shimadzu modelo XRD-6000 equipado com acessório para filmes finos, tubo de raios X de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. As medidas foram feitas na faixa de 3 a 50° (2θ), velocidade de 1°min^{-1} e passo de $0,05^\circ$.

6.5. Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de espectroscopia no infravermelho dos filmes foram realizadas em equipamento BRUKER modelo Vertex 70 com faixa de leitura de 7000 a 600 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

6.6. Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível e Colorimetria

As análises referentes às propriedades ópticas dos materiais (UV-Vis) foram realizadas em espectrofotômetro Ocean Optics modelo LS-1, equipado com suporte para sólidos e lâmpada de tungstênio. A faixa de análise foi entre 300 e 1000 nanômetros. A análise forneceu, também, dados colorimétricos dos materiais, adotando o sistema de cor CIE $L^*a^*b^*$.

6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura modelo Hitachi TM 3000, equipado com fonte de filamento de tungstênio e operando a 15 kV e 30 mA.

6.8. Ensaio mecânico de tração

Os ensaios mecânicos foram realizados em equipamento Instron modelo 5567 equipado com célula de carga de 1 kN. As medidas foram efetuadas a uma velocidade de 5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ com espaçamento entre garras de 1 cm, e largura dos corpos de prova também mantida em 1 cm. As espessuras médias dos materiais (para cada conjunto) são resumidas da Tabela 3, a seguir.

Tabela 3. Valores médios de espessura para os conjuntos de filmes sintetizados.

Amostra	Média (mm)	Desvio Padrão (mm)
Alginato	0,112	0,025
AG	0,128	0,011
SY	0,123	0,016
HNZn	0,122	0,004
HNZn-AG	0,116	0,001
HNZn-SY	0,116	0,005
HNCu	0,118	0,006
HNCu-AG	0,122	0,006
HNCu-SY	0,118	0,002

A obtenção dos dados mostrados na Tabela acima, foi possível a partir da medição da espessura em cinco pontos em cada corpo de prova, com auxílio de micrômetro digital de bancada, acoplado a máquina de ensaio mecânico. Assim, para cada conjunto mostrado, dos quais foram tracionados 14 corpos de prova, foram obtidas um total de setenta medidas, as quais foram tratadas estatisticamente e os resultados são resumidos na tabela mencionada.

As configurações adotadas são baseadas na norma ASTM D882 – 95a que regulamenta os procedimentos para ensaio de tração em filmes finos. Para cada conjunto de filmes foram utilizados 14 corpos de prova, previamente ambientados em dessecador onde a umidade relativa no meio foi mantida na faixa de 47%. A ambientação foi realizada por um período de 10 dias.

Após, os dados foram devidamente tratados e, para cada conjunto, foram considerados 10 corpos de prova que melhor se adequaram aos valores médios dos resultados obtidos, para a plotagem dos respectivos gráficos. A análise fornece uma curva Tensão versus Deformação, a partir da qual são extraídos os dados de Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young (E) e Tensão Máxima suportada (σ) dos materiais.

7. RESULTADOS E DISCUSSOES

A partir dos resultados obtidos e discutidos na seção anterior, foram sintetizados diferentes compósitos utilizando os respectivos hidróxissais como agentes de reforço. Os filmes sintetizados são mostrados na Figura 16, a seguir.

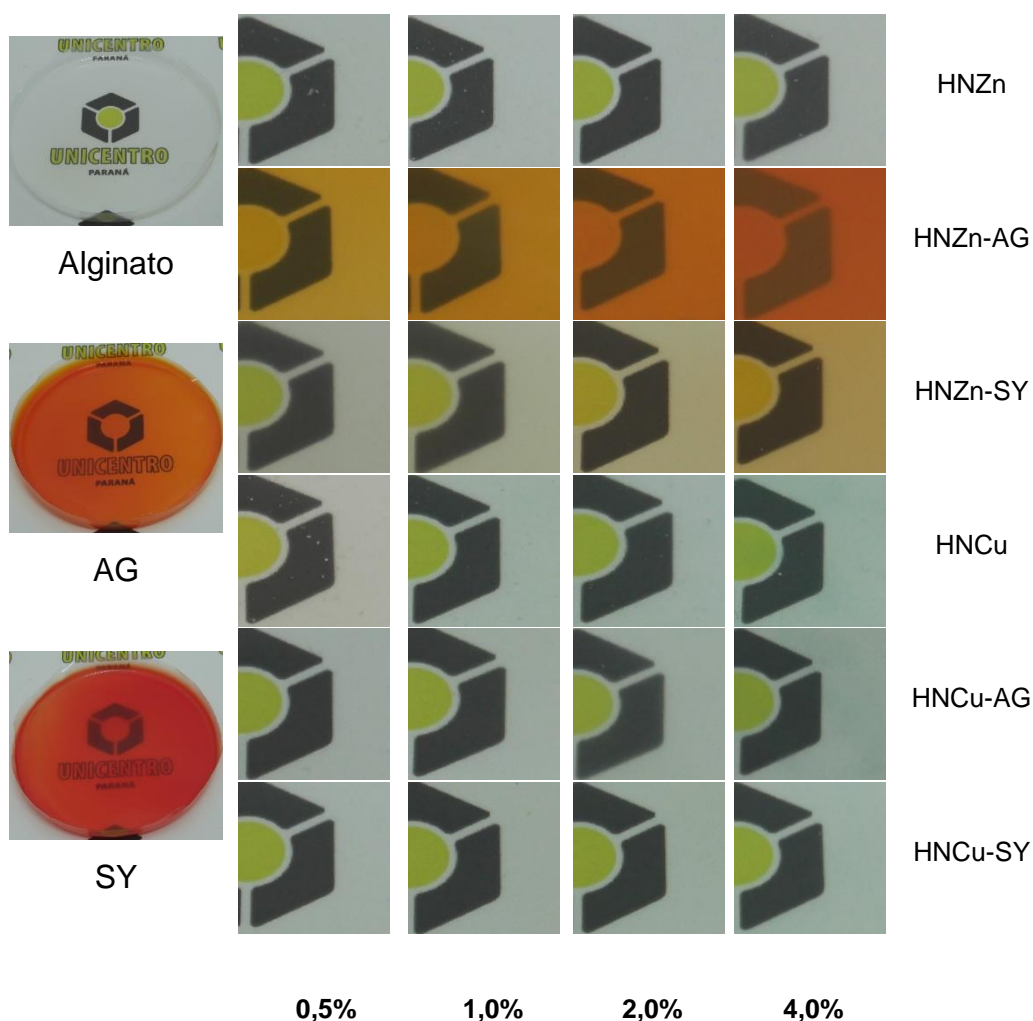


Figura 16. Imagem dos filmes sintetizados.

Os materiais sintetizados foram então avaliados por colorimetria, afim de se determinar, de maneira mais concreta, o quanto as cargas incorporadas influenciaram na coloração e tonalidade dos filmes. Estes parâmetros são melhor visualizados por meio dos gráficos mostrados nas Figuras 17 e 18.

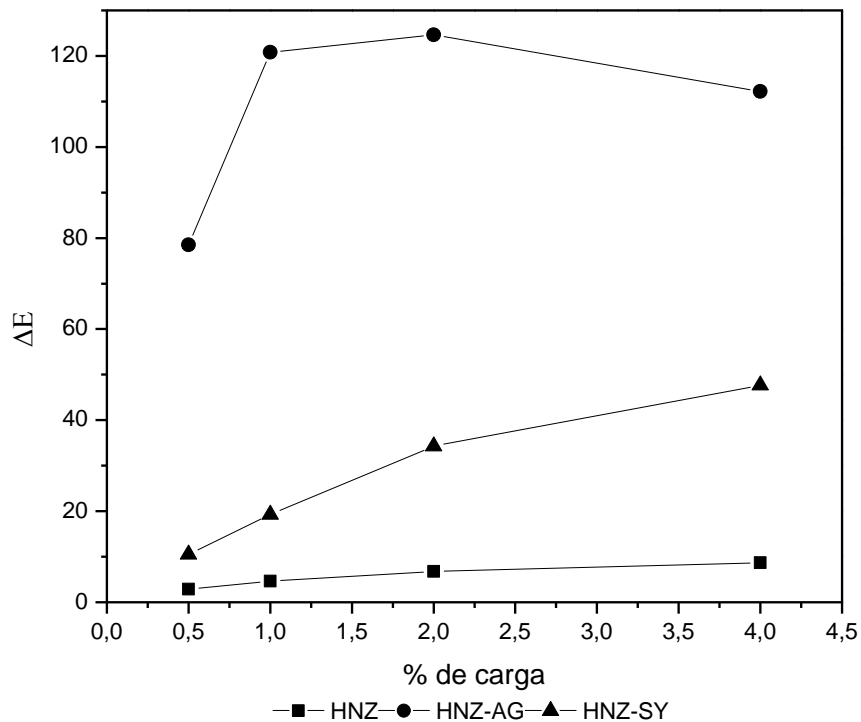


Figura 17. Variação de cromaticidade (ΔE) para os filmes contendo HNZn.

Quando visto o gráfico da Figura 17, o qual diz respeito aos filmes contendo HSL's de zinco, é possível observar claramente que há um aumento nos valores de ΔE (variação de cromaticidade), conforme é elevado o teor de carga adicionado. Este padrão segue quase que linearmente em todas as amostras, sendo exceção aqui, o caso do filme HNZn-AG 4,0%, que apresentou uma regressão no valor. No entanto, para as demais amostras analisadas, para o conjunto HNZn, a progressão foi seguida, aumentando assim a tonalidade das cores dos filmes. Pode-se destacar ainda, independentemente da oscilação mostrada para as amostras do sistema HNZn-AG, que este conjunto apresenta variação de coloração bastante superior aos filmes contendo o corante SY, sendo que o filme HNZn-AG 0,5% apresenta variação de ΔE quase que duas vezes maior do que o filme HNZn-SY 4,0%.

As variações mostradas no gráfico da Figura 17 são melhor observadas na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de cromaticidade (ΔE), para os compósitos contendo HNZn.

(%)	HNZn	HNZn-AG	HNZn-SY	AG	SY
0,5	2,89	78,47	10,49		
1,0	4,63	120,81	19,27		
2,0	6,75	124,65	34,27	106,87	111,15
4,0	8,71	112,18	47,68		

Em relação aos filmes do sistema contendo HSL's de cobre, mostrados no gráfico da Figura 18, observa-se um comportamento semelhante ao descrito para o sistema anterior.

No entanto, ao contrário do que é visualizado para os filmes de zinco, os materiais incorporados de HNCu-AG mostram linearidade no aumento da coloração em relação ao teor de carga adicionado. Já para os casos onde foi utilizado o HSL puro ou contendo corante SY, é possível observar que há pontos que fogem a esta tendência, casos das amostras HNCu 0,5% e HNCu-SY 1,0%.

Vale destacar ainda, que, em comparação aos dois sistemas (cobre e zinco), o segundo apresenta variações de coloração mais elevadas, indo de encontro as observações já feitas no decorrer do presente trabalho, as quais fazem referência as facilidades de interações entre as fases, destacando as diferenças entre as estruturas dos HSL's adotados para o presente estudo.

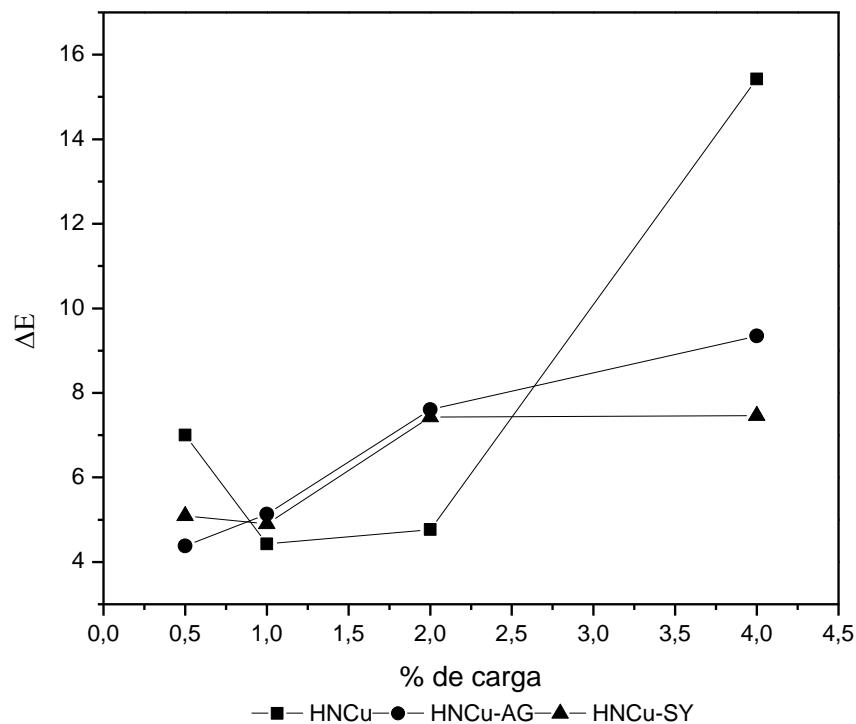


Figura 18. Variação de cromaticidade (ΔE) para os filmes contendo HNCu.

As variações mostradas no gráfico da Figura 18 são melhor observadas na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de cromaticidade (ΔE), para os compósitos contendo HNCu.

(%)	HNCu	HNCu-AG	HNCu-SY	AG	SY
0,5	7,00	4,38	5,09		
1,0	4,43	5,13	4,90		
2,0	4,77	7,60	7,43	106,87	111,15
4,0	15,42	9,35	7,46		

Os filmes poliméricos sintetizados foram então submetidos as análises de difratometria de raios X, espectroscopias nas regiões do infravermelho e ultravioleta-visível, microscopia eletrônica de varredura e ensaio mecânico de tração. A utilização das referidas técnicas busca identificar se as cargas incorporadas aos filmes foram capazes de provocar alterações em suas propriedades, visando identificar, neste caso, qual reforço (ou conjunto) contribuiu de forma mais positiva para a melhoria do material.

Os difratogramas obtidos dos filmes são mostrados nas Figuras 19 e 20, a seguir.

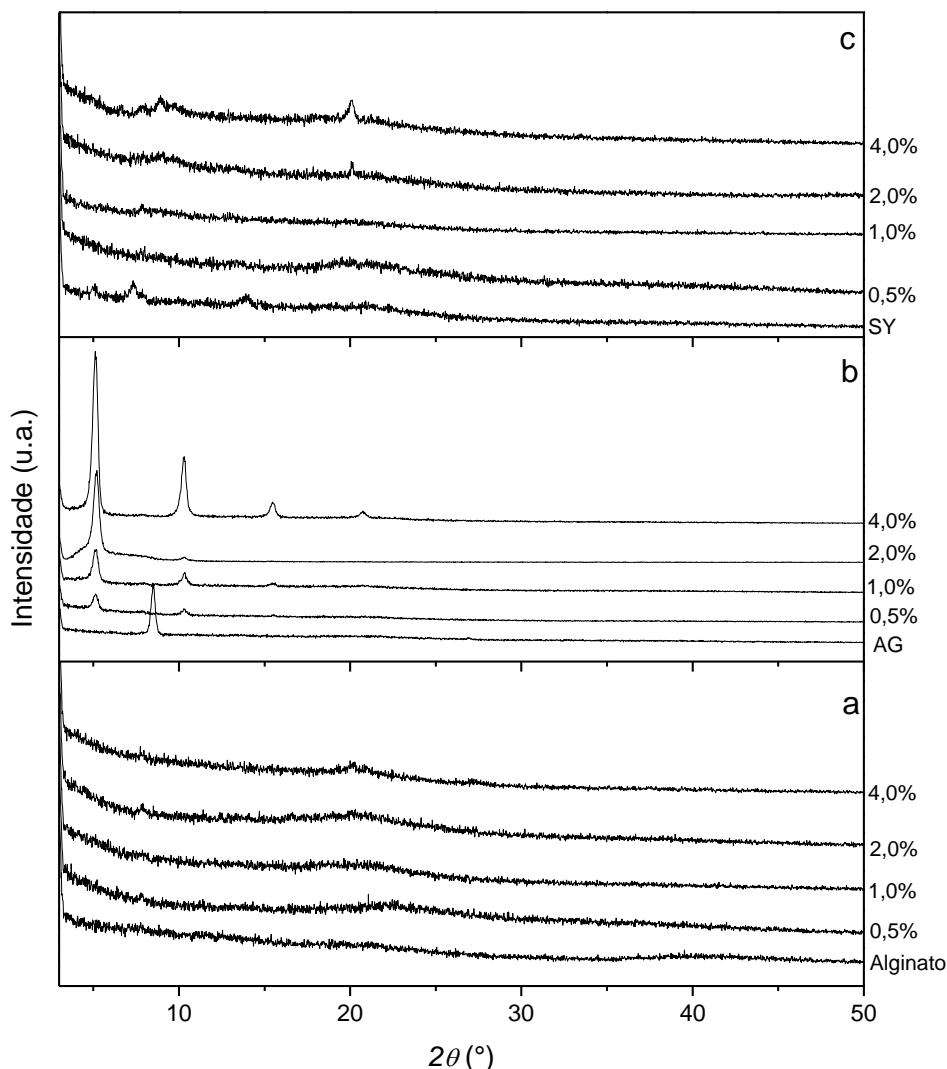


Figura 19. Difratogramas de raios X dos compostos contendo Zinco. (a) HNZN; (b) HNZN-AG; (c) HNZN-SY.

Os difratogramas para o sistema HNZN são mostrados na Figura 19. Vale destacar que para a coleta dos dados (tanto para os filmes de Zinco, como para os de Cobre), foi utilizado um acessório específico de filmes finos, de modo que a leitura foi realizada de forma a maximizar os picos das fases encontradas nos materiais. A partir do exposto, é observado que os materiais contendo o hidróxissal puro (Figura 19a - HNZN) e HNZN-SY (Figura 19c), apresentam halos amorfos, indicando maior presença de fase orgânica no meio, o que, neste caso,

sugere uma melhor dispersão das cargas na matriz polimérica. Em contraste com o fato mencionado, o sistema HSL-Alaranjado G apresenta picos bem definidos, sugerindo que o material possui partículas menos dispersas na matriz. Nota-se que o filme contendo apenas corante (AG) apresenta um pico em 8,52 graus 2θ , o que não é mais visualizado para os demais filmes da série, indicando que o corante se dispersou bem na matriz, porém, o mesmo não ocorreu com o HSL.

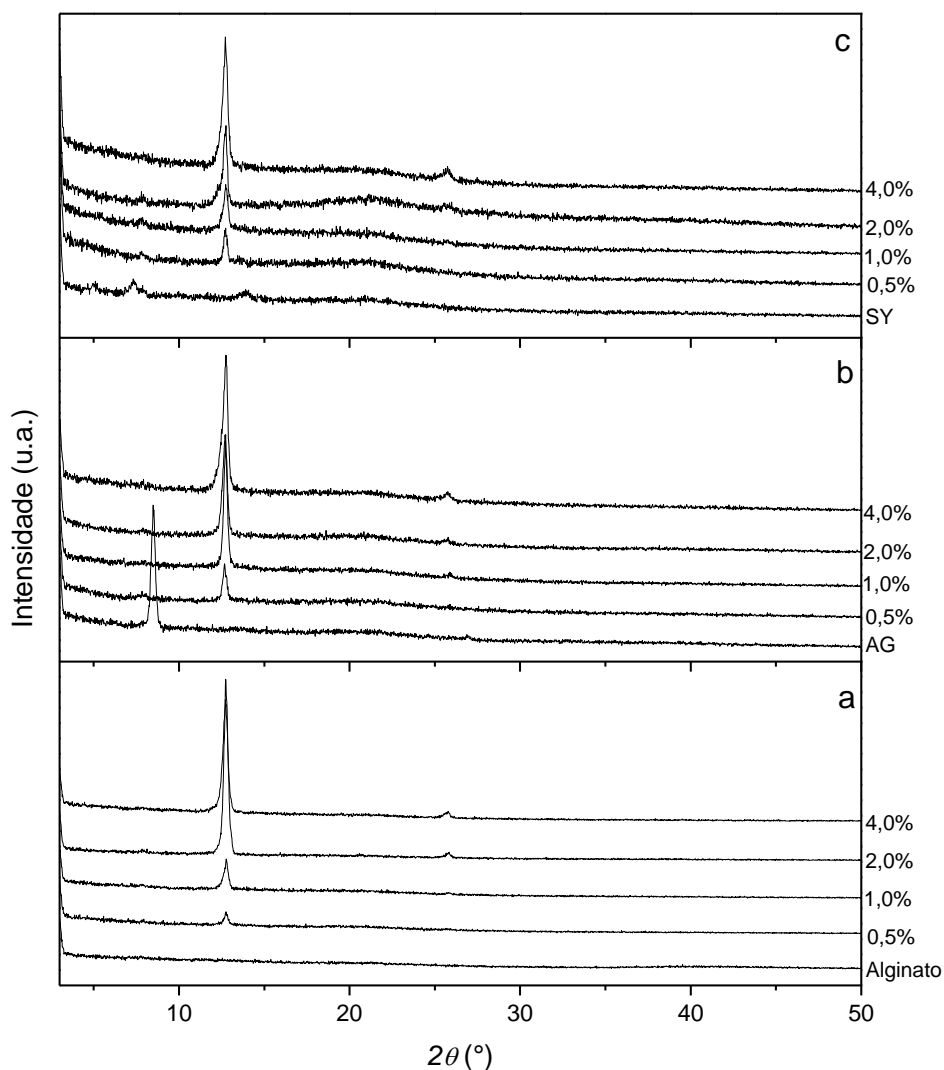


Figura 20. Difratogramas de raios X dos compósitos contendo Cobre. (a) HNCu; (b) HNCu-AG; (c) HNCu-SY.

Para o sistema HNCu, os difratogramas são mostrados na Figura 20. Tomando como base todo conteúdo já discutido em relação a estrutura do HNCu,

os difratogramas mostrados acima vão ao encontro dos fatos já levantados, corroborando com a ideia de que esta estrutura dificulta em alto grau a interação do HSL com as moléculas de corantes. Na Figura 20a, observa-se picos bem definidos e intensos para o sistema contendo apenas a matriz polimérica e HNCu, indicando a baixa dispersão das partículas no meio orgânico.

Quando analisados os demais sistemas (Figura 20b e 20c), observa-se um pico característico do corante em 8,52 graus e 7,38 graus, respectivamente, os quais não são mais observados na continuidade das séries, indicando a boa dispersão do corante na matriz. Porém, para os dois sistemas HNCu-corante, os picos característicos do HSL são bastante intensos nos difratogramas, indicando a baixa dispersão do HSL na matriz polimérica.

A partir dos dados já discutidos anteriormente, os fatos observados para os filmes de Cobre vão de encontro ao esperado, visto que a estrutura do hidróxissal apresenta bastante resistência ao processo de troca iônica, logo, a interação HSL-corante fica significativamente comprometida e, considerando também que a presença de moléculas orgânicas entre as lamelas do HSL facilita esta interação das fases orgânica-inorgânica, fica bastante claro que os dados observados nos difratogramas encontram-se de acordo com o esperado.

Os filmes sintetizados foram então caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e seus respectivos espectros são mostrados nas Figuras 21 e 22, a seguir.

Na Figura 21a, referente ao sistema envolvendo filmes incorporados com HNZn sem corante, é possível notar bandas bem definidas, predominantemente referentes a estrutura da matriz polimérica. Em 1409 e 1598 cm^{-1} observa-se bandas originadas pela vibração assimétricas e simétricas, respectivamente, de grupos carboxilatos presentes na estrutura do alginato. Outro ponto que sustenta a evidência da forte presença da matriz no material, é a banda na região de 1000 cm^{-1} , referente a vibração de estiramento C-O do alginato (LIMA et al., 2007; LIU et al., 2016).

Quando comparados os espectros mostrados na Figura 21a e 21c, principalmente, observa-se claramente que não ocorre modificação entre as amostras, permanecendo as bandas referentes a matriz polimérica, indicando

que a carga incorporada se encontra bem dispersa, não sendo detectada. Nestes casos, não são observados até mesmo deslocamentos das bandas, originando espectros idênticos para os filmes contendo HNZn e HNZn-SY como carga.

Em relação as amostras incorporadas com HNZn-AG, é possível observar que há uma pequena mudança nos espectros, considerando o filme contendo apenas corante, e as amostras onde o corante está intercalado na estrutura do hidróxissal. Neste caso, a banda referente a vibrações do grupo OH do corante, vista em 3417 cm^{-1} , após intercalação e adição na matriz de alginato, é vista em 3280 cm^{-1} . A banda em questão é visualizada, também, nos demais espectros da Figura 21, indicando que a mesma é de origem da estrutura do alginato e da estrutura do HNZn, fato que justifica sua alta intensidade.

Outras bandas vistas no espectro do filme contendo apenas corante, nas regiões de 1494 cm^{-1} e de 1276 a 1139 cm^{-1} , não são mais observadas nos espectros de filmes contendo HNZn-AG, onde tais amostras se apresentam com igual estrutura das já vistas para os casos dos filmes com HNZn (Fig. 21a) e HNZn-SY (Fig. 21c).

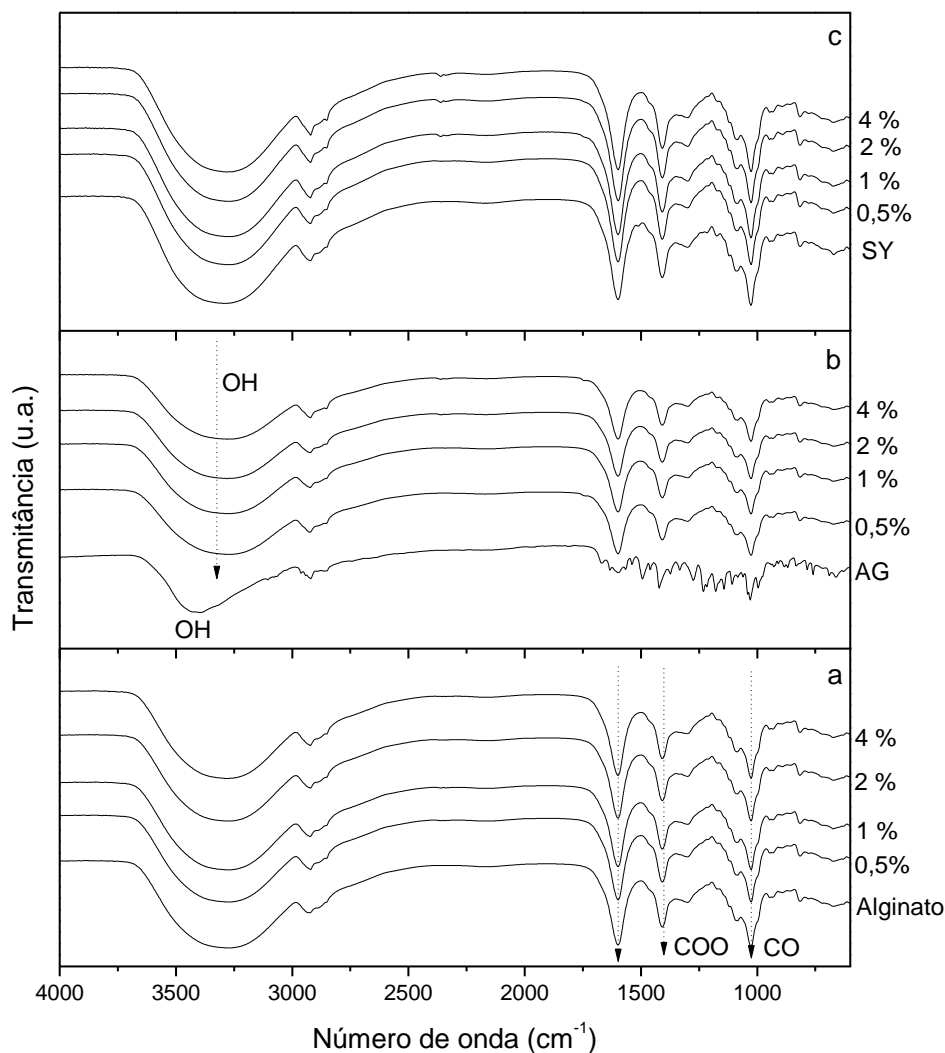


Figura 21. Espectros de FTIR dos compósitos contendo Zinco. (a) HNZn; (b) HNZn-AG; (c) HNZn-SY.

Quando analisados os espectros referentes aos sistemas incorporados com HNCu (Figura 22), com e sem adição de corantes, é possível observar os mesmos padrões de comportamentos, com bandas visualizadas nas mesmas regiões já discutidas anteriormente, para os filmes de zinco, sugerindo novamente a forte presença da matriz nos respectivos espectros.

Para o caso mostrado na Figura 22b, referente ao sistema onde foi utilizado o corante amarelo crepúsculo (SY), as mesmas observações feitas para o caso anterior podem ser consideradas aqui.

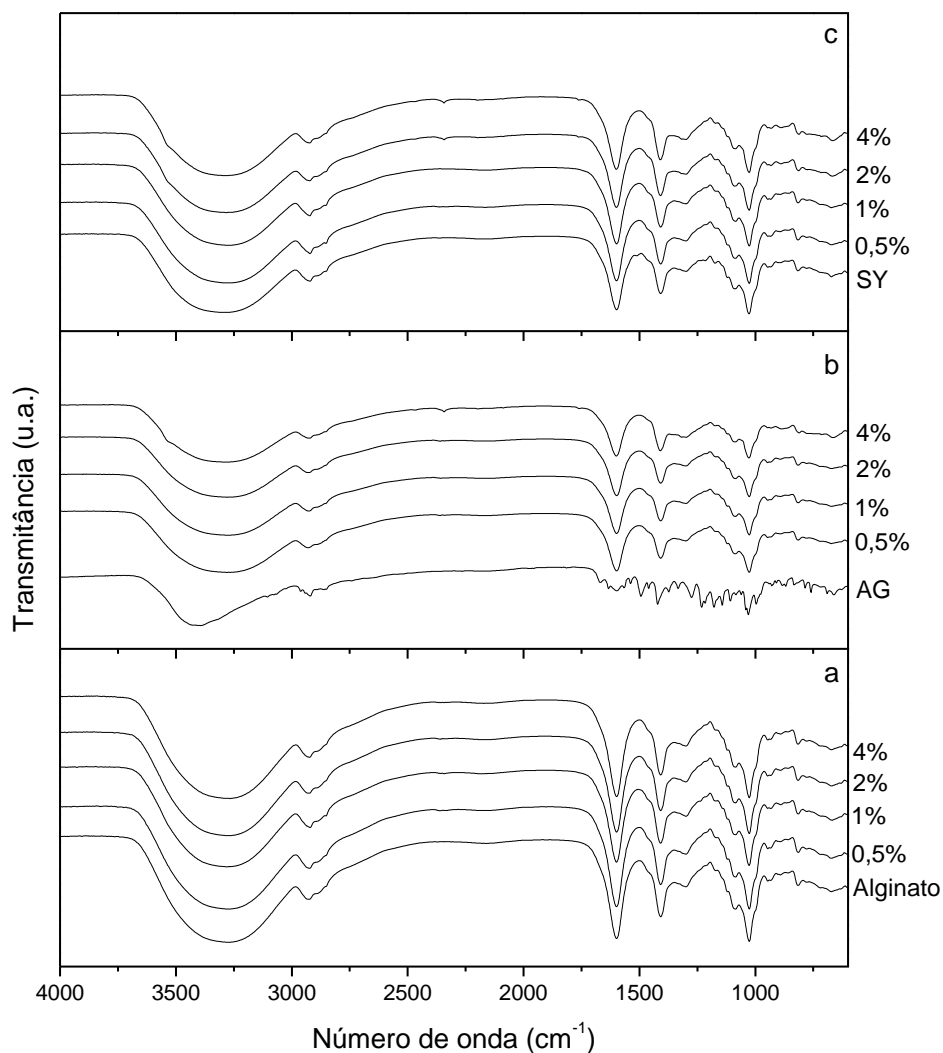


Figura 22. Espectros de FTIR dos compósitos contendo Cobre. (a) HNCu, (b) HNCu-AG, (c) HNCu-SY.

Os filmes foram caracterizados, também, por espectroscopia na região do ultravioleta, e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 23 e 24.

Observa-se que para os materiais incorporados com hidróxissais de zinco sem adição de corantes (Fig. 23a) não ocorre absorção na região analisada, independentemente do teor de carga aplicado, fato que já era esperado e corrobora com os dados obtidos até o momento.

Para os casos onde houve adição dos corantes na matriz de zinco (Fig. 23b e 23c) já é possível notar que há absorção na região em torno de 500 e 550 nanômetros, fato que indica a presença dos corantes intercalados nos hidroxissais, e evidencia a presença dos mesmos na matriz polimérica.

Destaca-se ainda, que para os casos envolvendo o alaranjado G, todos os teores de carga já indicam uma boa presença do corante na matriz, diferentemente do observado para os filmes contendo o corante amarelo crepúsculo, o qual para o teor de 0,5% de carga praticamente não apresentou absorção.

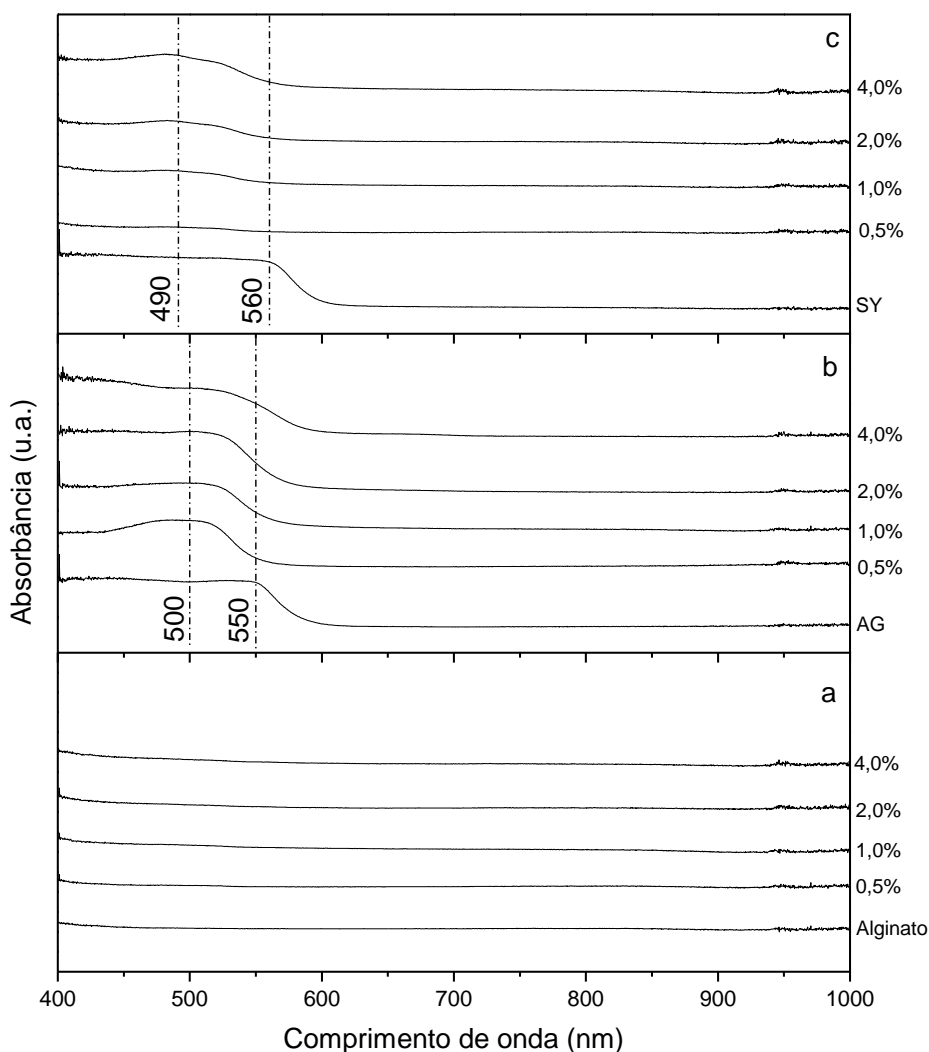


Figura 23. Espectros de UV-Vis dos compósitos contendo Zinco. (a) HNzn; (b) HNzn-AG; (c) HNzn-SY.

Para os casos dos filmes contendo hidróxissais de cobre, assim como visto na análise de UV dos HSL's, os materiais incorporados de carga ainda sem corante já apresentam absorção na região de 715 nm, característico do cobre.

Vale destacar que a banda de absorção mencionada é melhor visualizada no filme contendo maior teor de carga (Figura 24a).

Nos demais casos, considerando os corantes utilizados (Fig. 24b e 24c), os perfis de absorção seguem de acordo com já observado anteriormente, onde as bandas dos corantes praticamente não são vistas nos espectros dos filmes, enquanto que a banda do metal ainda é observada, ainda que em baixa intensidade.

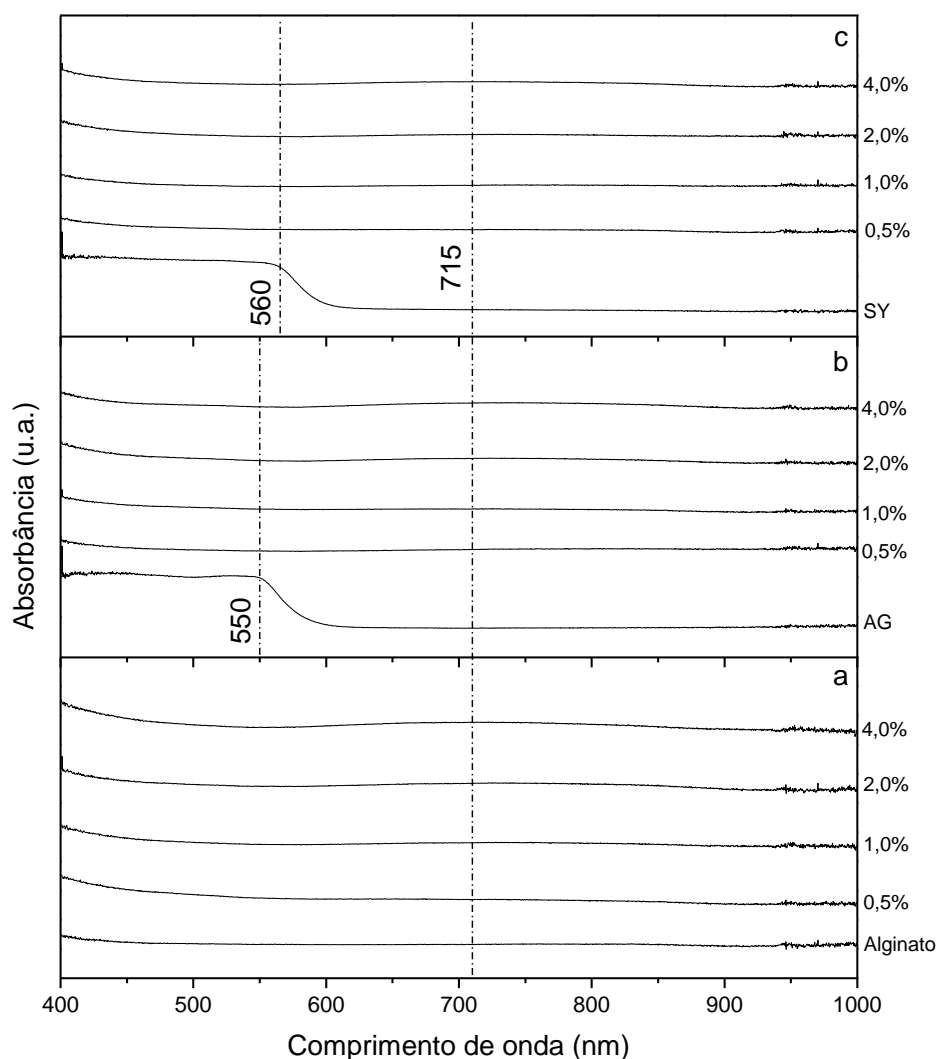


Figura 24. Espectros de UV-Vis dos compósitos contendo Cobre. (a) HNCu, (b) HNCu-AG, (c) HNCu-SY.

Os materiais adicionados a matriz polimérica foram, também, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura antes e após o processo de troca iônica (pós), e as imagens são mostradas na Figura 25.

Observa-se que os cristais do hidróxissal de cobre apresentam estrutura bastante definida, formando placas hexagonais (Figura 25 a1). Para os casos onde os corantes foram intercalados a estrutura do HSL (Fig. 25 b1 e c1), nota-se cristais menos definidos (plaquetas quebradas), provavelmente devido ao contato com os corantes, o que possivelmente causou uma desestruturação do material. Quanto aos HSL's de zinco (Fig. 25 a2, b2, c2), com o aumento utilizado, todas as imagens mostram-se bastante similares, com formação de aglomerados, não sendo possível visualizar mais detalhadamente a estrutura do hidróxissal.

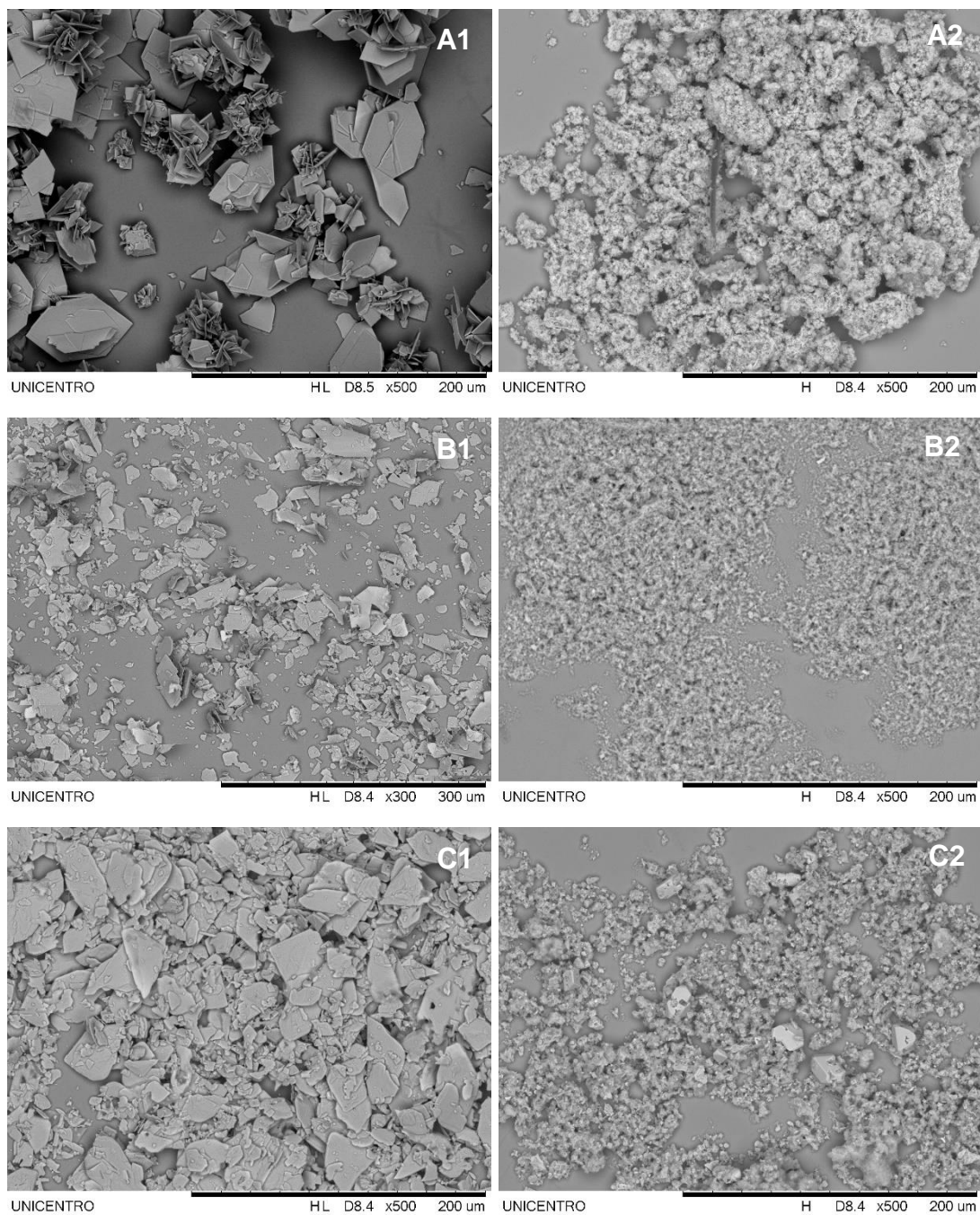


Figura 25. Imagens de MEV dos Hidróxinitratos. HNCu (A1), HNCu-AG (B1), HNCu-SY (C1). HNZn puro (A2), HNZn-AG (B2), HNZn-SY (C2).

Após o processo de troca iônica, os materiais foram então incorporados aos filmes poliméricos e os mesmos foram levados a ensaio mecânico de tração e quebra criogênica. Em seguida, amostras dos filmes pós rupturas, foram também analisadas por microscopia eletrônica de varredura e os perfis são mostrados nas figuras a seguir.

Vale destacar que para as imagens a seguir, a coluna da esquerda se refere ao ensaio de tração e a da direita a ruptura criogênica.

Neste sentido, não são observadas diferenças significativas nos perfis de ruptura dos materiais, ocorrendo em alguns casos, a visualização de estrias nos filmes submetidos ao ensaio de tração, fato este que pode ser atribuído ao esforço sofrido pelo material, podendo assim inferir que, independentemente do tipo de quebra, o comportamento dos filmes é bastante similar.

Outro ponto de bastante importância nesta comparação, é que para os casos onde os filmes foram submetidos a ruptura por tração, a perfil de quebra se mostrou mais homogêneo, quando comparado ao perfil de quebra com nitrogênio.

Inicialmente, na Figura 26 podem ser vistos os perfis dos filmes sem adição de carga. Destaca-se aqui, nas imagens 26b e 26c, referentes aos filmes contendo apenas os corantes alaranjado G e amarelo crepúsculo, respectivamente, que a presença dos mesmos na matriz fica bastante evidente, chamando atenção, também, o fato das diferenças nas estruturas dos corantes. Nota-se que o filme contendo alaranjado G apresenta espécie de agulha dispersa na matriz polimérica, como se o corante formasse um emaranhado que permeia a estrutura do filme. Em contrapartida, o filme contendo amarelo crepúsculo, apresenta em sua estrutura, pequenos aglomerados (bastante dispersos, vale destacar), sendo partículas bem menores, diferença que possivelmente, ajuda a explicar algumas diferenças nos resultados obtidos nas demais análises.

A mesma comparação é feita para os demais grupos de materiais estudados, e suas respectivas micrografias são mostradas nas Figuras 27 a 30. Em relação as diferenças entre os perfis de ruptura para os dois testes realizados, o comportamento já mencionado permanece.

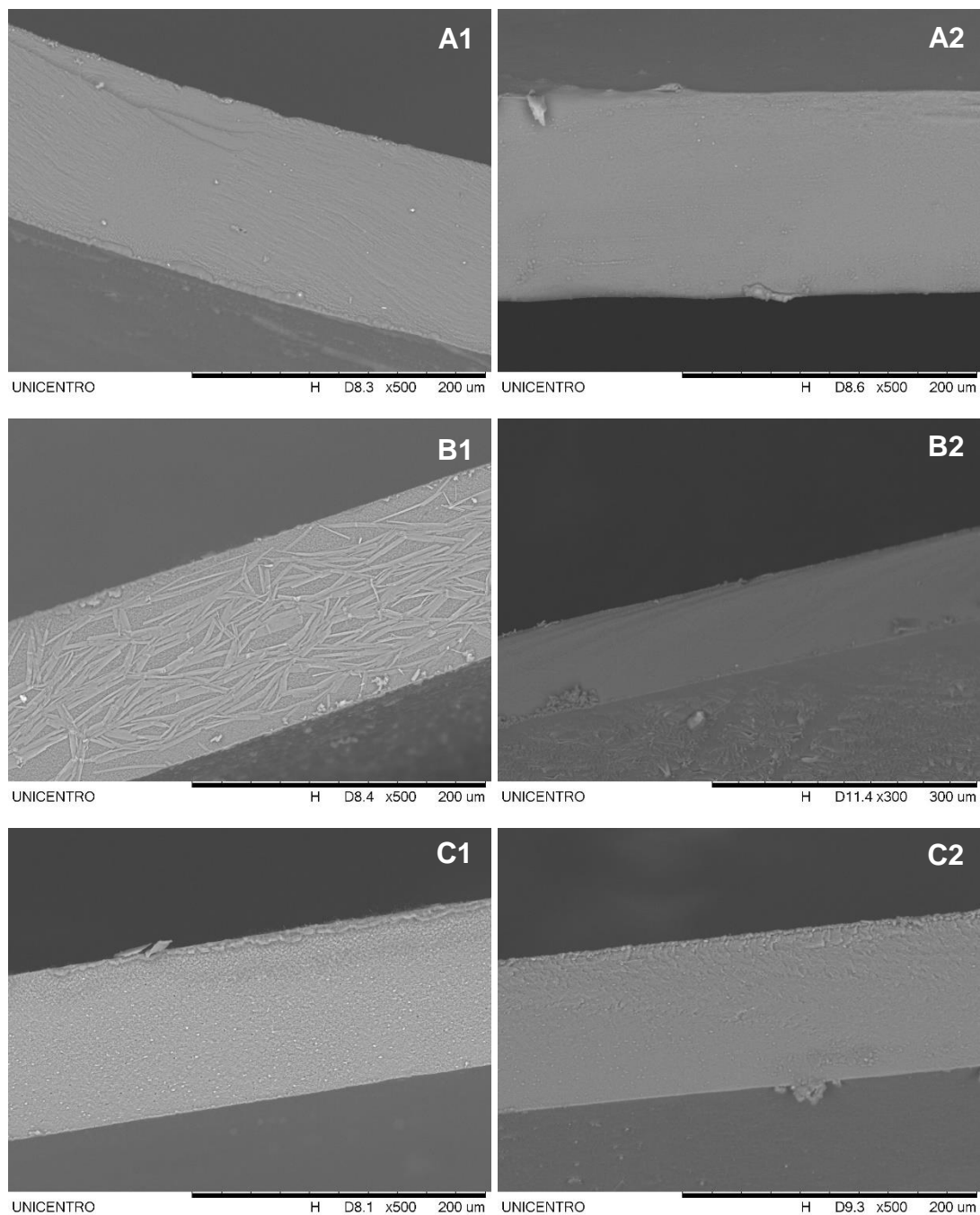


Figura 26. Imagens de MEV dos compósitos. Alginato (A), Alginato-AG (B), Alginato-SY (C). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

Observa-se, porém, que os filmes contendo os HSL's puros apresentam cargas formando grandes aglomerados, evidenciando uma baixa dispersão e, conseqüentemente, baixa interação com a matriz polimérica. Este fato fica bastante evidente para os casos mostrados nas Figuras 27 e 20.

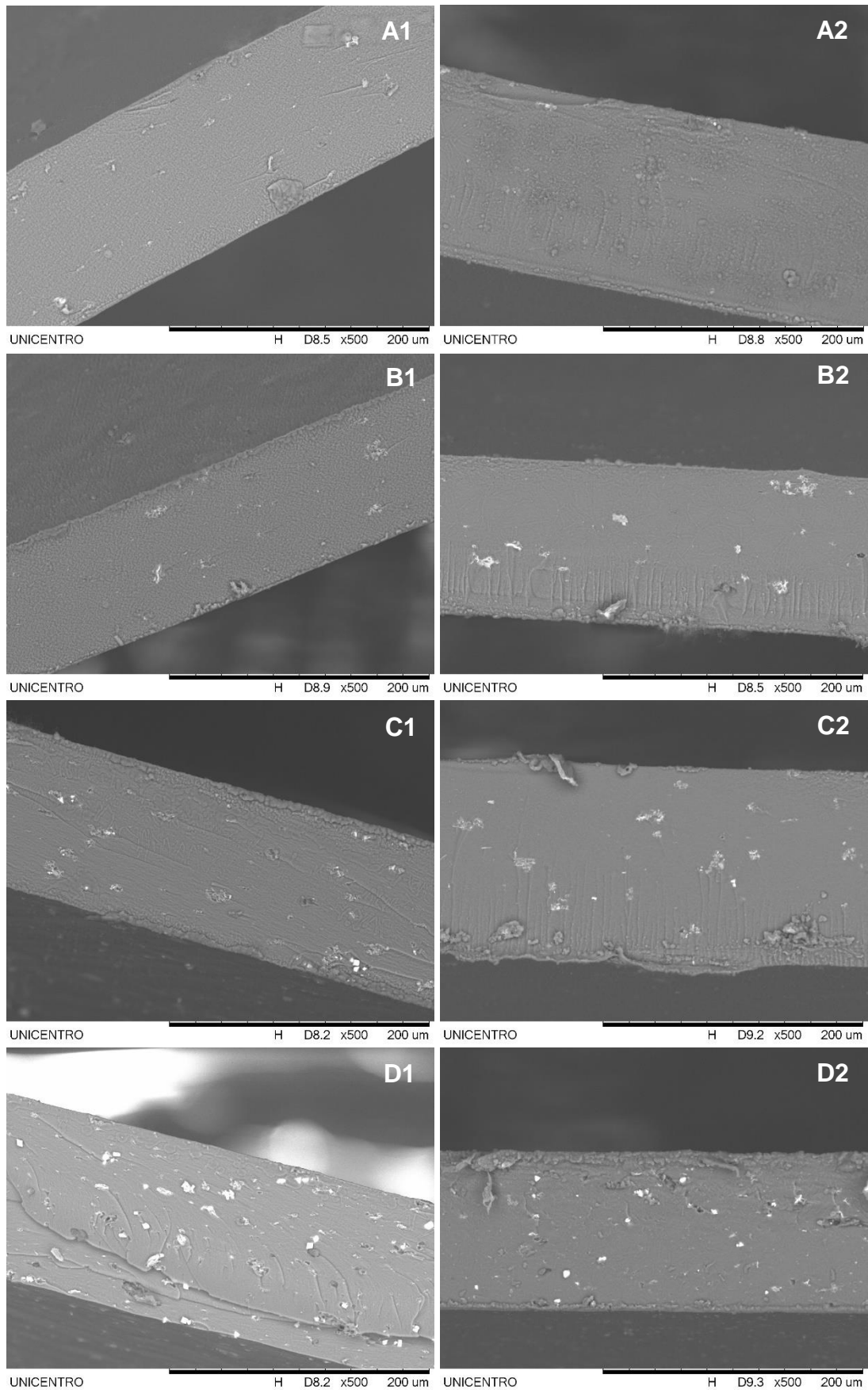


Figura 27. Imagens de MEV dos compósitos. HNZn 0,5% (A), HNZn 1% (B), HNZn 2% (C), HNZn 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

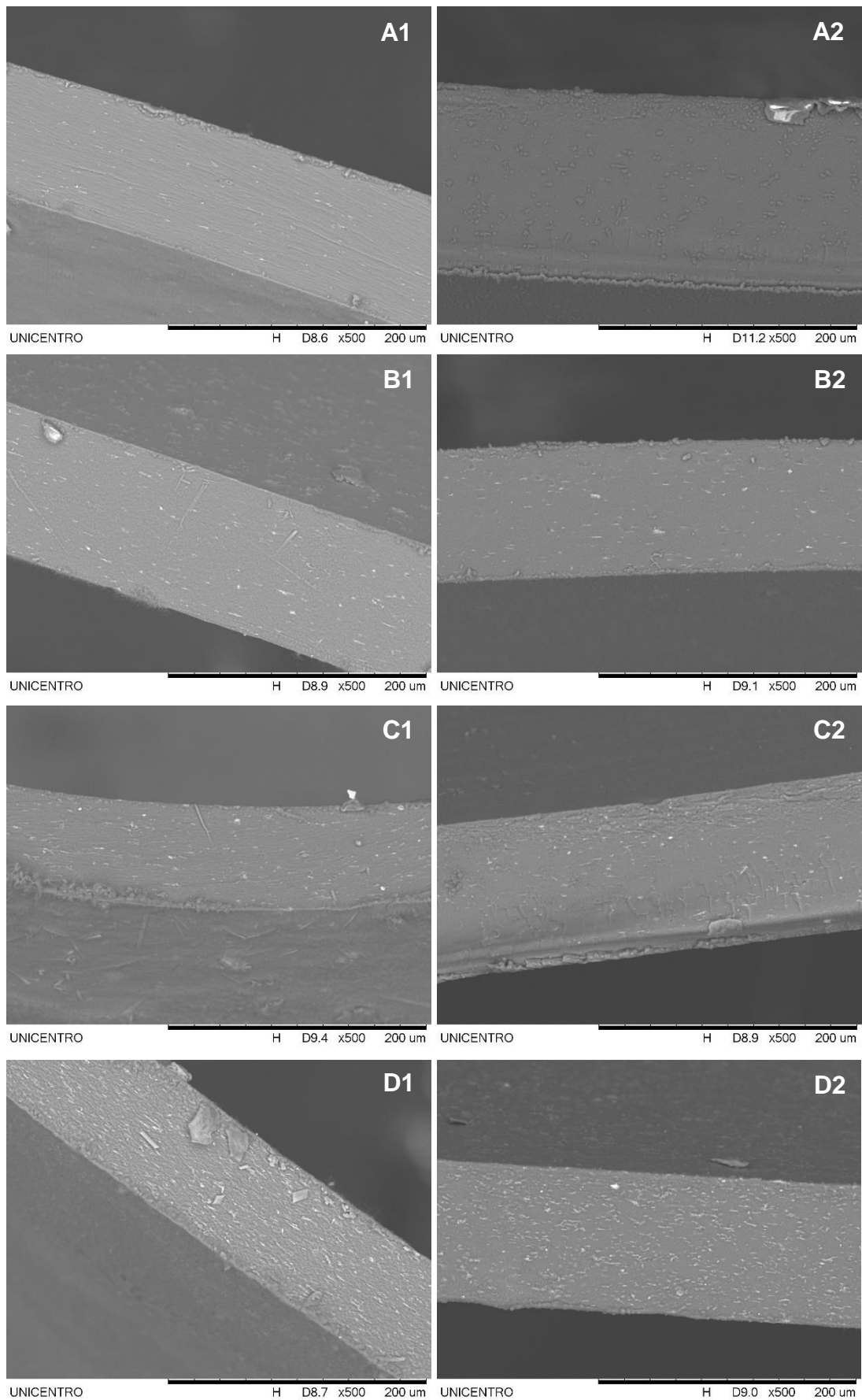


Figura 28. Imagens de MEV dos compostos. HNZn-AG 0,5% (A), HNZn-AG 1% (B), HNZn-AG 2% (C), HNZn-AG 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

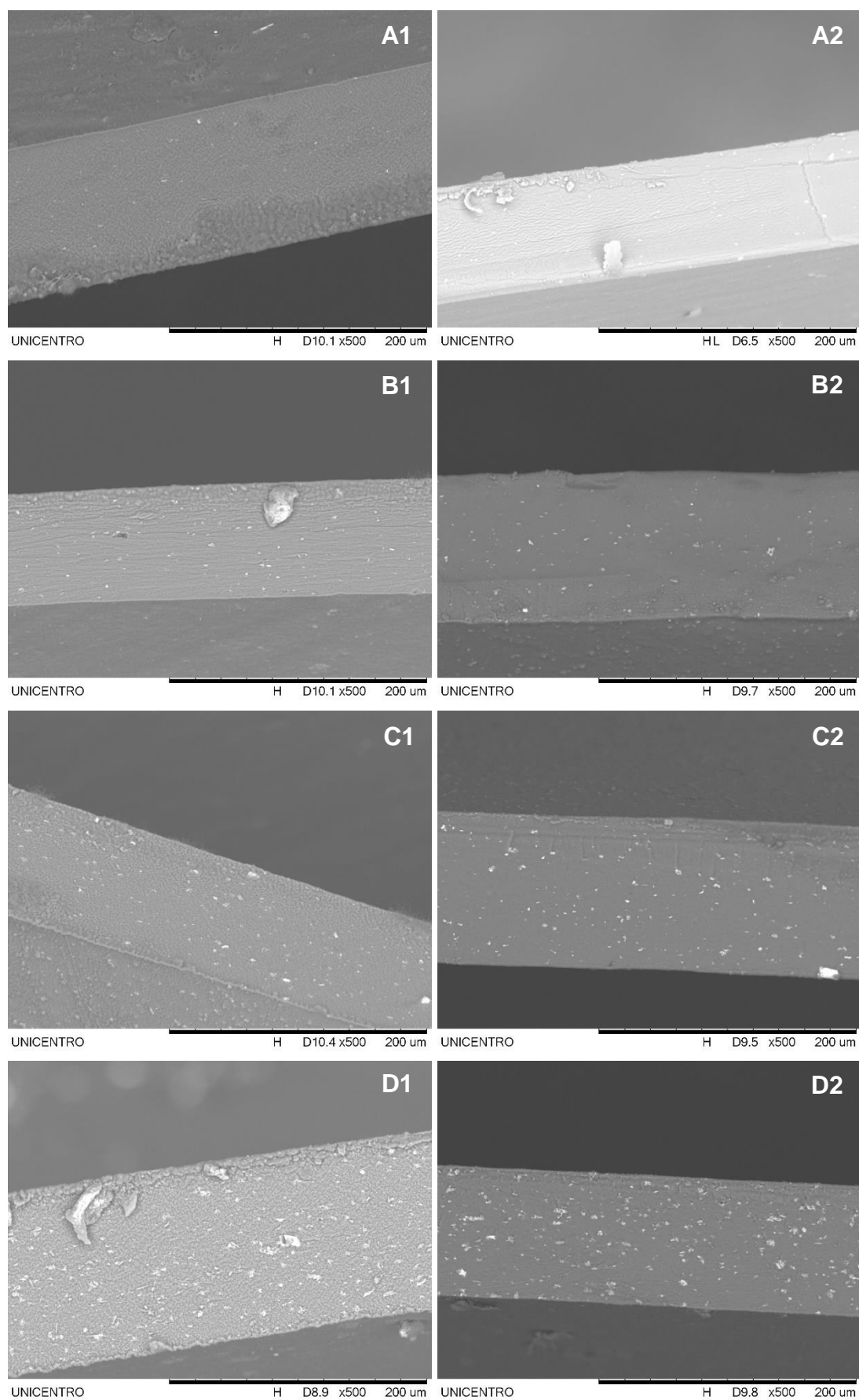


Figura 29. Imagens de MEV dos compostos. HNZn-SY 0,5% (A), HNZn-SY 1% (B), HNZn-SY 2% (C), HNZn-SY 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

Os filmes contendo hidroxissais de cobre (puro e com adição de corante AG – Fig. 30 e 31) nota-se um aumento linear na quantidade destes aglomerados com o aumento dos teores de carga adicionados. A exceção fica a cargo dos filmes contendo cobre e o corante SY, os quais quase não mostram aglomerados dispersos na matriz, indicando a possibilidade de ter havido boa interação entre as fases (Figura 32).

Nestes casos, fica bastante evidente também, o fato de as cargas se alojarem predominantemente na superfície dos filmes, indicando novamente a baixa interação entre carga e matriz. Nas micrografias mostradas nas Figuras 30 e 31, para teores de reforço de 2 e 4% principalmente, este ponto fica bastante evidente.

Quanto aos perfis de ruptura, assim como discutido para amostras de zinco, é possível observar que para os filmes submetidos a ensaio de tração apresentam quebra mais homogênea, em relação a quebra criogênica.

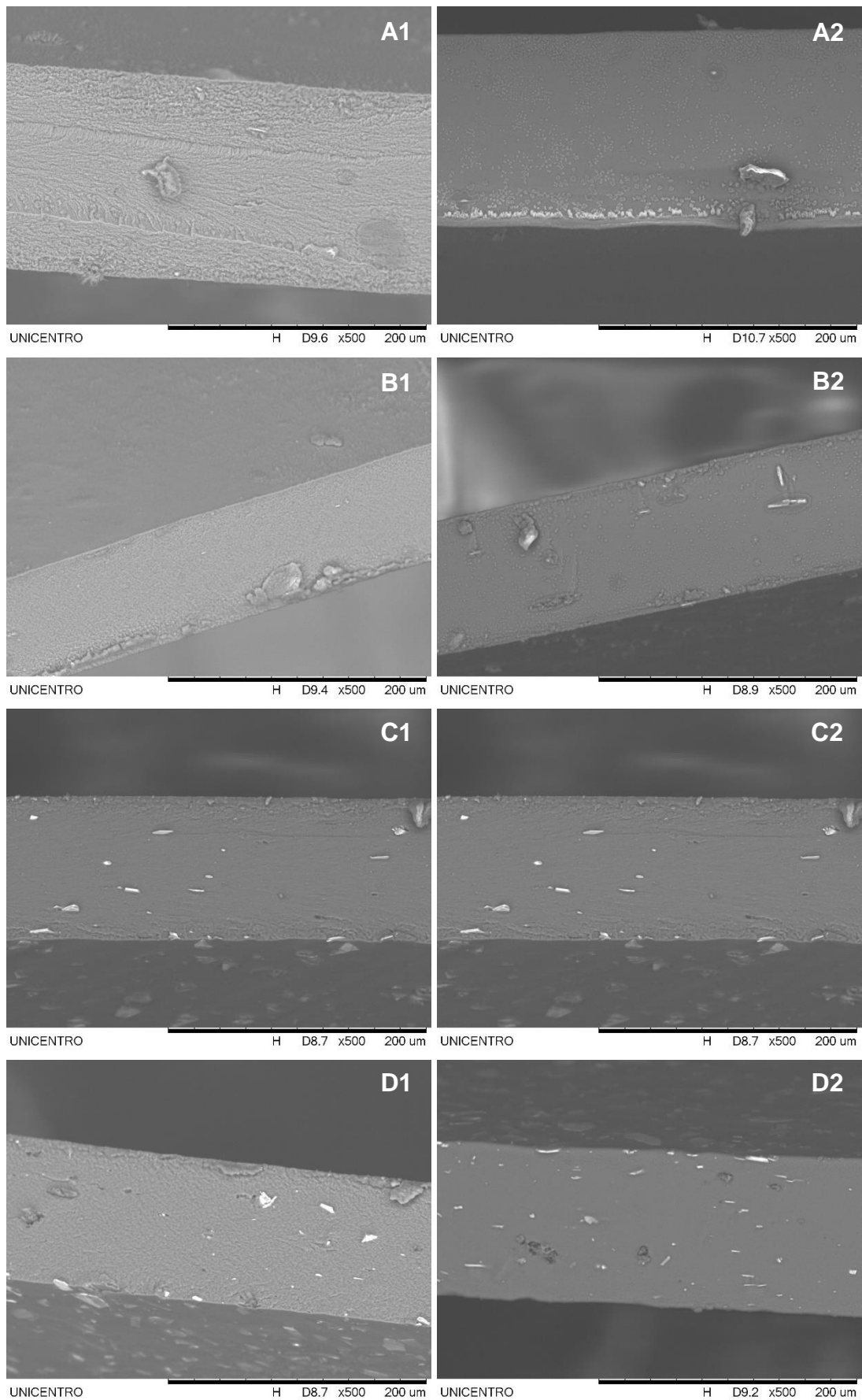


Figura 30. Imagens de MEV dos compósitos. HNCu 0,5% (A), HNCu 1% (B), HNCu 2% (C), HNCu 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

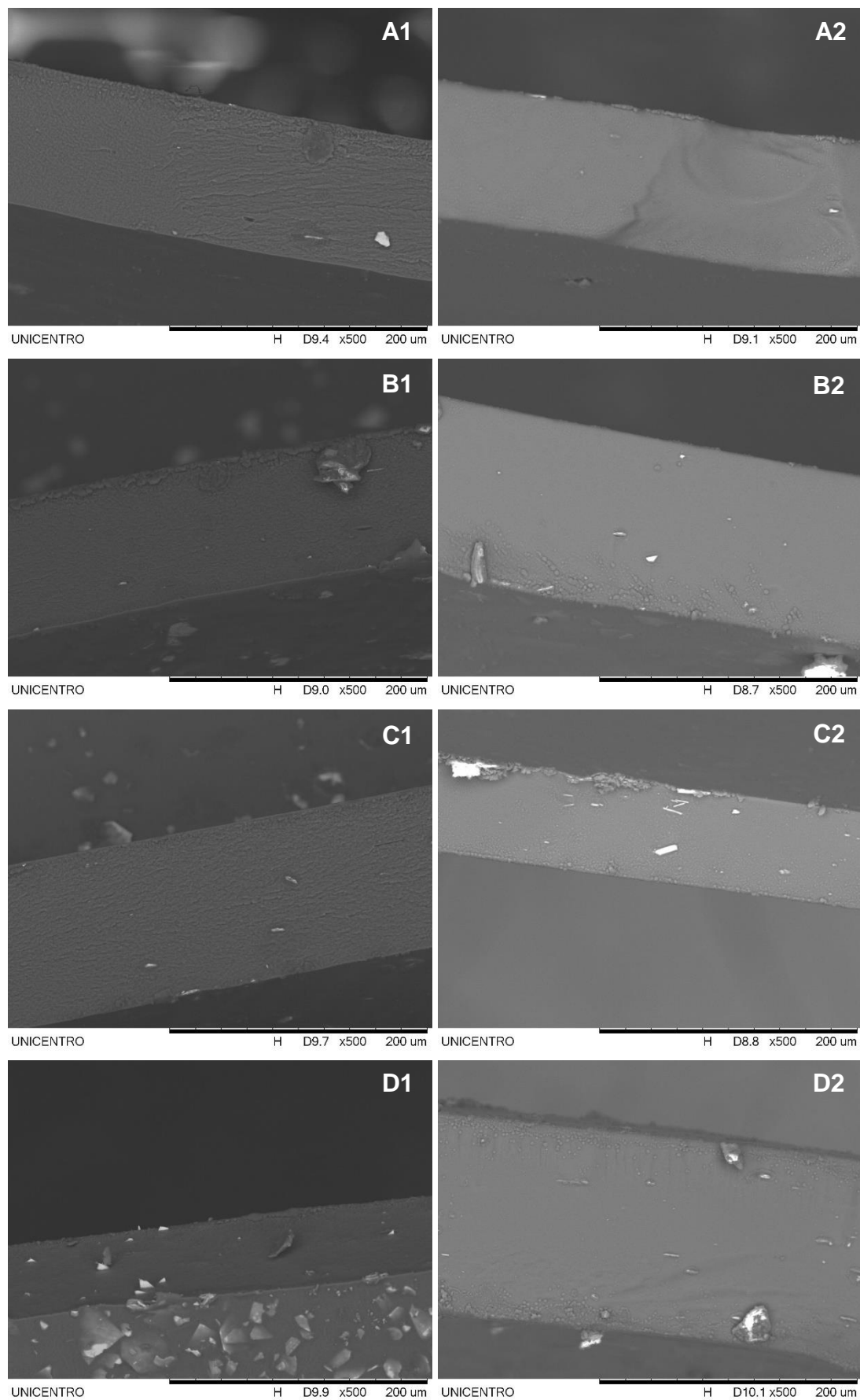


Figura 31. Imagens de MEV dos compostos. HNCu-AG 0,5% (A), HNCu-AG 1% (B), HNCu-AG 2% (C), HNCu-AG 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

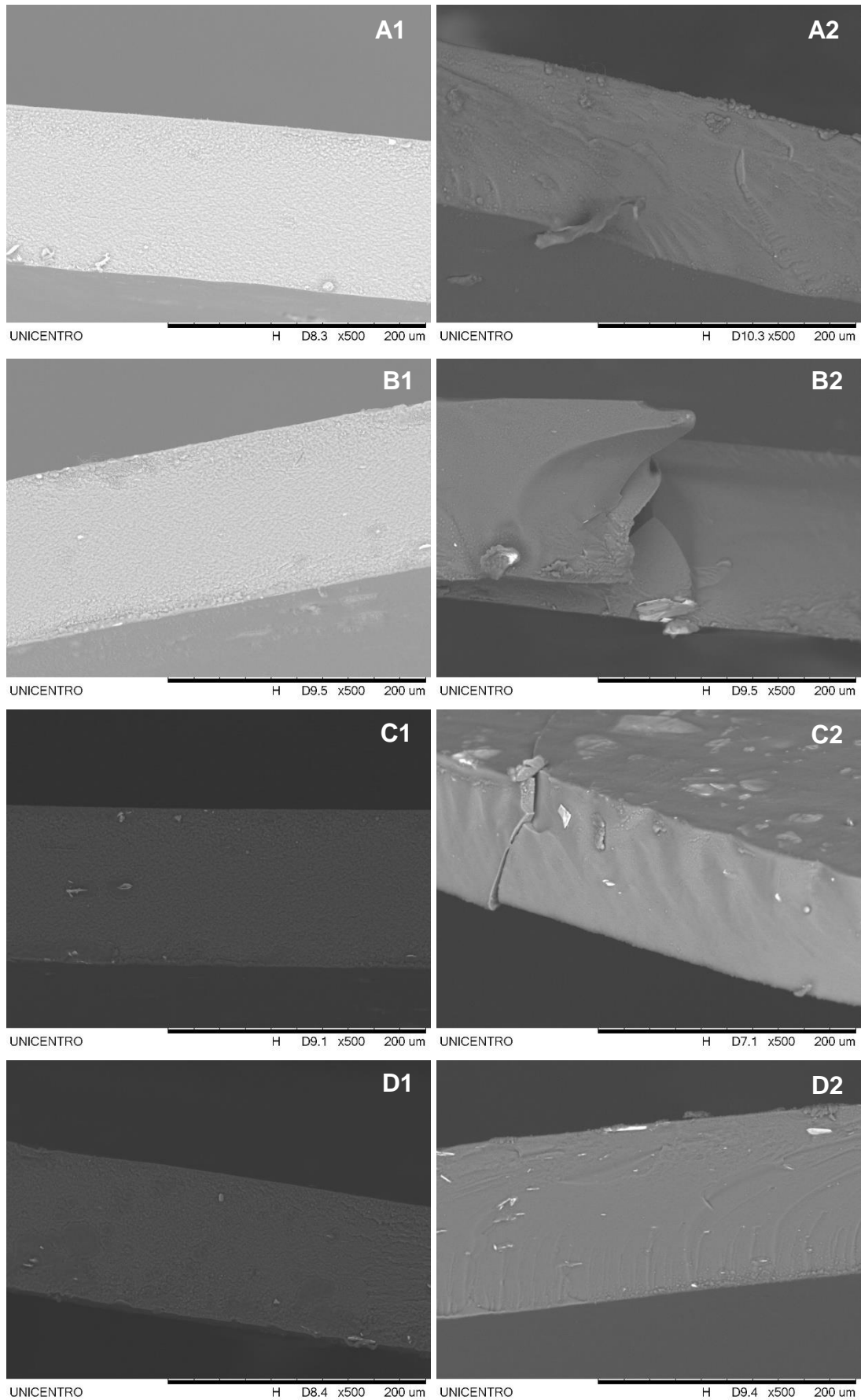


Figura 32. Imagens de MEV dos compostos. HNCu-SY 0,5% (A), HNCu-SY 1% (B), HNCu-SY 2% (C), HNCu-SY 4% (D). Tração à esquerda (1), Quebra criogênica à direita (2).

Dentre as diversas propriedades dos materiais poliméricos, uma das mais importantes está relacionada a sua capacidade de resistência mecânica. Assim, os filmes obtidos foram submetidos a ensaio mecânico de tração para avaliação da influência das cargas na matriz polimérica. Os dados obtidos são mostrados e discutidos com auxílio das Figuras 33 e 34 e Tabelas 6 e 7, a seguir.

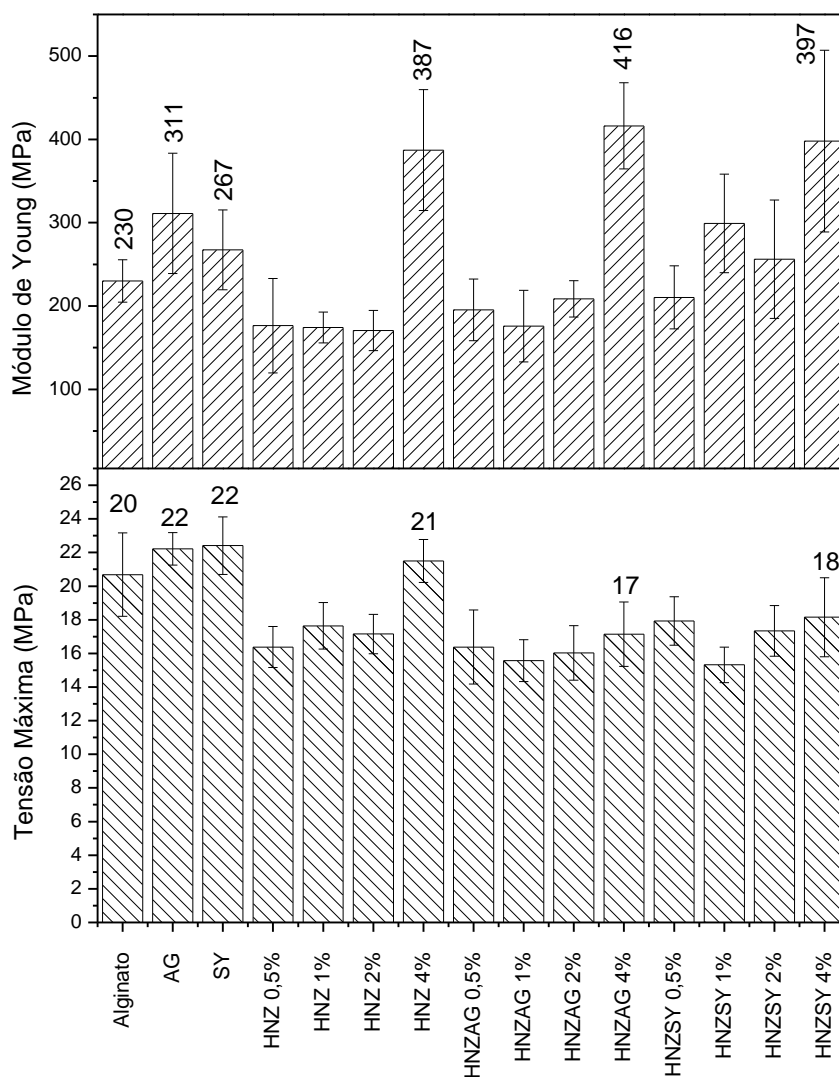


Figura 33. Dados do ensaio mecânico de tração, para os compósitos de Zinco.

Para o sistema composto pelo metal zinco, mostrado na Figura 33, observa-se que, em relação aos módulos de elasticidade dos materiais, os filmes incorporados com teores mais elevados (4,0%) apresentam valores acima dos obtidos para os filmes sem adição do reforço.

Esta tendência pode ser visualizada no gráfico referente aos valores máximos de tensão no momento da ruptura onde, igualmente ao caso dos módulos de elasticidade, as amostras com maior teor de carga apresentam valores mais elevados.

Vale destacar, também, que as amostras contendo apenas corante na matriz polimérica obtiveram melhora nos valores de ambas variáveis estudadas, lembrando que, por apresentarem estruturas bastante similares, os corantes possuem capacidade de interação com a matriz parecidas, resultando assim em um comportamento bastante parecido, o que é evidenciado por meio dos tão próximos obtidos.

Os dados mostrados na Figura 33 são resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Dados do ensaio mecânico de tração – Compósitos de Zinco.

Amostra	Módulo de Elasticidade (E) - MPa	Tensão Máxima (σ_u) - MPa
Alginato	230,05±25,59	20,68±2,48
AG	311,20±72,23	22,21±0,96
SY	267,41±48,02	22,41±1,71
HNZ 0,5%	176,42±56,68	16,37±1,22
HNZ 1,0%	174,29±18,59	17,64±1,38
HNZ 2,0%	170,54±24,09	17,15±1,18
HNZ 4,0%	387,15±72,53	21,50±1,27
HNZAG 0,5%	195,38±37,09	16,38±2,20
HNZAG 1,0%	176,00±42,98	15,57±1,25
HNZAG 2,0%	208,63±21,78	16,03±1,62
HNZAG 4,0%	416,19±51,69	17,14±1,92
HNZSY 0,5%	210,32±37,91	17,93±1,44
HNZSY 1,0%	299,16±59,08	15,32±1,05
HNZSY 2,0%	256,25±71,15	17,34±1,51
HNZSY 4,0%	397,92±109,05	18,15±2,35

Os filmes compostos por cargas utilizando o metal cobre foram submetidos aos mesmos testes de resistência, e os resultados são mostrados na Figura 34.

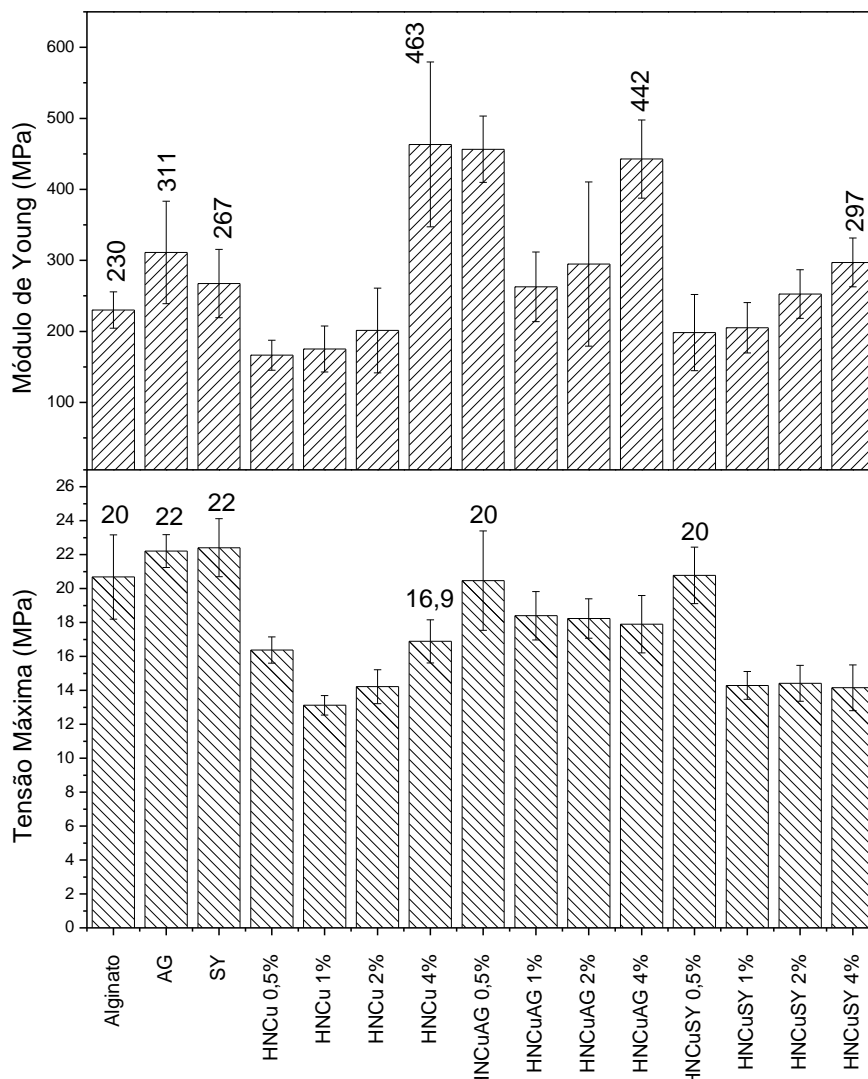


Figura 34. Dados do ensaio mecânico de tração, para os compósitos de Cobre.

Assim como observado para os casos anteriores, contendo HSL's de zinco, os filmes incorporados com teores de carga maiores merecem destaque. A exceção a esta observação fica a cargo das amostras HNCuAG 0,5% e HNCuSY 0,5%, as quais mostram valores de módulo de elasticidade e tensão acima das demais amostras em seus respectivos grupos, fugindo ao padrão seguido pelos demais materiais.

Outro ponto que vale ser reforçado aqui, e que se repete tanto para os filmes de cobre como para os de zinco, é o fato de que a tensão máxima, suportada pelos materiais, decresce com a adição de reforço às matrizes poliméricas. Observa-se que a adição de apenas corante a matriz, contribui para um pequeno aumento de valor neste parâmetro, quando comparado ao filme

puro de alginato, porém, a partir do momento da adição dos hidróxissais este valor reduz. Vale frisar que, neste sentido, os filmes de zinco apresentam valores mais próximos e variam menos entre si, diferente do que é visto para os filmes de cobre. Os dados observados nos gráficos mostrados na Figura 34 são melhores visualizados na Tabela 7, a seguir.

Tabela 7. Dados do ensaio mecânico de tração – Compósitos de Cobre.

Amostra	Módulo de Elasticidade (E) - MPa	Tensão Máxima (σ_u) - MPa
Alginato	230,05±25,59	20,68±2,48
AG	311,20±72,23	22,21±0,96
SY	267,41±48,02	22,41±1,71
HNCu 0,5%	166,42±21,08	16,38±0,78
HNCu 1,0%	175,25±32,36	13,12±0,57
HNCu 2,0%	201,27±59,74	14,22±0,99
HNCu 4,0%	463,27±116,07	16,89±1,27
HNCuAG 0,5%	456,52±46,62	20,47±2,93
HNCuAG 1,0%	262,81±49,01	18,39±1,42
HNCuAG 2,0%	294,89±115,67	18,23±1,16
HNCuAG 4,0%	442,79±55,04	17,90±1,69
HNCuSY 0,5%	198,33±53,59	20,77±1,66
HNCuSY 1,0%	205,18±35,40	14,29±0,82
HNCuSY 2,0%	252,45±34,22	14,41±1,06
HNCuSY 4,0%	297,13±34,42	14,15±1,35

De maneira geral, os dados mostrados nas Figuras 30 e 31 e nas Tabela 6 e 7, discutidos acima, deixam claro que a adição das cargas ao polímero foi capaz de promover alterações importantes em suas propriedades mecânicas. O perfil obtido evidencia também que os teores mais elevados de reforço (4%) apresentaram maior êxito nesta interação carga-polímero. A partir dos resultados mencionados, surge também a hipótese de se incorporar a matriz polimérica estudada, teores de carga maiores do que 4%. Isto possibilitaria avaliar se as propriedades melhorariam ainda mais com este aumento de reforço na matriz, ou se este teor já seria o considerado ótimo para o sistema em questão.

8. CONCLUSÕES

A partir do exposto nas seções anteriores, pode-se dizer que os objetivos propostos no início deste trabalho foram atingidos quase que em sua totalidade, visto que os hidroxissais foram obtidos e a síntese dos compósitos também foi possível, porém, o hidróxinitrato de Cobre não apresentou intercalação.

Destaca-se a intercalação do corante alaranjado G, dentre os corantes testados (em principal para o sistema de zinco), fato que pôde ser comprovado a partir dos difratogramas obtidos onde a distância basal do HNZn passou de 9,72Å para 17,26Å, e comprovado posteriormente, por meio dos espectros de UV-Vis e de infravermelho, onde ficou evidente a substituição das moléculas de nitrato do HNZn, após o processo de intercalação. Quanto ao sistema utilizando o metal cobre, as respectivas análises indicam que não ocorreu intercalação de qualquer corante em sua estrutura.

Vale destacar aqui, a baixa efetivação da intercalação do corante amarelo crepúsculo (SY), em vista de sua semelhança estrutural com o corante alaranjado G, sendo este comportamento não esperado.

Quanto aos compósitos sintetizados, a análise colorimétrica indicou a presença das cargas (HSL's) na matriz polimérica. Isto pode ser melhor visto quando analisados os valores de ΔE obtidos, os quais mostram um aumento da variação da coloração dos filmes, proporcionalmente ao aumento do teor de carga adicionado ao filme.

A presença da fase inorgânica (HSL's), com ou sem moléculas de corantes, é evidenciada, também, nos difratogramas obtidos dos respectivos compósitos, onde são vistos picos bastante intensos e definidos, referentes a estrutura dos hidroxissais, o que sugere que a fase não se encontra bem dispersa na matriz de alginato. Neste caso, vale destacar que este perfil é visto em todos os conjuntos onde o cobre foi utilizado (HNCu, HNCu-AG e HNCu-SY), e também nos difratogramas dos compósitos contendo HNZn-AG. Para os demais sistemas de zinco, os difratogramas indicam boa dispersão da fase inorgânica na matriz.

Quanto as análises de FTIR, os espectros obtidos indicam uma forte presença da matriz, apresentando apenas deslocamentos de bandas referentes

ao corante AG (principalmente), provocada pela interação do corante com a matriz.

Os espectros de UV-Vis obtidos seguem um padrão semelhante ao observado para os hidroxissais (primeira parte do trabalho). Neste sentido, os filmes de cobre não apresentam bandas referentes a presença dos corantes na matriz, mas ainda é evidente a banda proveniente do cobre, mesmo que em menor intensidade. Já para o sistema de zinco, os filmes onde foram incorporados de HNZn-corante, apresentam absorção nas regiões características do AG ou SY.

Quando as micrografias obtidas, pode-se dizer que a dispersão das fases inorgânicas na matriz de alginato não foi satisfatória, principalmente quando vistas as micrografias dos filmes contendo maior teor de carga. Já em relação aos perfis de ruptura dos materiais, conclui-se que não há diferença de comportamento em função do tipo de quebra.

Por fim, o ensaio mecânico à tração indica que, de maneira geral, a incorporação de teores mais elevados de carga (4,0%) se mostrou mais eficiente no sentido de modificar as características dos materiais sintetizados.

Em relação ao filme de zinco, vê-se que as amostras contendo carga no teor de 4,0% apresentam melhor valores de tensão máxima e módulo de elasticidade, em comparação aos demais filmes de cada conjunto, no entanto, em relação a tensão máxima de ruptura, ainda que este perfil seja mantido, os valores apresentados por estas amostras são inferiores àqueles obtidos para os filmes contendo apenas corante.

Analisando sob a mesma perspectiva, o sistema de cobre, vê-se que o perfil de comportamento é similar, porém, quanto ao módulo de elasticidade destes materiais, os compósitos incorporados com um teor de 4% de carga se destacam, tendo por exceção o filme contendo HNCu-AG 0,5%. Já em relação aos dados de tensão máxima de ruptura, para o sistema de cobre, os filmes contendo teores mais baixos de carga (0,5%) apresentaram melhores resultados, tendo por exceção aqui, a amostra HNCu 4%. Vale destacar aqui que, igualmente ao visto para os filmes de zinco, os valores de tensão obtidos para os conjuntos de filmes incorporados de reforço (HNCu – com ou sem

corante), são inferiores aos valores apresentados pelos filmes contendo apenas corante.

O sistema adotado para o processo de troca iônica, que se mostrou bastante ineficaz para o caso do HSL de cobre, pode ser alvo de investigações mais profundas, também, buscando propor uma rota que seja capaz de substituir os nitratos coordenados ao metal por outras moléculas de interesse.

Por fim, embora os resultados obtidos não sejam aqueles esperados no início do presente estudo, os materiais obtidos se mostram promissores nesta luta pelo desenvolvimento de materiais que sejam ambientalmente menos agressivos.

9. SUJESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os conjuntos de dados levantados, durante as caracterizações realizadas para os materiais objetos deste estudo, abrem portas para que outros trabalhos sejam conduzidos, afim de investigar possibilidades que surgiram no decorrer deste trabalho, tais como:

- Utilização de teores de carga maiores de 4,0%;
- Aumentar a resistência a água, da matriz polimérica;
- Desenvolvimento de rotas de processo de troca iônica, visando a substituição de grupos coordenados aos metais das lamelas;
- Melhorar o processo de síntese dos filmes, a fim de promover melhor dispersão da carga na matriz;

10. REFERÊNCIAS

Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). Perfil 2015. **Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico**, 2015.

Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM. **Cor e Indústria**. Disponível em: www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp. Acesso em 17 de outubro de 2017.

Anadão, P.; Wiebeck, H.; Díaz, F. R. V. Scenario of the Brazilian Academic Research into Nanocomposites Polymer/Clay and Trends for the future. **Polímeros**, v.21, n.5, p.443-452, 2011.

Arizaga, G. G. C. **Modificação química de superfícies de hidroxinitrato de zinco e hidróxidos duplos lamelares com ácidos mono e dicarboxílicos**. Tese, UFPR, Departamento de Química, Curitiba, 2008.

Arjmandi, R.; Hassan, A.; Haafiz, M. K. M.; Zakaria, Z. Effect of Microcrystalline Cellulose on Biodegradability, Tensile and Morphological Properties of Montmorillonite Reinforced Polylactic Acid Nanocomposites. **Fibers and Polymers**, v.16, n.10, p.2284-2293, 2015.

Bdewi, S. F.; Abdullah, O. Gh.; Aziz, B. K.; Mutar, A. A. R. Synthesis, Structural and Optical Characterization of MgO Nanocrystalline Embedded in PVA Matrix. **Journal Inorganic Organometallic Polymer**, v.26, p.326–334, 2016.

Botan, R.; Gonçalves, N. A.; Moraes, S. B.; Lona, L. M. F. Preparation and evaluation of polystyrene (PS) – layered double hydroxide (LDH) ZnAl – organofunctionalized with laurate/palmitate nanocomposites. **Polímeros**, v.25, n.1, p.117-124, 2015.

Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.2, p.127-139, 2011.

Callister, W. D. Jr., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 7ª edição, Editora LTC, 2007.

Campagner, M. R., Moris, V. A. S.; Pitombo, L. M.; Carmo, J. B.; Paiva, J. M. F. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, vol. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.

Canevarolo Jr., S. V., **Ciência dos Polímeros**, 2ª edição, Artliber Editora, São Paulo, 2006.

Conselho Regional de Química 4ª Região - CRQ. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos. Acesso em 17 de outubro de 2017.

Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Química Nova**, v.34, n.3, p.477-486, 2011.

Cyras, V. P.; Manfredi, L. B.; Ton-That, M.; Vázquez, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v.73, p.55–63, 2008.

Durán, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. de; **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, Artliber Editora, São Paulo, 2012.

Departamento de Relações Internacionais e Comércio Exterior (DEREX). **Raio-X do Comércio Exterior Brasileiro**. FIESP. CIESP, São Paulo, 2016.

El-Ghenymy, A.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Sirés, I.; Cabot, P. L.; Brilla, E. Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors. **Electrochimica Acta**, 2014.

Fiori, A. P. S. M.; Gabiraba, V. P.; Praxedes, A. P. P.; Nunes, M. R. S.; Balliano, T. L.; Silva, R. C.; Tonholo, J.; Ribeiro, A. S. Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Chitosan and Clay Mineral. **Polímeros**, v.24, n.5, p.628-635, 2014.

Garcia-Cruz, C. H.; Foggeti, U.; Silva, A. N. Bacterial Alginate: Technological aspects, characteristics and production. **Química Nova**, v.31, n.7, p.1800-1806, 2008.

Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Textile Dyes. **Química Nova**, v.23, n.1, p.71-78, 2000

Kawaguti, H. Y.; Sato, H. H. Isomaltulose production, a new sucrose substitute, using microbial glucosyltransferase. **Química Nova**, v.31, n.1, p.134-143, 2008.

Lima, A. M. F.; Andreani, L.; Soldi, V. Influência da adição de plastificante e do processo de reticulação na morfologia, absorção de água e propriedades mecânicas de filmes de alginato de sódio. **Química Nova**, v.30, n.4, p.832-837, 2007.

Liu, Y.; Zhang, C.; Zhao, J.; Guo, Y.; Zhu, P.; Wang, D. Bio-based barium alginate film: Preparation, Flame retardancy and thermal degradation behavior. **Carbohydrate Polymers**, v.139, p.106-114, 2016.

Mali, S.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F. Starch films: production, properties and potential of utilization. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.31, n.1, p.137-156, 2010.

Mano, E. B.; **Polímeros como materiais de engenharia**, Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2000.

Marangoni, R. **Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e disperses em polímeros**. Tese, UFPR, Departamento de Química, Curitiba, 2009.

Moraes, S. B.; Botan, R.; Lona, L. M. F. Synthesis and characterization of polystyrene/layered hydroxide salt nanocomposites. **Química Nova**, v.37, n.1, p.18-21, 2014.

Nabipour, H.; Sadr, M. H.; Soltani, B. Synthesis, identification and in vitro drug release of layered zinc hydroxide-gemifloxacin nanohybrids. **J. Incl. Phenom. Macrocyel Chem.** v.85, p.261-269, 2016.

Ó, R. F.; ANDRADE, C. T.; Nanocompósitos ternários de amido termoplástico e poli(butadieno maleatado). **Química Nova**, v.35, n.6, p.1146-1150, 2012.

Oliveira, A. D.; Castro, L. D. C.; Jung, M. K.; Pessan, L. A. Influence of nanoclay modification on the mechanical, thermo-mechanical and morphological properties of polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene blend-based nanocomposites. **Polímeros**, v.25, n.2, p.219-228, 2015.

Pellicano, M. Pachekoski, W.; Agnelli, J. A. M. Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p.212-217, 2009.

Pereira, F. V. Paula, E. L.; Mesquita, J. P.; Lucas, A. A.; Mano, V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, v.37, n.7, p.1209-1219, 2014.

Quites, F. J.; Germino, J. C.; Atvars, T. D. Z. Improvement in the emission properties of a luminescent anionic dye interalated between the lamellae of zinc hydroxide –layered. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.459, p.194-201, 2014.

Rigo, L. N. **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Comestíveis**. Dissertação, URI – Departamento de Ciências Agrárias, Erechim, 2006.

Rosa, D. S. Franco, B. L. M.; Calil, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.2, p.82-88, 2001.

Rovina, K.; Prabakaran, P. P.; Siddiquee, S.; Shaarani, S. Md. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products- a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v.85, p.47–56, 2016.

Schlemmer, D. A.; Andreani, L.; Valadares, L. F. Biomateriais: Polímeros e Compósitos. **Comunicado Técnico 10**, EMBRAPA, 2014.

Silva, M. L. N. da. **Compósitos de poli (álcool vinílico)-PVA com hidroxissais lamelares, intercalados com corantes aniônicos azo**. Tese, UFPR, Curitiba, 2012.

Silva, M. L. N.; Marangoni, R.; Silva, A. H. da.; Wypych F.; Schreiner W. H. Poly(vinyl alcohol) Composites Containing Layered Hydroxide Salts, Intercalated with Anionic Azo Dyes (Tropaeolin 0 and Tropaeolin 0). **Polímeros**, 2012.

Silva, J. M. F.; Filho, J. T.; Oliveira, S. P.; Moraes, L. S. Síntese e caracterização de nanocompósitos PS/Argila montmorilonita. **Acta Scientiae e Technicae**, v.3, n.2, p.53-57, 2015.

Tripathi, N.; Katiyar, V. PLA/functionalized-gum arabic based bionanocomposite films for high gas barrier applications. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016.

Vartiainen, J.; Tammelin, T.; Pere, J.; Tapper, U. Harlin, A. Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p.989–996, 2010.

Xu, Y.; Kominami, K.; Ishikawa, Y.; Feng, Qi. Layered hydroxide nickel benzoates: Hydrothermal synthesis, structure characterization, and exfoliation reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.386, p.107-113, 2012.

Zimmermann, A.; Silva, J.; Zawadzki, S. F.; Wypych, F. Synthetic zinc layered hydroxide salts intercalated with anionic azo dyes as fillers into high-density polyethylene composites: first insights. **Journal Polym. Res.**, v20, 2013.