



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Formados Pela Interação Entre Hidróxidos Duplos Lamelares e Siliconas Aniônicas”

Fabiano Silvério

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP

2009



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Formados Pela Interação Entre Hidróxidos Duplos Lamelares e Siliconas Aniônicas”

Fabiano Silvério

Prof. Dr. João Barros Valim

(Orientador)

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

Ficha Catalográfica

Silvério, Fabiano

Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Formados pela Interação entre Hidróxidos Duplos Lamelares e Siliconas Aniônicas. Ribeirão Preto, 2009.

131 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Valim, João Barros.

1. Materiais Híbridos. 2. Compósitos. 3. Hidróxidos Duplos Lamelares. 4. Siliconas Aniônicas.

"O homem de bem exige tudo de si próprio; o homem medíocre espera tudo dos outros"
(Confúcio)

"A vingança nunca é plena, mata a alma e a envenena"
(Ramón Valdés)

*Agradeço a Deus e a N. Sra. Aparecida, Mãe Santíssima,
pela Luz que me guia pelos caminhos da vida*

*Este trabalho foi realizado
com apoio financeiro da*



CAPES

*À minha mãe Sueli e meu pai Wagner por todo o amor, carinho, incentivo,
paciência, apoio e ajuda em todos os momentos de minha vida.*

*Aos meus avós, Antonieta, Altino, Virgílio e Jandira (in memoriam)
pelo carinho e confiança sempre depositados em mim.*

*À minha amada esposa e companheira Maíra, por todo
o amor, carinho, apoio, compreensão e por ser
essa pessoa tão especial em minha vida.*

*Aos meus sogros, Genoveva e Ubaldo, pela
amizade e consideração nestes anos de convivência*

A todos meus familiares e amigos.

*Ao Prof. Dr. João Barros Valim,
por estes quase 10 anos de trabalho.*

*Aos meus amigos e colaboradores Márcio, Zé Francisco,
Leonardo, Mariana, Ana Cláudia e Luiz Fernando
pela amizade e ajuda em muitos momentos.*

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da FFCLRP-USP, por ter me permitido executar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa concedida.

À pró-Reitoria de pós-graduação pelos auxílios concedidos.

Aos professores do Departamento de Química e do Departamento de Física e Matemática da FFCLRP-USP pela contribuição na minha formação acadêmica.

À Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli e ao Prof. Dr. Herenilton Paulino de Oliveira por terem participado da banca examinadora para qualificação, pelas discussões e sugestões sobre este trabalho.

Ao Prof. Dr. Grégoire Jean-François Demets, pela amizade e oportunidade em dois semestres de Estágio Docente - PAE.

Ao Prof. Dr. Jorge Eduardo Moreira da Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto (FMRP) pela atenção e ajuda com o ultra-criomicrotomo e o microscópio eletrônico de transmissão.

Ao amigo William Ferreira Alves da EMBRAPA, pelos ensaios mecânicos.

Aos funcionários do departamento: Rodrigo, Lourivaldo, Vitor, Valdir, Daniel (informática), Dias, Vera, Mércia, Dora, Djalma, Losane, Lâmia, Sônia, Maria, Isabel e André.

Às funcionárias da seção de pós-graduação: Denise, Fabiana, Inês e Sônia.

Às "tias" da limpeza que colaboraram para manter nosso ambiente limpo, embora estivessem quase sempre mal humoradas.

Aos amigos, colegas e (ex-) colaboradores do laboratório e do departamento: Zé Francisco (Velho!), Márcio (Príncipe das Lamelas), D. Leonardo (Cracker), Mariana, Ana Cláudia (Dona Simpática), Priscilla, Aline, Ana Paula, Celso, Marcelão, Davi, Jorge, Pilão, Lú, Kátia, Jairo, Elidia, Liliane e outros que deixaram o Departamento.

Aos meus amigos e parentes: Denílson, Munise, Janel, Sabrina, Samantha, Anderson (Sr!!!), Adriana (tia Dida), Bruna, Fernanda, Vanessa (Maninha), Lucas (Lupito), Osmar ("Inclusão Social"), Vivian (Gim), Xeu Valdir, D. Isolda, Rodrigo (Pancho), Fábio, Rodrigo, Julinha, Mateus (Bifão), Bela, Espeto, Cheech, Pava, Kincas, Vanessa, Pista, Milady, Nero, Boris (in memoriam), Migão, Kika e Guines.

A algumas celebridades inspiradoras em momentos de insanidade momentânea: Seu Rossi, Alborgetti (o Dal), Silvio Santos, Ten. Frank Drebin, Dr. Fausto, Luis Manoel, Seu Madruga, Seu Mundinho, Coringa ("o Palhaço, o Joker"), Jigsaw, Milton ("I want my stapler"), Samara ("seven days!") e outras figuras tão memoráveis quanto estas...

... E a todos que contribuíram de alguma forma em minha vida e neste trabalho.

A todos vocês,

MUITO OBRIGADO!

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	vi
Acrônimos & Abreviaturas.....	vii
Resumo.....	viii
Abstract	ix
Introdução	1
I.1 - Materiais Híbridos.....	3
I.2-Materiais Lamelares e Compostos de Intercalação.....	9
I.3-Compósitos e Nanocompósitos Contendo Espécies Lamelares	10
I.4 - Esfoliação de Compostos Lamelares	14
I.5 - Hidróxidos Duplos Lamelares.....	15
I.5.1-Características Gerais	18
I.5.2-Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	20
I.5.3 -Propriedades e Aplicações.....	24
I.6-Interação Hidróxidos Duplos Lamelares/Polímeros.....	26
I.7-Propriedades Mecânicas dos Materiais	28
I.8-Considerações Sobre as Espécies de Interesse: As Siliconas	28
Objetivos & Justificativas	31
Parte Experimental.....	35
III.1 - Materiais.....	Erro! Indicador não definido.
III.2 Metodologia Experimental.....	Erro! Indicador não definido.
III.2.1 Preparação da Matriz Lamelar	Erro! Indicador não definido.
III.2.2 Obtenção dos Materiais Híbridos	Erro! Indicador não definido.
III.3 - Métodos de Caracterização dos Materiais Erro! Indicador não definido.	
III.3.1 Difração de Raios X no Pó	Erro! Indicador não definido.
III.3.2 Análises Termogravimétrica e Térmica Diferencial Simultâneas .. Erro!	
Indicador não definido.	
III.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	Erro!
Indicador não definido.	
III.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão. Erro! Indicador não definido.	
III.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura..... Erro! Indicador não definido.	
III.3.6 Ensaios Mecânicos..... Erro! Indicador não definido.	
III.4 Forma de Análise dos Resultados..... Erro! Indicador não definido.	
Resultados & Discussão	38
IV.1 - Preparação e Caracterização da Matriz Inorgânica Lamelar	Erro!
Indicador não definido.	
IV.2 - Caracterização das Componentes Orgânicas - Siliconas . Erro! Indicador	
não definido.	
IV.3 - Materiais Híbridos Preparados..... Erro! Indicador não definido.	
IV.3.1 - Híbridos de PE-100 + Zn-Al-DSesf	Erro! Indicador não definido.
IV.3.2 - Filmes de Materiais Híbridos de PE-100 + Zn-Al-DSesf	Erro!
Indicador não definido.	
IV.3.3 - Híbridos de SA-1 + Zn-Al-DSesf	Erro! Indicador não definido.

IV.3.4 – Filmes de Materiais Híbridos de SA-1 + Zn-Al-DSesf **Erro! Indicador não definido.**

IV.3.5 – Filmes de Materiais Híbridos de CA-1 + Zn-Al-DSesf..... **Erro! Indicador não definido.**

Conclusões.....	48
Perspectivas.....	99
Referências.....	103
Apêndice A.....	116
Apêndice B.....	121
Apêndice C.....	129

Índice de Figuras

Figura 1.1: Vantagens e desvantagens dos materiais clássicos.	4
Figura 1.2: Representação esquemática de cadeias poliméricas: a) entrelaçadas; b) ligadas covalentemente.	8
Figura 1.3: Fórmula molecular de um tri-alcóxido genérico com um substituinte orgânico.	8
Figura 1.4: Esquema dos diferentes tipos de compósitos obtidos pela interação entre compostos lamelares e polímeros.	14
Figura 1.5: Representação esquemática do processo de esfoliação.	15
Figura 1.6: Representação esquemática da estrutura das argilas. a) catiônicas; b) aniônicas.	16
Figura 1.7: Representação esquemática dos politipos obtidos para os HDL.	18
Figura 1.8: Representação esquemática das siliconas aniônicas PE-100, SA-1, CA-1 e CA-2.	29
Figura 3.1: Ilustração de preparação dos filmes de Silicona-HDL pelo método "casting".	Erro! Indicador não definido.
Figura 3.2: Esquema do preparo das amostras dos filmes de Silicona-HDL para os testes de resistência à tração.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.1: Difractogramas de raios X no pó: a) Zn-Al-DS, b) Zn-Al-DSesf.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.2: Espectros na região do infravermelho dos materiais: a) Zn-Al-DS; b) Zn-Al-DSesf.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.3: Curvas de análise térmica obtidas para os materiais: a) Zn-Al-DS; b) Zn-Al-DSesf.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.4: Imagens de MEV obtidas com um aumento de 20.000x: a) Zn-Al-DS; b) Zn-Al-DSesf. ...	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.5: Imagem de MET obtida para o Zn-Al-DSesf (aumento de 80.000x).	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.6: Imagem fotográfica da família "Silsense" de siliconas comerciais.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.7: Curvas de ATG das siliconas em atmosfera de N ₂ e O ₂	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.8: Espectros na região do infravermelho das siliconas da família "Silsense".	Erro! Indicador não definido.

Figura 4.9: Imagens fotográficas dos materiais híbridos PE-100/Zn-Al-DSesf em dois tempos da preparação (inicial e final) e os respectivos blocos obtidos sobre lâminas de vidro. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.10: Difratoogramas de Raios X no pó dos híbridos PE-100/Zn-Al-DSesf preparados: a) Zn-Al-DSesf; b) 0%; c) 1%; d) 2,5%; e) 5%; f) 7,5%; g) 10%; h) 15%; i) 20%. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.11: Espectros na região do infravermelho dos materiais precursores e híbridos: a) Zn-Al-DSesf; b) PE100; c) 0%; d) 1%; e) 2,5%; f) 5%; g) 7,5%; h) 10%; i) 15%; j) 20%...... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.12: Curvas de ATG/ATD dos híbridos PE-100/Zn-Al-DSesf em atmosfera de ar sintético. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.13: Curvas de ATG/ATD dos híbridos PE-100/Zn-Al-DSesf em atmosfera de O₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.14: Curvas de ATG/ATD dos híbridos PE-100/Zn-Al-DSesf em atmosfera de N₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.15: Imagens de MEV dos compósitos PE-100/Zn-Al-DSesf preparados (Aumento de 5.000x). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.16: Imagem de MET obtida para o compósito preparado com 15% de Zn-Al-DSesf (aumento de 140.000x). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.17: Imagem fotográfica de um filme típico do compósito PE-100/Zn-Al-DSesf. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.18: Difratoogramas de Raios X no pó dos filmes dos compósitos PE-100/ Zn-Al-DSesf preparados: a) 1%; b) 2,5%; c) 5%; d) 7,5%; e) 10%; f) 15%. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.19: Espectro no infravermelho típico dos filmes dos compósitos PE-100/ Zn-Al-DSesf. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.20: Curvas de ATG/ATD dos filmes dos compósitos PE-100/Zn-Al-DSesf em atmosfera de O₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.21: Curvas de ATG/ATD dos filmes dos compósitos PE-100/Zn-Al-DSesf em atmosfera de N₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.22: Imagens de MEV dos filmes dos compósitos PE-100/Zn-Al-DSesf (Aumento de 5.000x). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.23: Curvas de Tensão vs. Deformação obtidas por tração, dos filmes dos compósitos PE-100/Zn-Al-DSesf..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.24: Imagens fotográficas dos materiais híbridos SA-1 /Zn-Al-DSesf em dois tempos da preparação (inicial e final) e os respectivos blocos obtidos sobre lâminas de vidro. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.25: Difratoogramas de Raios X no pó dos compósitos SA-1/ Zn-Al-DSesf preparados: a) Zn-Al-DSesf; b) SA-12; c) 0%; d) 1%; e) 2,5%; f) 5%; g) 7,5%; h) 10%; i) 15%... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.26: Espectros na região do infravermelho dos materiais precursores e híbridos: a) Zn-Al-DSesf; b) SA-1; c) 0%; d) 1%; e) 2,5%; f) 5%; g) 7,5%; h) 10%; i) 15%. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.27: Curvas de ATG/ATD dos híbridos SA-1/Zn-Al-DSesf em atmosfera de ar sintético... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.28: Curvas de ATG/ATD dos híbridos SA-1/Zn-Al-DSesf em atmosfera de O₂..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.29: Curvas de ATG/ATD dos híbridos SA-1/Zn-Al-DSesf em atmosfera de N₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.30: Imagens de MEV dos compósitos SA-1/Zn-Al-DSesf preparados (Aumento de 5.000 e 10.000x). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.31: Imagem fotográfica do filme do compósito SA-1/Zn-Al-DSesf..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.32: Difractogramas de Raios X no pó do filme do compósito SA-1/ Zn-Al-DSesf preparado: a) Zn-Al-DSesf; b) Compósito 7,5% (bloco); c) Compósito 7,5% (Filme)... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.33: Espectros na região do infravermelho dos compósitos SA-1/ Zn-Al-DSesf: a) Zn-Al-DSesf; b) SA-1; c) 7,5% (bloco); d) 7,5% (filme). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.34: Curvas de ATG/ATD do filme do compósito SA-1/Zn-Al-DSesf em atmosfera de O₂ e N₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.35: Imagens de MEV do filme do compósito SA-1/Zn-Al-DSesf.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.36: Imagem fotográfica dos filmes dos compósitos CA-1/Zn-Al-DSesf. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.37: Difractogramas de Raios X no pó dos filmes dos compósitos CA-1/ Zn-Al-DSesf preparados: a) Zn-Al-DSesf; b) Filme 7,5%; c) Filme 10%..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.38: Espectros na região do infravermelho do filme do compósito CA-1/Zn-Al-DSesf: a) Zn-Al-DSesf; b) SA-1; c) 10% (filme)..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.39: Curvas de ATG/ATD dos filmes dos compósitos CA-1/Zn-Al-DSesf em atmosfera de O₂ e N₂..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.40: Imagens de MEV dos filmes dos compósitos CA-1/Zn-Al-DSesf (Aumento de 5.000x). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.41: Imagem fotográfica dos filmes dos compósitos CA-2/Zn-Al-DSesf. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.42: Difractogramas de Raios X no pó dos filmes dos compósitos CA-2/ Zn-Al-DSesf preparados: a) Zn-Al-DSesf; b) Filme 7,5%; c) Filme 10%..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.43: Curvas de ATG/ATD dos filmes dos compósitos CA-2/Zn-Al-DSesf em atmosfera de O₂ e N₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 4.44: Imagens de MEV dos filmes dos compósitos CA-2/Zn-Al-DSesf (Aumento de 5.000x). **Erro! Indicador não definido.**

Índice de Tabelas

Tabela I.1: Combinações de cátions divalentes e trivalentes em HDL.	19
Tabela I.2: Informações sobre as siliconas aniônicas PE-100, SA-1, CA-1 e CA-2.....	30
Tabela IV.1: Faixas de temperatura, perda de massa e eventos ocorridos na decomposição térmica das siliconas aniônicas CA-1, CA-2, PE-100 e SA-1.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela IV.2: Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho observadas nos espectros na região do infravermelho das siliconas aniônicas CA-1, CA-2, PE-100 e SA-1.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela IV.3: Faixas de temperatura e perdas de massa dos eventos ocorridos na decomposição térmica dos materiais híbridos preparados com a silicona aniônica PE-100.	Erro! Indicador não definido.
Tabela IV.4: Faixas de temperatura, perda de massa dos eventos ocorridos na decomposição térmica dos filmes dos materiais híbridos preparados com a silicona aniônica PE-100.	Erro! Indicador não definido.
Tabela IV.5: Parâmetros de resistência avaliados nos ensaios de tração dos materiais híbridos preparados com a silicona aniônica PE-100.	Erro! Indicador não definido.
Tabela IV.6: Faixas de temperatura e perdas de massa dos eventos ocorridos na decomposição térmica dos materiais híbridos preparados com a silicona aniônica SA-1.....	Erro! Indicador não definido.

Tabela IV.7: Faixas de temperatura, perda de massa dos eventos ocorridos na decomposição térmica dos filmes dos materiais híbridos preparados com a sílica aniônica CA-1..... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela IV.8: Faixas de temperatura, perda de massa dos eventos ocorridos na decomposição térmica dos filmes dos materiais híbridos preparados com a sílica aniônica CA-2..... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela A.1: Lista de reagentes utilizados..... 119

Acrônimos & Abreviaturas

ATD - Análise térmica diferencial

ATG - Análise termogravimétrica

CA-1 - Designa a sílica aniônica comercial "Silsense CA-1"

CA-2 - Designa a sílica aniônica comercial "Silsense CA-2"

DRXP - Difração/difratograma de raios X no pó

DS - Ânions dodecilsulfato

DTG - Derivada termogravimétrica

EXAFS - do inglês "Extended X-ray Absorption Fine Structure"

HDL - Hidróxido(s) duplo(s) lamelar(es)

IV-TF - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, com transformada de Fourier

M(II) - Designa o cátion divalente

M(III) - Designa o cátion trivalente

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

ORMOSILS - Silicatos organicamente modificados

PE-100 - Designa a sílica aniônica comercial "Silsense PE-100"

PEG - Poli(etileno) glicol

PEO - Óxido de poli(etileno)

PET - Poli(etileno) tereftalato

RMN - Ressonância magnética nuclear

SA-1 - Designa a sílica aniônica comercial "Silsense SA-1"

SDS - Dodecilsulfato de sódio

TEOS - Tetraetilortosilicato

TH - Tratamento hidrotérmico

Zn-Al-DS - HDL - Designa HDL contendo Zn como cátion divalente, Al como cátion trivalente e DS como ânion intercalado

Zn-Al-DSesf - Designa o produto de esfoliação de um Zn-Al-DS - HDL

Resumo

(Silverio, F.) "**Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Formados pela Interação entre Hidróxidos Duplos Lamelares e Siliconas Aniônicas.**". 2009, 131p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

Palavras-Chave: *Materiais Híbridos, Compósitos, Hidróxidos, Duplos Lamelares, Siliconas Aniônicas.*

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos constituem uma classe especial compostos, obtidos pela combinação adequada entre duas ou mais fases (orgânica e inorgânica), que têm recebido muita atenção nos últimos anos. Quando combinados em escala molecular, os nanocompósitos formados promovem o sinergismo entre as propriedades destas fases podendo produzir materiais com características e propriedades únicas e inusitadas que não são encontradas nas partes individuais. As particularidades dos novos materiais podem resultar em aplicações como melhoria de propriedades mecânicas, da estabilidade térmica, permeabilidade de gases, retardadores de chama, polímeros eletrólitos, dentre outras.

As siliconas aniônicas são materiais poliméricos utilizados como agentes dispersantes, espumantes, emulsificantes e complexantes promovendo a compatibilidade entre a sílica e

outros polímeros, permitindo a formulação de géis estáveis e limpos com aplicações principalmente na indústria de cosméticos.

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são materiais cuja estrutura lamelar é constituída de camadas de um hidróxido duplo carregadas positivamente, com ânions hidratados no domínio interlamelar. A esfoliação de HDL é um processo que permite a separação em escala nanométrica das contrapartes inorgânica (do hidróxido duplo) do ânion interlamelar (que pode ser orgânico ou não).

O foco do presente trabalho é a preparação e a caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos através da utilização de siliconas aniônicas funcionalizadas com os grupos fosfato, sulfato, ftalato e succinato como matriz orgânica e as lamelas esfoliadas de um HDL do sistema Zn-Al como aditivo inorgânico.

Novos compósitos foram preparados, em blocos e na forma de filmes, a partir da interação entre as siliconas aniônicas e diferentes cargas do HDL esfoliado utilizado como aditivo. Os compósitos apresentaram modificações em suas características como aumento da estabilidade térmica, resistência mecânica e maleabilidade comparada às siliconas puras. Tais características podem ser aproveitadas para aplicações até então inexploradas por estes materiais.

Abstract

(Silverio, F.) "**Preparation and Characterization of Hybrid Composites formed by the Interaction of Layered Double Hydroxides and Anionic Silicones**". 2009, 131p. PhD Thesis – Postgraduate Program in Chemistry. Department of Chemistry, Faculty of Philosophy, Sciences and Letters of Ribeirão Preto, University of São Paulo.

Keywords: *Hybrid Materials, Composites, Layered Double Hydroxides, Anionic Silicon*

Hybrid composites are a class of materials obtained by the appropriate combination of two or more phases (organic and inorganic), which have nowadays received a lot of attention. When these composites are combined at the molecular scale, the resulting nanocomposites resulting promote the synergism among the properties of the lonely phases and can then produce materials with unique and unusual characteristics and properties not found in individual species. The particularities of the new materials can result in applications such as the improvement of mechanical properties, thermal stability, permeability of gases, flame retarder, polymeric electrolytes, etc.

Anionic silicones are polymeric materials used as dispersant, foaming, emulsifiant and complexant agents capable of promoting compatibility among the silicone and the other

polymers, thus allowing the formulation of stable and clean gels for applications mainly in the cosmetic industry.

Layered double hydroxides (LDH) are lamellar materials constituted of positively charged layers of a double hydroxide, with hydrated anions in the interlayer domain. The exfoliation of LDH is a process that allows to separate the inorganic sheets (of the double hydroxide) from the interlayer anion (which can be organic or not) at nanometric scale.

The present work focus on the preparation and the characterization of organic-inorganic hybrid materials by using anionic silicones functionalized with the phosphate, sulfate, ftalato and succinate groups (organic matrix) and the layer of the exfoliated LDH of the Zn-Al system as the inorganic additive.

New composites in block and films forms were prepared, starting from the interaction between the anionic silicones and different loads of LDH exfoliated as additive. The composites presented modifications in their characteristics such as the increase of thermal stability, mechanical resistance and malleability compared to pure silicones. Such characteristics can be used for applications in unexplored areas of these materials.

I

Introdução

1.1 – Materiais Híbridos

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que, normalmente, não são encontradas nos materiais convencionais. Neste cenário, os materiais híbridos surgem como uma alternativa para a obtenção de novos materiais com características multifuncionais e potencialidade para aplicações nas mais diversas áreas¹. Materiais híbridos são sistemas orgânico-inorgânicos ou biomineral que constituem uma classe especial de materiais multifuncionais. Materiais híbridos são também denominados compósitos. Os componentes formadores do compósito (que podem ser moléculas, oligômeros ou polímeros, agregados e até mesmo partículas) se combinam, geralmente por uma relação sinérgica, levando à formação de materiais com propriedades complementares e características únicas, diferenciadas daquelas dos materiais que o originaram^{2,6}. O desenvolvimento na área de materiais híbridos tem-se acelerado desde a década de 80, com destaque para a preparação de géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos⁷.

Os materiais híbridos são de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a flexibilidade dos compostos e polímeros orgânicos. Além de representarem uma alternativa criativa para a pesquisa de novos materiais, estes compósitos também permitem o desenvolvimento de aplicações industriais inovadoras, tais como: membranas inteligentes, dispositivos de separação e fotovoltaicos, células a combustíveis, fotocatalisadores, catalisadores, sensores, biosensores, dispositivos microeletrônicos inteligentes, microóptica, cosméticos, materiais para liberação controlada de moléculas ativas, compósitos que combinam cerâmicas e polímeros, entre outros².

Assim, os sistemas híbridos aparecem no cenário tecnológico com o objetivo de suprir limitações de materiais convencionais (orgânicos e inorgânicos em suas formas puras), constituindo uma nova classe de materiais que une as características de materiais clássicos, como ilustra a *Fig. 1.1*.

O interesse em se desenvolver materiais híbridos se deve às infinitas possibilidades de combinações de compostos, visto que cada material clássico possui vantagens e desvantagens. Por exemplo, muitos polímeros são rígidos e leves, mas são instáveis em temperaturas altas. Cerâmicas são estáveis a altas temperaturas, porém são frágeis. Metais são resistentes e bons condutores elétricos, mas são pesados e propensos à corrosão, enquanto que semicondutores e supercondutores inorgânicos são difíceis de fabricar. Assim, uma combinação adequada entre as fases constituintes de compósito é fundamental para

determinar as propriedades e aplicações do sistema. O maior desafio na síntese de combinações híbridas é manter ou acentuar as propriedades mais interessantes e diminuir ou eliminar as propriedades indesejadas de cada componente⁴.

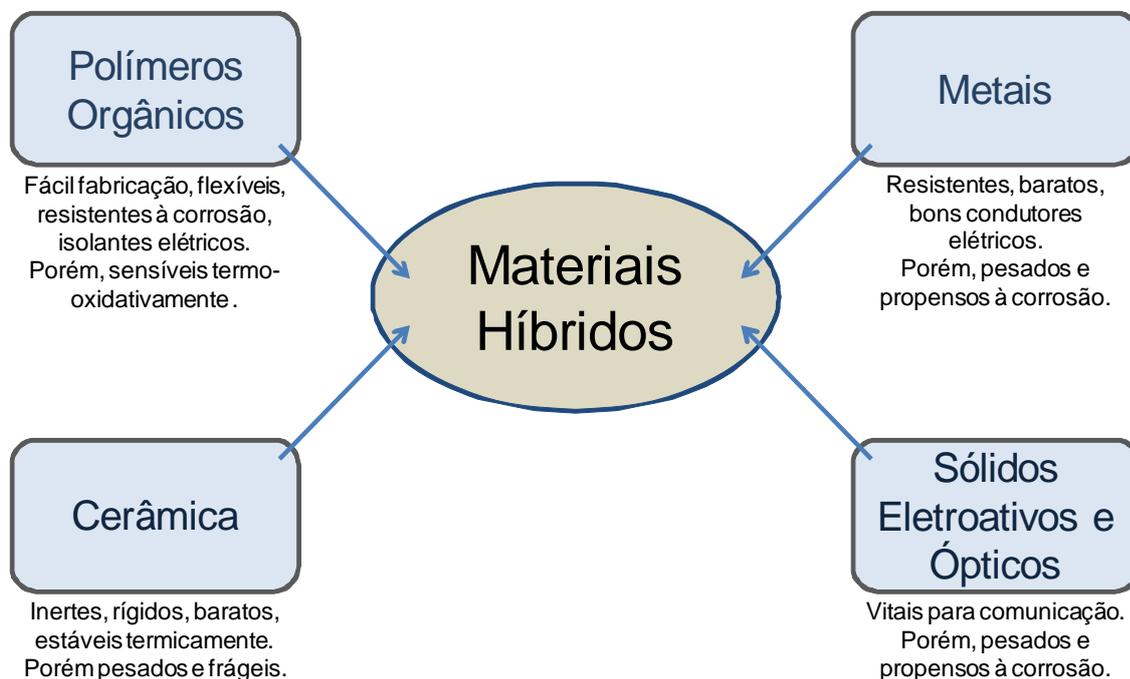


Figura 1.1: Vantagens e desvantagens dos materiais clássicos.

Entretanto, as propriedades de um material híbrido não são apenas um somatório das contribuições individuais de seus constituintes. Este sinergismo também depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e da morfologia dos correspondentes domínios.

Um nanocompósito pode ser definido como um compósito em que pelo menos uma das fases constituintes está presente em uma escala dimensional da ordem de nanômetros (10^{-9} m). Os nanocompósitos híbridos orgânico-inorgânicos são materiais bifásicos, macroscopicamente homogêneos, devido à mistura dos componentes ser em nível molecular. Desse modo, a interface orgânico-inorgânica exerce um papel preponderante, pois as propriedades do material são reflexo da natureza química dos blocos formadores e do grau de interpenetração entre as fases⁸.

O desenvolvimento de materiais nanocompósitos, isto é, compostos em que um sólido inorgânico interage com outras espécies (orgânicas, metalo-orgânicas, íons ou complexos) em nível molecular [Ref. 1,2 TF], tem aberto caminho para a preparação de novos materiais com características pré-determinadas [Ref 3,4 TF]. Para que ocorra a incorporação das entidades, estas devem estar homogeneamente distribuídas nos sólidos, conferindo ao novo material uma reatividade particular ou um comportamento físico, de forma a complementar ou

intensificar, por via sinérgica, as propriedades do substrato inorgânico. Assim, nos últimos anos, pesquisadores de diversas áreas do conhecimento científico têm difundido a idéia de que a construção controlada de estruturas, com aumento de complexidade não precisa necessariamente ser realizada a partir de átomos e moléculas como *building blocks*, podendo sim, ser baseada em entidades significativamente grandes⁹.

Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos originou-se da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora nessa época o termo "*híbrido orgânico-inorgânico*" ainda não fosse mencionado. Esse termo começou a ser utilizado nos últimos 20 anos com o desenvolvimento dos silicatos organicamente modificados, os ORMOSILS.

Pesquisadores da Toyota[®] foram os pioneiros a terem sucesso no desenvolvimento de materiais híbridos formados por sólidos inorgânicos lamelares e polímeros, para aplicações estruturais em veículos. O nanocompósito obtido pela combinação entre poliamida-6 (polímero) e montmorilonita delaminada (argila organofílica), utilizando o método de polimerização *in situ*, resultou numa patente e este material tem sido empregado até os dias de hoje¹⁰. Este compósito apresenta menor permeabilidade a gases e melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas, além de aumentar a resistência à tração em cerca de 55%^{11,12}. Os autores atribuíram estas melhorias aos efeitos ocorridos em escala nanométrica, devido às interações da matriz de poliamida-6 com a interface da argila. Verificaram também que as propriedades mecânicas do material poliamida-6/argila são melhores que as do polímero reforçado com 10% (em peso) de fibra de vidro ou fibra de carbono.

Vários pesquisadores na última década demonstraram que nanocompósitos semelhantes, contendo uma pequena quantidade de silicato inorgânico (cerca de 2% em volume), é capaz de duplicar o modo elástico e a força, sem afetar a resistência ao impacto do material^{6,11,13,14}. Grandes montadoras como a Chrysler, Ford, General Motors Corp., Volkswagen e Volvo, entre outras, utilizam e têm investido nesta área de pesquisa. A incorporação de nanopartículas de silicatos lamelares em matrizes poliméricas forma um tipo de labirinto dentro da estrutura, retardando fisicamente a passagem de gás¹⁵.

As propriedades de barreira contra gases e transmissão de vapor destes nanocompósitos permitem aplicações que interessam às indústrias alimentícias, para a fabricação de embalagens para comidas e bebidas ¹⁶. Outras aplicações de interesse destes materiais são no revestimento de tanques de estocagem em navios e linhas de combustíveis criogênicos em sistemas aeroespaciais. Em relação ao polímero não modificado, os nanocompósitos formados, além de retardarem a propagação do fogo, oferecem maior

estabilidade^{16,17}. Os híbridos formados apresentam uma vantagem crucial em relação aos chamados polímeros à prova de fogo: o baixo carregamento de sólido lamelar inorgânico (freqüentemente entre 2 e 5%) em contraste com até 60% de aditivos utilizados nos polímeros clássicos à prova de fogo. Isso se deve à formação de uma camada isolante superficial que, além de retardar a degradação do polímero, diminui seu poder calorífico¹⁵. A temperatura de decomposição destes nanocompósitos pode ser aumentada em até 100°C, possibilitando sua aplicação em ambientes com temperaturas mais altas, como por exemplo, em motores de automóveis. A combinação de sólidos lamelares (por exemplo, argila natural) com polímeros biodegradáveis tem aplicação ambiental, na forma de agentes reforçadores, denominados nanocompósitos "verdes". Esta é uma alternativa para a substituição de derivados de petróleo na produção de plásticos¹⁸.

A adição da argila torna o plástico menos permeável a líquidos e gases e mais resistente ao fogo, e sua transparência é mantida. A menor permeabilidade pode tornar as embalagens de PET, hoje utilizadas em garrafas de refrigerante, adequadas para o armazenamento de cerveja e vinho, por exemplo. A maior resistência ao fogo pode permitir a utilização do PET na produção de revestimentos para cabos e fios. Os métodos atuais de produção de plásticos resistentes ao fogo utilizam bromo, que retarda a combustão, porém, quando queimam produzem gases altamente tóxicos¹⁹. Quando polímeros com argilas incorporadas na sua estrutura são queimados, a argila forma uma camada carbonizada na região externa do plástico, evitando a propagação da chama para o interior do material²⁰.

Alguns trabalhos encontrados na literatura destacam a propriedade de condução iônica de nanocompósitos polímero-argila²¹, comparam a condutividade iônica de óxido de polietileno (PEO) dopado com sal de lítio (LiBF₄) e PEO-LiBF₄ com adição de montmorilonita. O nanocompósito contendo a argila apresentou maior condutividade iônica em temperatura ambiente: 10⁻⁶ S.cm⁻¹ (PEO-LiBF₄ + montmorilonita), contra 10⁻⁸ S.cm⁻¹ para o PEO-LiBF₄. Em temperaturas elevadas o PEO-LiBF₄ atinge valores mais altos de condutividade iônica. Entretanto, em temperaturas mais baixas (temperatura ambiente) a condutividade sofre uma queda drástica de 10⁻⁵ S.cm⁻¹ para valores da ordem de 10⁻⁸ S.cm⁻¹. A adição de argila no material impede a queda dos valores de condutividade iônica à medida que a temperatura diminui, viabilizando aplicações tecnológicas desse material.

Os termos "*compósitos*" e "*híbridos orgânico-inorgânicos*" têm sido inadvertidamente empregados na literatura como sinônimos. Compósitos são materiais constituídos por uma mistura de dois ou mais componentes ou fases distintas, usualmente combinadas em escala macroscópica, os quais devem estar presentes em proporções razoáveis (> 5%)²².

Devido à sua complexidade, os materiais híbridos podem ser classificados de várias maneiras, dependendo da composição química dos constituintes, da natureza das interações ou das ligações químicas envolvidas. A composição química é um dos parâmetros mais importantes, pois sua variação conduz a materiais híbridos com distintos comportamentos físico-químicos e propriedades diferentes. Dois tipos de materiais híbridos podem ser sintetizados: *i) sistemas orgânicos ou inorgânicos dopados* normalmente baseados em uma fase principal que contém uma segunda fase em quantidade relativamente baixa (geralmente menor que 1%); *ii) sistemas híbridos orgânico-inorgânicos* onde a fração de cada componente no sistema é da mesma ordem de magnitude (frequentemente sistemas em que um dos componentes está presente em níveis superiores a 10%).

Outro critério que tem sido bem aceito pela comunidade científica está relacionado ao tipo de interação ou a natureza da ligação química entre a parte orgânica e inorgânica. Seguindo esse critério, os diferentes híbridos orgânico-inorgânicos podem ser classificados em duas grandes classes²³⁻²⁵:

A Classe I: inclui sistemas híbridos onde um dos componentes (orgânico e inorgânico) que podem ser moléculas, oligômeros ou polímeros, é disperso na cadeia do outro componente (*Fig. 1.2a*). As interações entre a espécie orgânica e a inorgânica são fracas, sendo essencialmente interações de van der Waals, eletrostáticas ou ligações de hidrogênio. A Classe II é constituída pelos materiais híbridos onde as partes, inorgânica e orgânica, são quimicamente unidas por ligações covalentes ou iônicas (*Fig. 1.2b*). Entretanto, a fronteira que divide estas duas classes é bastante tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias.

Um exemplo de híbrido pertencente à classe I é a polimerização/intercalação *in situ* de precursores poliméricos. A intercalação de polímeros orgânicos condutores em matriz inorgânica lamelar em particular, tem sido foco de numerosos trabalhos²⁶⁻²⁹ pois a polimerização *in situ* de moléculas orgânicas no ambiente restrito das estruturas hospedeiras provoca um alto grau de organização das cadeias poliméricas, melhorando as propriedades mecânicas e condutoras destes materiais. Outros exemplos são as matrizes inorgânicas lamelares combinadas a complexos metálicos de porfirinas e ftalocianinas que vem sendo avaliadas como catalisadores em processos oxidativos. Neste caso a matriz inorgânica atua como a matriz protéica nos sistemas biológicos, gerando o arranjo adequado dos centros ativos, direcionando o substrato a esses centros conferindo propriedades como seletividade e especificidade³⁰⁻³¹.

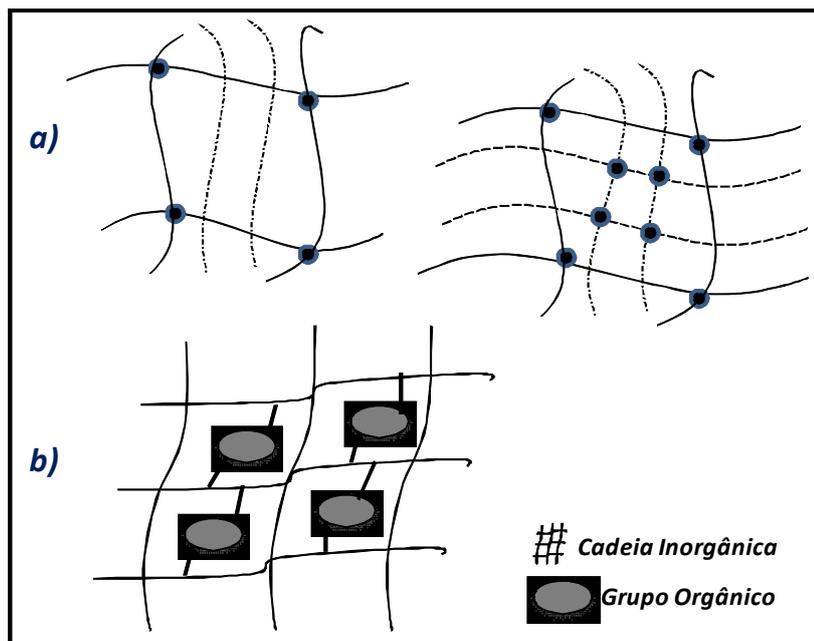
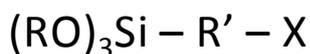


Figura 1.2: Representação esquemática de cadeias poliméricas: a) entrelaçadas; b) ligadas covalentemente.

Na obtenção de materiais híbridos da classe II, um alcóxido organicamente substituído, como o representado abaixo, é ligado covalentemente a uma molécula orgânica através do grupo X, produzindo um monômero híbrido que geralmente é bifuncional e serve como ponte entre duas moléculas do alcóxido (Fig. 1.3). O composto obtido pela ligação de duas moléculas do alcóxido com esta molécula orgânica é um precursor de sílica³².



R = grupo alquila R' = espaçador inerte (CH₂)_n X = função orgânica

Figura 1.3: Fórmula molecular de um tri-alcóxido genérico com um substituinte orgânico.

A distinção entre estas classes não é simples e eventualmente podem existir sistemas que apresentam características das duas classes simultaneamente. Um exemplo típico é o de materiais híbridos para aplicações ópticas feitos pelo encapsulamento de cromóforos orgânicos em uma matriz híbrida de classe II. Embora o cromóforo interaja com a matriz híbrida por forças de Van der Waals ou por ligações de hidrogênio, as fortes ligações químicas entre as partes, orgânica e inorgânica, que formam o material hospedeiro têm um impacto significativo nas propriedades do sistema, sendo o híbrido classificado como pertencente à classe II³³.

1.2–Materiais Lamelares e Compostos de Intercalação

Os materiais lamelares pertencem a uma classe particular de compostos nos quais os cristais são formados por empilhamentos de unidades bidimensionais, denominadas lamelas, que se unem umas às outras através de forças de interação fracas^{34,35}. Reações de intercalação ocorrem através da inserção topotática de uma espécie hóspede móvel (moléculas neutras, íons anidros ou solvatados) no espaçamento interlamelar acessível, em um sítio cristalográfico vacante, localizado entre as lamelas. Nestes compostos, as lamelas são formadas por ligações covalentes entre os elementos que a constituem e apresentam interações fracas entre si e as espécies intercaladas, que podem estar ou não solvatadas. Reações com solventes polares iônicos são relatadas para reposição de várias espécies solvatadas (cátions e ânions) localizados entre as lamelas. Neste caso, somente o solvente ou o íon solvatado pode ser substituído, dependendo das condições reacionais³⁵.

Os compostos lamelares têm sido muito estudados nos últimos anos devido à sua versatilidade para serem modificados mediante reações de intercalação e funcionalização. As lamelas que os constituem podem ser neutras ou carregadas eletricamente. Dentre as várias classes de compostos com estrutura lamelar, o mais simples é o grafite, de grande importância acadêmica, principalmente após a recente descoberta dos grafenos³⁶. Além do grafite, merecem destaque outras classes como os calcogenetos e haletos de metais de transição, fosfatos de zircônio e seus derivados, argilominerais, hidróxidos duplos lamelares, entre outros, cada uma possuindo características próprias, que as tornam aptas a serem utilizadas em aplicações específicas.

Na maioria das classes de sólidos lamelares, como os sulfetos, hidróxidos, óxidos, fosfatos de metais em estado de oxidação IV+, argilominerais, os hidróxidos duplos lamelares, a carga elétrica das lamelas se deve às substituições isomórficas de íons de cargas distintas na rede. O espaço interlamelar é ocupado por íons de carga oposta à das lamelas (íons de compensação) sendo normalmente solvatados por moléculas de água ou outras moléculas polares, assegurando a neutralidade eletrônica neste tipo de estrutura³⁷.

Os compostos lamelares de um modo geral possuem propriedades comuns, que os caracterizam como únicos, sob o ponto de vista da química de materiais. Suas lamelas possuem um tipo de interação química muito pequena, o que facilita a separação em unidades isoladas (monolamelas), na presença de agentes que as estabilizem³⁸. Existe ainda, a possibilidade da inserção de moléculas no espaçamento interlamelar, através do procedimento conhecido como intercalação, com o conseqüente aumento da distância entre duas lamelas consecutivas, de acordo com o tamanho da molécula inserida. De acordo com a

matriz que será submetida à reação, as espécies intercaladas podem variar entre átomos neutros, íons, moléculas inorgânicas e orgânicas,

O provável primeiro composto de intercalação preparado foi reportado no meio científico em 1841 por Schafhäult; tratando-se do resultado de suas observações da dissolução de grafite em ácido sulfúrico, intercalando prótons em sua estrutura. Entretanto, em sua época, Schafhäult não dispunha de conhecimento, nem possibilidade de comprovação por análises físicas e químicas, que moléculas poderiam estar intercaladas entre as lamelas adjacentes do grafite. Assim, tinha ele apenas uma suposição da formação de um composto de intercalação. Anos mais tarde, em 1926, houve o ressurgimento dos estudos sobre compostos de intercalação com K. Fredenhagen e G. Candebach, que descreveram a captura de vapor de potássio por grafite.

O primeiro artigo que relatou um composto de intercalação foi reportado em 1930 por Hoffmann e Frenzel, que sugeriam a inserção de uma molécula entre as lamelas de um material lamelar, efeito até então desconhecido³⁹. Depois de um longo período de interesse voltado apenas para algumas poucas matrizes lamelares, a partir da década de 1960, pesquisadores voltaram seu interesse para os materiais lamelares em geral. Foi verificado que era possível realizar variações sistemáticas nas propriedades dessas matrizes, através da intercalação de diferentes espécies, modificando as propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, de transporte iônico e eletrônico. Mais recentemente, sua utilização como reforço em polímeros na formação de nanocompósitos, tornou possível o desenvolvimento de materiais aplicáveis em meio industrial como: baterias de alta capacidade, dispositivos eletrônicos semicondutores, catalisadores dos mais diversos tipos, dispositivos sensores com alta especificidade e a modificação de propriedades mecânicas de materiais poliméricos, entre outras⁴⁰.

A intercalação geralmente é um processo reversível, portanto, com exceção da expansão associada ao tamanho do hóspede intercalado, as características básicas da estrutura da matriz e da molécula hospedeira são mantidas. Entretanto, as moléculas intercaladas na matriz causam perturbações no meio químico, geométrico e eletrônico da matriz, provocando variações substanciais que podem refletir nas características físico-químicas, mecânicas, reológicas, térmicas, elétricas, ópticas, magnéticas, entre outras⁴¹.

1.3-Compósitos e Nanocompósitos Contendo Espécies Lamelares

As argilas encontram-se entre os compostos mais abundantes na superfície da Terra e vêm sendo utilizadas pelo homem há muito tempo. Civilizações primitivas da Europa e Ásia

as empregavam na produção de ornamentos e utensílios cerâmicos. São materiais muito versáteis e atualmente, milhões de toneladas são produzidas tendo aplicação em áreas diferenciadas como: a produção de materiais cerâmicos, refratários, materiais de construção, aditivos na produção de papel, borrachas e plásticos, molduras para fundição, aglomerados de areias de moldagem para fundição, carga mineral em têxteis, tintas e fertilizantes, diluente para pesticidas, produtos farmacêuticos, entre outros. Além disso, podem ser utilizadas como adsorventes, catalisadores ou suporte para catalisadores, trocadores de íons, agentes descolorantes, etc., de acordo com suas propriedades específicas⁴²⁻⁴⁵.

A partir da descrição dos nanocompósitos poliméricos envolvendo argilominerais⁴⁶ no final da década de 80, centenas de publicações têm sido reportadas a respeito, sendo na maioria dos casos relacionadas à argilominerais da classe das esmectitas. Nos últimos anos, nanocompósitos baseados na inserção em matrizes poliméricas de nanoentidades, na forma de argilominerais, tem recebido muita atenção pelo seu potencial para gerar materiais com propriedades maximizadas, e de baixo custo, se comparado a outros nanocompósitos, como por exemplo, os derivados de nanotubos de carbono. Além disso, durante o processamento dos nanocompósitos, ocorre a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais.

Nas últimas duas décadas, a combinação entre cerâmicas e polímeros tem sido utilizada na obtenção de compósitos e nanocompósitos de alto desempenho. O objetivo é fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas, que estão fundamentalmente relacionadas à estrutura básica destes materiais (ligações químicas primárias e arranjo atômico). Desse modo, a associação entre os altos módulos de elasticidade e a resistência mecânica das fibras ou lamelas cerâmicas como tenacidade, baixa densidade e facilidade de processamento de vários polímeros propiciam a fabricação de materiais com propriedades especiais que vem sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotivas e aeroespaciais. Os polímeros reforçados pela inserção de argilominerais em sua estrutura possuem propriedades singulares, obtendo elevado grau de dureza e resistência sem que os faça perder suas propriedades elásticas características. Os nanocompósitos, derivados de materiais lamelares em polímeros, podem ser classificados em três diferentes tipos:

i) *Nanocompósitos derivados de argilominerais intercalados*: as cadeias de polímeros são inseridas, por meio de interações de van der Waals, nas lacunas da estrutura do argilomineral, mantendo seu arranjo tridimensional, formando aglomerados cristalinos, que ficam dispersos na matriz polimérica;

ii) Nanocompósitos derivados de argilominerais floculados: são materiais intercalados com arranjos menores, que consiste no empilhamento das lamelas ligadas através de cadeias dos polímeros intercalados;

iii) Nanocompósitos derivados de argilominerais esfoliados ou delaminados: consiste na separação das lamelas em unidades individuais distribuídas ao acaso dentro da matriz polimérica.

Para um melhor êxito nos resultados finais se faz necessária a obtenção de materiais que combinem as propriedades físicas, químicas e estruturais das matrizes inorgânicas com as propriedades do material orgânico formador da matriz polimérica. As propriedades mecânicas do polímero poderão ser potencializadas com a dispersão de um argilomineral na matriz polimérica. Entretanto as estruturas químicas de um polímero e de um argilomineral são distintas, o que a princípio impede que ocorra esta compatibilidade. Para minimizar estas diferenças costuma-se intercalar entre as lamelas do argilomineral um composto que tenha estrutura semelhante àquela do polímero. Além de favorecer a compatibilização química entre as fases, ocorre uma melhoria ainda maior nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos finais⁴⁷.

A maioria dos nanocompósitos sintetizados e estudados atualmente é resultado da união de compostos lamelares e polímeros orgânicos. As matrizes inorgânicas lamelares quando unidas às matrizes poliméricas formam um ambiente químico bastante favorável para a melhoria das propriedades mecânicas do polímero. O ambiente estericamente restrito dos compostos lamelares favorece um melhor ordenamento das moléculas do polímero e, conseqüentemente, a maximização de determinadas propriedades, principalmente na área de polímeros condutores. A presença de camadas condutoras entre as partes isolantes da matriz lamelar propicia compostos com condução elétrica, podendo torná-los úteis para o uso em baterias recarregáveis. A partir da união de argilominerais com cristais líquidos é possível formar nanocompósitos com propriedades de espalhamento de luz que podem ser controlados por campo elétrico ou temperatura.

Várias estratégias têm sido utilizadas para a obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos a partir de sólidos lamelares e polímeros. As principais são⁶:

✓ Esfoliação-adsorção: alguns compostos lamelares possuem forças de interação fracas entre as lamelas e por isso podem ser facilmente esfoliados em solventes adequados. Um polímero, solúvel no mesmo solvente, pode ser adsorvido sobre as lamelas esfoliadas e estas se juntam novamente quando o solvente é

evaporado, e assim o polímero intercalado formando uma estrutura multilamelar ordenada⁴⁸.

- ✓ Polimerização intercalativa in situ: ocorre pelo afastamento das lamelas de um composto lamelar, dentro de uma solução que contém o monômero. A polimerização se dá na região interlamelar por ação de calor ou radiação, por um iniciador orgânico ou por um catalisador fixo¹¹.
- ✓ Intercalação do polímero fundido: quando as superfícies lamelares são suficientemente compatíveis com o polímero, a mistura do composto lamelar com a matriz polimérica fundida proporciona a penetração do polímero no espaço interlamelar, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado, sem a necessidade de um solvente⁴⁹.
- ✓ Síntese em molde ou "template": neste método, utilizado apenas para polímeros solúveis em água, o composto lamelar é formado *in situ* em uma solução aquosa contendo o polímero de interesse. Devido às forças de automontagem, o polímero auxilia a nucleação e o crescimento das lamelas inorgânicas, retendo o polímero entre as mesmas à medida que estas crescem⁵⁰.

O tipo de compósito obtido pela associação de um composto lamelar a um polímero está diretamente relacionado à natureza dos componentes e do método de preparação utilizados. Quando o polímero está adsorvido nas lamelas são obtidas duas fases e o material resultante apresenta propriedades de um *microcompósito*. Quando o polímero é intercalado entre as lamelas inorgânicas, tem-se um nanocompósito formado por cadeias poliméricas e lamelas inorgânicas alternadas, denominado *nanocompósito intercalado*. Se o híbrido resultante não apresenta mais ordenação ao longo do eixo de empilhamento das lamelas, ou ainda, quando o espaçamento entre as lamelas inorgânicas é maior que 8 nm, denomina-se *nanocompósito esfoliado*. A [Fig. 1.4](#) mostra um esquema destes diferentes compósitos possíveis.

Além dessas estruturas bem definidas acima, eventualmente pode-se observar a ocorrência de uma forma estrutural intermediária, com características de intercalação e esfoliação. Para esta situação particular, observa-se um alargamento dos picos de difração de raios X do nanocompósito.

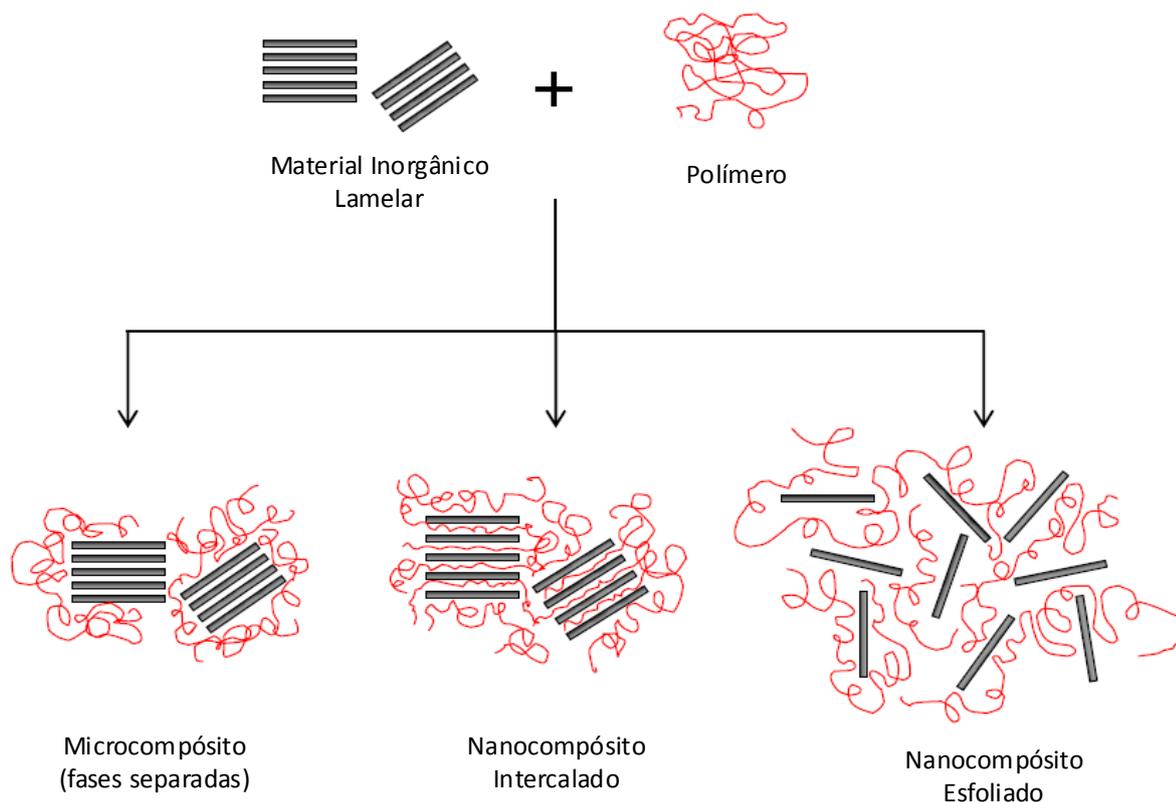


Figura 1.4: Esquema dos diferentes tipos de compósitos obtidos pela interação entre compostos lamelares e polímeros.

1.4 – Esfoliação de Compostos Lamelares

Na busca por novos compostos de intercalação (em particular aqueles envolvendo espécies volumosas), por materiais com alta área superficial para catálise e pela produção de filmes e compósitos orgânico-inorgânicos, tem-se empregado a dispersão de partículas esfoliadas durante a síntese. A esfoliação consiste no aumento gradativo da distância entre lamelas adjacentes de um cristal até uma situação limite em que as folhas se separam formando uma dispersão coloidal (Fig. 1.5). Esta dispersão coloidal é definida como uma mistura heterogênea de pelo menos duas fases distintas, com a matéria de uma das fases finamente dividida (fase dispersa), misturada com a fase contínua (o meio de dispersão). Nesta mistura, pelo menos um dos componentes possui dimensão no intervalo de 1 a 1000 nm.

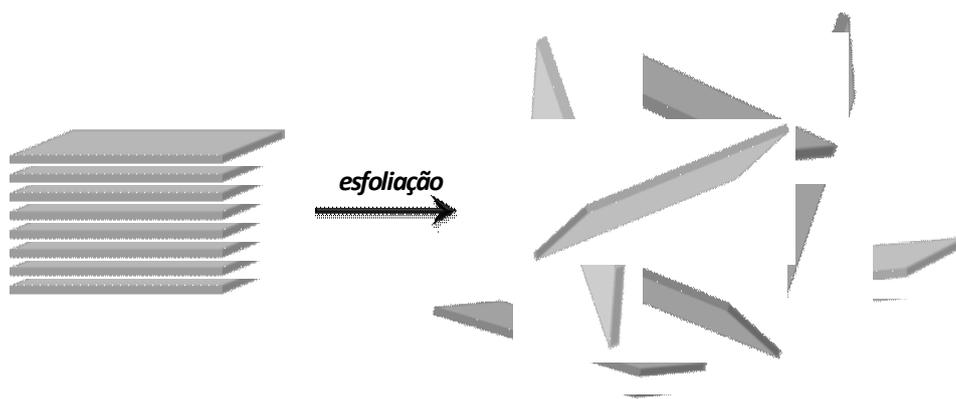


Figura 1.5: Representação esquemática do processo de esfoliação.

Os métodos utilizados para a esfoliação de compostos lamelares são basicamente três: *i)* esfoliação química; *ii)* pré-intercalação ou modificação da superfície lamelar e *iii)* processos mecânicos⁵¹. A escolha do método a ser empregado está relacionada com a densidade de carga da matriz lamelar, isto é, a quantidade de carga elétrica por unidade de área.

Para compostos lamelares com baixa densidade de carga, utiliza-se a esfoliação química. A escolha do solvente pode ser determinante para o processo de esfoliação. Em alguns casos a esfoliação ocorre espontaneamente, como é o caso de argilas esmectitas (por exemplo, a montmorilonita, facilmente esfoliada em água)⁵². Em compostos lamelares com alta densidade de carga, a pré-intercalação ou modificação da superfície lamelar é utilizada para promover a esfoliação. A intercalação de agentes expansores como aminas ou espécies contendo grupos hidrofílicos diminui as interações eletrostáticas entre as lamelas facilitando a entrada do solvente favorecendo a separação das folhas. Os processos mecânicos consistem na diminuição do tamanho das partículas através do uso de ultra-som de alta intensidade. Esse método foi utilizado para a esfoliação dos compostos lamelares PbNb_2S_5 e SmNb_2S_5 , usando etanol e iso-propanol como solventes para a estabilização da dispersão coloidal⁵³. É um método mais indicado para compostos neutros.

1.5 – Hidróxidos Duplos Lamelares

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos com lamelas positivamente carregadas, intercalados com ânions hidratados, que têm recebido bastante atenção da comunidade científica nos últimos anos sendo que algumas publicações compilam suas principais propriedades e usos³⁴⁻³⁶. Estes compostos são derivados estruturais da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cuja estrutura é formada por lamelas onde os íons Mg^{2+} são coordenados octaédricamente por íons hidroxila, com os octaedros compartilhando arestas para formar camadas planares, que interagem entre si por ligações de hidrogênio. A substituição

isomórfica de cátions Mg^{2+} por M^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura da brucita, resulta em uma carga residual positiva nas camadas, que para ser neutralizada, necessita de ânions interlamelares, que juntamente com moléculas de água ajudam no empilhamento das camadas, resultando na estrutura do HDL. Os HDL apresentam a seguinte fórmula genérica: $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^+ A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O$, onde M^{3+} e M^{2+} representam metais nos sítios octaédricos das lamelas coordenados por hidroxilas e A^{m-} representa um ânion hidratado com carga m , alojado no espaço interlamelar.

Os hidróxidos Duplos Lamelares são também chamados de *argilas aniônicas*, por contraposição das cargas de suas camadas com as das *argilas catiônicas*, que por sua vez são filossilicatos com camadas carregadas negativamente, que são neutralizadas pela intercalação de cátions hidratados⁵⁴. Mas, diferentemente das argilas catiônicas, que são preferencialmente obtidas a partir de minerais naturais, os HDL são mais raros na natureza, sendo o mineral mais comum a hidrotalcita, que é constituída principalmente de um hidróxido duplo lamelar de magnésio e alumínio intercalado com anions carbonato e moléculas de água^{43,45,55}. Porém a síntese dos HDL geralmente é bastante simples e economicamente viável em escala laboratorial ou industrial.

A Fig. 1.6 contrasta as estruturas das argilas catiônicas e aniônicas.

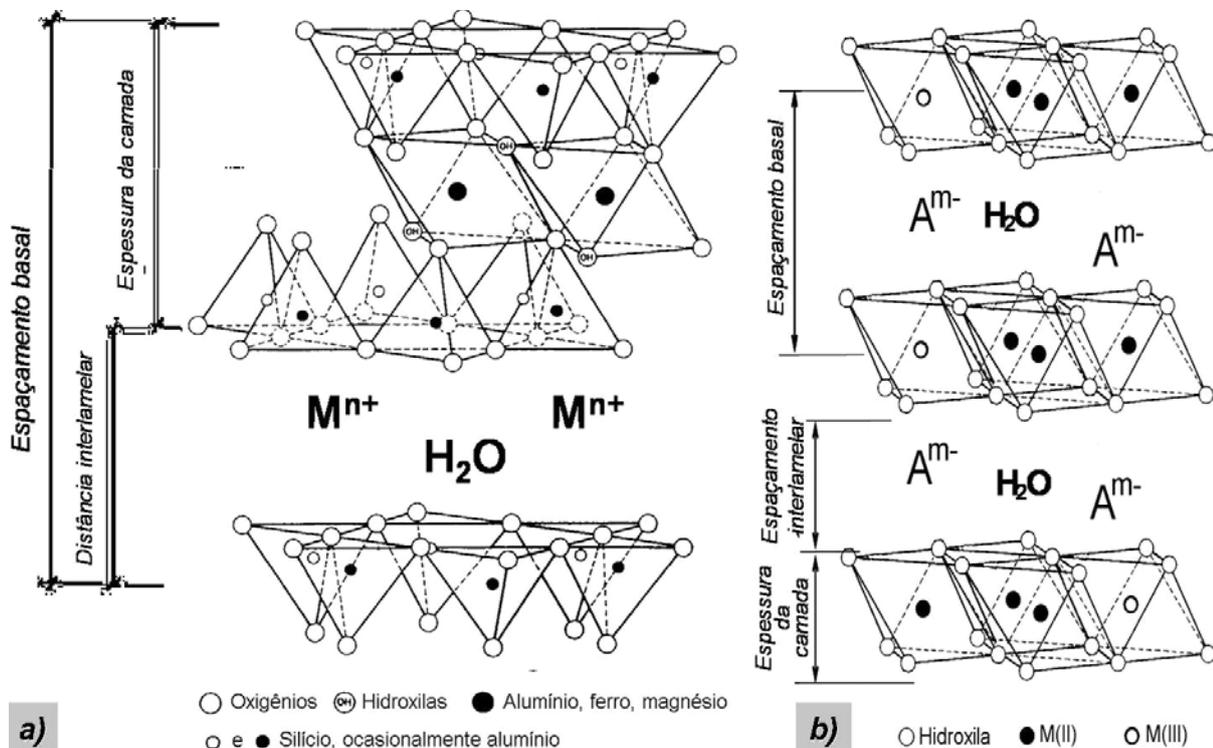


Figura 1.6: Representação esquemática da estrutura das argilas. a) catiônicas; b) aniônicas.

Minerais pertencentes à família das argilas aniônicas têm sido reportados por mineralogistas desde o início do séc. XX. Os principais relatos datam de 1926 (Kurnakov e Chernykh); 1930 (Aminoff e Broomè); 1933 (Read e Dixon); 1941 (Frondel). Entretanto, o primeiro relato da existência destes minerais é de 1842, com a descoberta na Suécia de um mineral branco que podia ser facilmente triturado, resultando em um pó semelhante ao talco. Esse relato foi considerado a descoberta das argilas aniônicas e o mineral foi denominado hidrotalcita. Concomitante a essa descoberta, outro hidróxi-carbonato misto de Mg(II) e Fe(III) foi encontrado, recebendo o nome de piroaurita (por sua semelhança ao ouro, quando aquecido), mais tarde reconhecido como sendo iso-estrutural à hidrotalcita^{44,56,57}.

As primeiras sínteses de HDL são atribuídas a Feitknecht, que a partir de 1942 sintetizou uma série de compostos com estrutura do tipo da hidrotalcita. Devido à natureza não estequiométrica destes materiais e à dificuldade de se encontrar cristais suficientemente grandes para análises em monocristal, um longo tempo se passou entre a descoberta da hidrotalcita e a publicação de sua estrutura real. A caracterização estrutural das argilas aniônicas seguiu um caminho paralelo a estudos realizados com hidróxidos mistos que anos mais tarde, no final da década de 60, foram reconhecidos como compostos do tipo da hidrotalcita.

A aplicação deste tipo de material como catalisador é reportada desde 1924, com o trabalho de Zelinski e Kommarewky, que investigavam um material preparado pela coprecipitação de Ni(II) e Al(III) como hidróxido, apresentando uma excelente atividade catalítica em reações de hidrogenação após ser aquecido. Em 1970, um material preparado por um método similar foi patenteado como catalisador. Esta patente se configurou como a primeira menção a um composto do tipo da hidrotalcita como catalisador⁴⁴. Na mesma época, duas empresas independentes, a Bayer AG e a Kyowa Chemical Industry Co., iniciaram a produção de hidrotalcita para ser empregado como antiácido estomacal. A Bayer AG conseguiu uma patente desse material com o nome comercial Talcid®, que é comercializado até hoje. Atualmente, várias indústrias produzem compostos do tipo da hidrotalcita (se referindo a eles por este termo) para as mais diversas aplicações como antiácidos, catalisadores, suporte para catalisadores e estabilizantes de polímeros.

Atualmente, a busca por materiais multifuncionais tem impulsionado as pesquisas sobre HDL, pois as propriedades destes compostos são combinadas com as propriedades dos ânions intercalados, gerando novas e inusitadas propriedades – o sinergismo de fases. Como exemplo, temos o estudo de eletrodos modificados, síntese e caracterização de polímeros condutores e liberação sustentada de fármacos⁵⁸⁻⁶⁶.

1.5.1–Características Gerais

A célula unitária dos HDL é hexagonal, com exceção do HDL com proporção de cátions $M(II)/M(III) = 1$, no qual a célula unitária é ortorrômbica. A análise por difração de raios-X no pó resulta em difratogramas com padrões característicos, apresentando reflexões (00ℓ) relacionadas com o empilhamento das camadas, reflexões $(hk0)$ associadas à organização da estrutura no interior das lamelas e reflexões $(0k\ell)$ relacionadas com a ordenação de uma lamela em relação à outra. Conforme a ordenação do empilhamento no sistema hexagonal são possíveis três polítipos: 3R, com distância interlamelar igual a $c/3$, encontrados na maioria dos HDL naturais ou sintéticos; 2H, com distância interlamelar igual a $c/2$, mais raro e associado à formação em altas temperaturas e pressões^{37,44} e 1H, com distância interlamelar igual a c , bastante raro e associado à HDL altamente hidratados, normalmente intercalados com ânion sulfato ($d \approx 11 \text{ \AA}$). A Fig. 1.7 ilustra a diferença entre os polítipos mencionados^{44,67,68}.

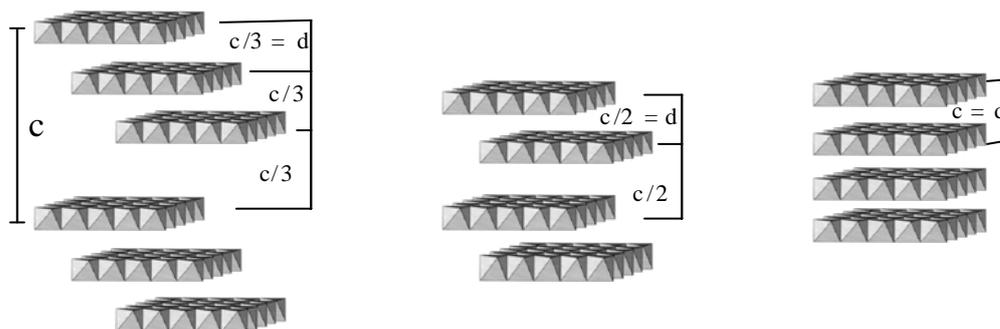


Figura 1.7: Representação esquemática dos polítipos obtidos para os HDL.

O espaçamento basal para um HDL com simetria 3R é igual à espessura da camada mais o tamanho do ânion interlamelar. Essa espessura da camada varia com a composição química, numa faixa de 4,5 a 4,8 \AA . O espaçamento interlamelar atribuído ao comprimento do ânion depende da dimensão absoluta e da orientação dos ânions entre as camadas, ou seja, qual eixo do ânion está em posição perpendicular à lamela. Quando a simetria é do tipo 1H ou 2H o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar é menor que o espaçamento basal obtido; Feitknecht⁶⁹ atribui este fato à presença de moléculas de água entre o ânion e a lamela.

Os cátions metálicos formadores da estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e uma faixa de raio iônico entre 0,50 e 0,74 \AA . Em alguns casos, os cátions podem apresentar coordenação tetraédrica, entretanto, a estabilização das camadas é menor^{70,72}. A Tab. 1.1 apresenta combinações de cátions utilizados na obtenção de HDL⁷³.

Tabela I.1: Combinações de cátions divalentes e trivalentes em HDL.

Cátion	Trivalente														
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Sb	Y	In	Zr*
Mg	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Ni	✓	✓	✓	✓	✓	✓				✓					
Zn	✓		✓												
Cu	✓		✓												
Co	✓	✓	✓	✓					✓	✓					
Mn	✓		✓		✓			✓							
Fe	✓	✓													
Ca	✓														
Li**	✓														
Cd	✓														

(* tetravalente; ** monovalente)

O termo "hidróxido duplo lamelar" sugere que apenas dois cátions diferentes podem fazer parte das lamelas destes materiais. Entretanto, a síntese de sistemas multicomponentes tem sido realizada com êxito, utilizando com misturas de cátions divalentes e trivalentes. Sistemas como $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Mg}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Al}^{\text{III}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ e outros têm sido descritos, sendo aplicados em catálise^{44,74,75}. Em alguns casos restritos, observa-se ainda a formação de HDL contendo combinações de cátions mono ou tetravalentes.

A razão entre os cátions di e trivalentes nos HDL pode variar em um intervalo de 1 a 6, correspondendo a uma faixa de $0,14 \leq x \leq 0,5$ no parâmetro x da fórmula geral (onde $x = \text{M(II)}^{\text{I}} / (\text{M(II)} + \text{M(III)})$)⁴³. Esta razão determina a densidade de carga da lamela do HDL, e influência diretamente nas características do material, como organização estrutural e capacidade de troca iônica. Quanto menor o valor desta razão, maior a densidade de carga na lamela e, conseqüentemente, uma maior quantidade de ânions é intercalada, já que para cada cátion trivalente tem-se uma quantidade equivalente de ânions intercalados (em termos de cargas). Um aumento desta razão implica na redução da densidade de carga e, portanto na quantidade relativa de ânions. Neste caso, os ânions podem estar suficientemente espaçados para que poros sejam formados entre eles, disponibilizando assim a área interna dos HDL. Vaccari afirma que somente é possível obter HDL puros com uma razão entre os cátions de $0,2 \leq x \leq 0,34$. No entanto, compostos com diferentes estruturas têm sido observados para razões de cátions fora deste intervalo⁴⁴. Quando o valor de x aumenta, ocorre um aumento no número de octaedros de Al vizinhos, conduzindo à formação de Al(OH)_3 . Do mesmo modo, baixos valores de x aumentam a densidade de Mg nos octaedros das lamelas do HDL, atuando como um núcleo para a formação de Mg(OH)_2 .

Estudos empregando difração de raios-X em monocristal⁶⁷, 1H RMN^{76,77} e EXAFS⁷⁸ revelam a natureza altamente desordenada do domínio interlamelar. Os ânions e as

moléculas de água na região interlamelar são dispostos ao acaso e são livres para se mover pela quebra e formação de ligações de hidrogênio⁴⁴. Com base neste comportamento, muitos autores consideram o domínio interlamelar dos HDL como um estado quase líquido^{56:67:78}.

A natureza dos ânions capazes de compensar a carga residual positiva das lamelas dos HDL é quase ilimitada. Entretanto, quando o ânion de interesse não é carbonato é preciso evitar a contaminação da solução aquosa pelo CO₂ atmosférico durante a síntese, para se obter materiais puros e cristalinos⁴⁴. Na preparação de HDL um fator de extrema importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar que o ânion a ser intercalado apresenta. Quanto maior essa capacidade, mais facilmente o HDL se formará.

A estrutura dos HDL é altamente influenciada pela natureza (tamanho, carga, geometria) e a distribuição (orientação em relação às lamelas) dos ânions intercalados, determinando o espaçamento interlamelar^{56:79}.

Os HDL não apresentam propriedades de expansão interlamelar para intercalar moléculas neutras e grandes quantidades de água, devido à forte interação eletrostática entre as lamelas e os ânions interlamelares⁴³. A inserção de moléculas polares é possível, quando as lamelas são separadas por ânions volumosos intercalados, como o composto Zn₂Cr(OH)₆(C₁₂H₂₅SO₄).12H₂O, com espaçamento basal de 26,15 Å, que expande este espaçamento para 44,9 Å em presença de C₁₆H₃₃OH⁶⁸. No caso de tensoativos aniônicos, a orientação do ânion ocorre de forma que a cabeça polar fique próxima da lamela e a calda apolar fique voltada para o interior do domínio interlamelar gerando uma região hidrofóbica na inter-camada⁷⁹. Existe ainda na literatura uma revisão que trata da presença de sais neutros como MgSO₄, NiSO₄ e Na₂SO₄, em argilas aniônicas naturais⁴³.

1.5.2-Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Desde o primeiro trabalho⁸⁰ publicado em 1942, vários métodos foram desenvolvidos e vêm sendo empregados na síntese de HDL em escala laboratorial ou industrial. A escolha do método de síntese se dá em função da composição requerida e assim, podem ser classificados em duas categorias:

i) *métodos diretos*: sal-base, sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, síntese eletroquímica, método sol-gel^{37:44:56:81};

ii) *métodos indiretos*: troca iônica em solução, troca iônica em meio ácido, troca iônica por regeneração de material calcinado e troca aniônica em fase dupla^{56:82:85}.

1.5.2.1 – Métodos de Síntese Direta

O método do Sal-Base ou Co-precipitação é o mais utilizado na síntese de HDL. Consiste na precipitação simultânea do hidróxido de dois ou mais cátions metálicos di e trivalentes, podendo ser empregado de duas maneiras diferentes: co-precipitação a pH variável (crescente ou decrescente) e co-precipitação a pH constante^{37:44:56:86}.

A co-precipitação a pH crescente é menos utilizada e consiste na titulação de uma solução alcalina (NaOH e/ou Na₂CO₃) contendo o ânion a ser intercalado sobre uma solução de sais dos cátions. Sua desvantagem é a dificuldade em se obter HDL puros⁴⁴. Na co-precipitação a pH decrescente uma solução contendo os sais dos cátions é adicionada sobre outra contendo base e o ânion a ser intercalado. É um método simples que apresenta ótimos resultados, principalmente na síntese de HDL contendo ânions simples como carbonato. A co-precipitação a pH constante é o método de síntese direta mais utilizado para preparar HDL, quando se necessita um bom controle das condições de síntese. Consiste na adição de uma solução contendo sais dos cátions sobre uma solução contendo o ânion a ser intercalado, onde o pH é mantido constante pela adição de uma solução de NaOH ou KOH. Este método permite a otimização das condições de síntese para se obter materiais cristalinos e puros^{44:56:79}. O controle, durante a síntese, de variáveis como: concentração, velocidade de adição, grau de agitação, o pH final da suspensão obtida (pH variável) ou durante a adição (pH constante) e a temperatura são fundamentais para se obter um material mais bem ordenado.

O tratamento hidrotérmico (TH) é freqüentemente empregado para melhorar a organização estrutural do precipitado. Consiste em tratar o sólido resultante da precipitação, em um reator, onde é mantido sobre temperatura e pressão controladas^{44:87}. Este tratamento pode ser feito após a retirada de precursores que não reagiram e outros possíveis contaminantes e em seguida suspendê-lo novamente, em água deionizada (ou em uma solução concentrada do ânion de interesse). Na maioria dos casos, observa-se um grande aumento da organização estrutural do HDL, desde que a temperatura de decomposição do material não seja atingida.

O método do Sal-Óxido^{56:88} consiste na reação entre uma suspensão formada pelo óxido do metal divalente que é titulada com uma solução de um sal formado pelo ânion que se deseja intercalar e o cátion trivalente, mantendo-se o pH levemente ácido (5-6) propiciando a hidrólise lenta do óxido do cátion bivalente. Apresenta excelentes resultados, porém algumas limitações o tornam restrito a poucas combinações de cátions e ânions, sendo

impossível a síntese de HDL contendo carbonato, hidroxila ou carboxilatos intercalados por este método.

Na ***Síntese Hidrotérmica*** os cátions di e trivalentes na forma de seus óxidos, são suspensos em água e sobre esta suspensão é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada é o ânion que se pretende intercalar. Esta reação é realizada sempre a altas pressões e temperaturas. Apesar de ser um método eficiente, é pouco utilizado, pois existem métodos mais simples com resultados semelhantes. Sua principal vantagem é evitar a presença de sais⁵⁵⁻⁸⁹

Na ***Hidrólise Induzida***⁹⁰, a síntese é realizada com uma solução do cátion que precipita em pH mais baixo (normalmente M(III)) e elevando-se o pH até um valor pouco abaixo (0,2 unidades) do pH em que o outro cátion precipitaria formando o hidróxido. Então, uma solução contendo o M(II) é adicionada. A hidrólise com incorporação do cátion M(II)¹ à estrutura do hidróxido ocorre lentamente, provocando uma redução no pH, que é corrigido pela adição de NaOH ou KOH até ficar constante. As principais desvantagens são: baixa organização estrutural dos materiais obtidos, longo tempo de síntese e a presença de impurezas.

No método de ***Síntese Eletroquímica***, um eletrodo de níquel metálico (ou platina) é colocado em uma solução contendo nitrato de níquel e o nitrato do metal trivalente. O nitrato é reduzido formando hidroxila e precipitando o hidróxido duplo lamelar na superfície deste eletrodo. Os HDL assim obtidos não são de boa qualidade, principalmente quanto à organização estrutural, porém existe a possibilidade de aplicação posterior do eletrodo formado⁹¹⁻⁹².

No método ***Sol-Gel*** ocorre a reação de uma solução alcoólica de etóxido de magnésio dissolvida em HCl com uma solução contendo tri-sec-butóxido de alumínio. A mistura é aquecida em refluxo e agitada até formação do gel. Os materiais preparados por este método têm tamanho de poro controlado e elevada área superficial específica, sendo o único método além da co-precipitação, utilizado industrialmente para síntese de HDL, pois tem a vantagem de produzir materiais mais puros⁷⁶⁻⁹³.

1.5.2.2 – Métodos de Síntese Indireta

A estrutura dos HDL, baseada no empilhamento de camadas positivamente carregadas intercaladas com ânions hidratados por atração eletrostática, torna favorável a difusão dos ânions. Esta característica tem sido amplamente utilizada na síntese de HDL, pela substituição do ânion interlamelar de um precursor previamente preparado. Os métodos

indiretos são particularmente úteis na intercalação de ânions que apresentam tendência a formar sais insolúveis ou complexar com os cátions di ou trivalente, ou ainda quando o ânion a ser intercalado não é estável na faixa de pH ideal para a preparação do HDL^{37:56:84}.

O método de *Troca Aniônica em Solução* se utiliza de um HDL precursor (intercalado com ânions cloreto ou nitrato) que é suspenso em uma solução concentrada ($\geq 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) do ânion a ser trocado. Esta troca se baseia na mobilidade do ânion interlamelar, através da competição entre o ânion a ser intercalado e o ânion do precursor. O ânion substituinte deve ser melhor estabilizante do domínio interlamelar e estar em maior proporção que o ânion do material precursor, deslocando o equilíbrio em favor da troca. A principal desvantagem é a baixa eficiência de troca e a existência de impurezas resultantes do ânion precursor⁸⁹.

O método de *Troca Aniônica em Meio Ácido* se baseia no deslocamento de equilíbrio provocado pela reação do ânion interlamelar com ácido. Para isto é necessário suspender o HDL precursor e adicionar sobre esta suspensão uma solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar. O pH da solução do ácido deve ser suficientemente baixo para protonar o ânion e substituí-lo, mas não para destruir a estrutura das lamelas e o precursor deve ter ânions suscetíveis a ataque ácido (carbonato ou carboxilato). Este método é muito eficiente, entretanto o ataque ácido pode provocar destruição parcial das lamelas⁹⁴.

A *Troca Aniônica por Regeneração de um Precursor Calcinado* requer a preparação de um HDL dos sistemas Mg-Al-HDL ou Zn-Al-HDL intercalado com ânions carbonato (ou outro ânion termicamente instável). Este precursor deve ser submetido a um tratamento térmico (calcinação) a uma temperatura adequada (determinada por análise termogravimétrica), de forma a produzir um óxi-hidróxido. Outros ânions também poderiam ser empregados como o Cl^- e o NO_3^- , entretanto o uso do CO_3^{2-} é justificado pelo fato deste se decompor em temperaturas mais baixas e o gás resultante da decomposição não ser oxidante, como o gás Cl_2 ou gás NO_2 . Este processo ocorre devido à propriedade chamada “efeito memória” que HDL destes sistemas apresentam⁹⁵. O oxi-hidróxido duplo obtido é colocado em contato com uma solução do ânion a ser intercalado. A hidrólise deste óxido ocorre com regeneração da estrutura do HDL e intercalação do ânion. Este processo é acompanhado por um aumento no pH, podendo se elevar além de 12, que em muitos casos deve ser corrigido, para evitar a competição entre as hidroxilas e o ânion de interesse. Outro fator importante para que a troca seja realizada com sucesso é evitar o contato do material calcinado com o CO_2 do ar, o que levaria a regeneração da estrutura com a intercalação de carbonato³⁷

Finalmente, o método da *Troca Aniônica por Substituição em Fase Dupla*⁸⁵, consiste na preparação de um HDL precursor intercalado com um tensoativo sulfatado ou sulfonado⁸⁷, onde a troca do ânion intercalado pelo ânion de interesse ocorre através da adição de uma solução de um tensoativo catiônico em uma suspensão contendo: o HDL precursor, o ânion de interesse e uma fase orgânica. Assim, ocorre a formação de um sal entre os tensoativos, insolúvel em água e altamente solúvel na fase orgânica, deslocando os ânions do domínio interlamelar, tornando a substituição rápida e eficiente. Os HDL assim obtidos apresentam alta organização estrutural e pureza de fase^{83:85}.

1.5.3 - Propriedades e Aplicações

Devido à grande variedade de combinações de cátions e ânions possíveis, os HDL apresentam notáveis propriedades estruturais, químicas e físicas que conferem a estes materiais e seus produtos de decomposição térmica, uma gama de aplicações bastante extensa em áreas diversificadas.

A hidrotalcita e os HDL similares sintéticos são os mais estudados quanto a sua *estabilidade térmica*^{96:97}. As etapas e a seqüência de decomposição térmica podem variar conforme a razão entre os cátions⁹⁸, mas de um modo geral, obedece à seqüência: i) a perda de água adsorvida; ii) a perda da água de hidratação; iii) a decomposição de parte dos grupos hidroxilas (desidroxilação) e decomposição do ânion interlamelar; iv) a decomposição dos grupos hidroxilas residuais. Em muitos casos estas faixas se sobrepõem, tornando impossível uma distinção clara entre as mesmas^{37:99}.

Os óxi-hidróxidos obtidos por calcinação apresentam superfície básica, sendo excelentes catalisadores heterogêneos, principalmente os de Mg-Al que podem substituir compostos alcalinos no desenvolvimento de catalisadores sólidos, pois não afetam o meio ambiente e são facilmente reciclados. Os HDL também são empregados como suporte para catalisadores, podendo suportá-lo de duas formas: i) adsorvido na superfície do HDL ou ii) intercalado entre suas lamelas^{99:101}.

Os HDL também são aplicados como estabilizadores para polímeros como polietileno, polipropileno e poli-(cloreto de vinila), trazendo como benefícios maior resistência térmica, maior resistência a chama e maior estabilidade frente à radiação ultravioleta. Podem agir como retardantes de chama por dois modos de ação: i) pela diluição do polímero, reduzindo a quantidade total de material que pode entrar em combustão, e ii) pela liberação de uma grande quantidade de gases não combustíveis (CO₂ e H₂O) quando aquecido, reduzindo a concentração de O₂ na superfície do material em combustão^{44:102}.

A condutividade elétrica dos HDL está ligada à mobilidade dos ânions interlamelares. Um estudo revela que a condutividade de alguns ânions em HDL de [Zn-Cr-A], onde A é F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , ou OH^- , está relacionada com a relação carga/raio dos ânions e também com a sua geometria⁸⁴. Os HDL têm sido empregados na preparação de eletrodos modificados, apresentando muitas vantagens sobre eletrodos comerciais, como: maior estabilidade química e mecânica, melhor capacidade de transferência de carga, tornando a reação eletroquímica mais facilmente reversível e superfície de recobrimento do eletrodo bastante homogênea. A intercalação de ânions eletroativos em HDL tem possibilitado estudos eletroquímicos comparativos entre o ânion intercalado na matriz do HDL (eletrodo modificado) e o ânion livre. Também tem sido investigada a influência do tipo e da proporção dos cátions metálicos M(II) e M(III) neste tipo de material⁶¹⁻¹⁰³.

As propriedades texturais são influenciadas pelas variáveis do processo de síntese como: temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico, velocidade de adição e concentração das soluções utilizadas na precipitação. Estas variáveis afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas obtidas, dificultando uma generalização. A porosidade e a área superficial dos HDL são de grande importância para sua aplicabilidade como adsorventes e catalisadores. Na literatura encontram-se valores de área superficial na faixa de 50 a 100 m²g⁻¹ para estes materiais⁴⁴⁻⁵⁶, sendo que o domínio interlamelar não está disponível devido a sua alta densidade de carga, estabilizada pela presença de ânions e moléculas de água. Quando ânions orgânicos são intercalados, estes valores tendem a diminuir pela possibilidade de adsorção destes ânions na superfície, preenchendo os poros de menor diâmetro⁷⁹⁻¹⁰⁴. Os poros são superficiais, não interconectados e situados nas faixas de microporos ($\phi < 20 \text{ \AA}$) e mesoporos ($20 < \phi < 500 \text{ \AA}$)³⁷⁻¹⁰⁵⁻¹⁰⁶. Em HDL puros, obtêm-se poros com diâmetros entre 75 e 300 Å. Quando calcinados a 500°C, os poros entre 20 e 40 Å aumentam em número, resultando em um considerável aumento na área superficial¹⁰⁵.

A morfologia, avaliada por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão mostra partículas achatadas, como escamas, podendo exibir partículas muito pequenas, em formato de esferas, em casos onde o material é pouco ordenado¹⁰⁴⁻¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

O tamanho de partículas dos HDL é comentado na literatura, encontrando-se apenas medidas obtidas através da largura à meia altura dos picos obtidos no difratograma de raios X no pó. Esta técnica não considera a agregação entre os cristalitos, de modo que é calculado um valor médio e não uma distribuição do tamanho das partículas. Os valores assim reportados variam entre 134 e 1653 Å, para um Mg-Al-CO₃-HDL (Mg/Al = 3), com tratamento hidrotérmico variando entre 40 e 200°C⁴⁴.

A capacidade de troca aniônica dos HDL é uma propriedade dependente da razão entre os cátions metálicos M(II) e M(III) e da massa molecular dos cátions e ânions envolvidos. Entretanto, a troca nunca é 100% efetiva, devido a fatores como a capacidade dos ânions envolvidos em estabilizar a estrutura lamelar, quando a reação de troca iônica é realizada através do simples contato por um tempo determinado (> 24 horas)¹¹⁰⁻¹¹¹.

O termo "efeito memória" descreve a propriedade de regeneração da estrutura lamelar, característica apenas em HDL dos sistemas Mg-Al e Zn-Al intercalados com ânions que se decompõem termicamente. Quando calcinados à temperatura adequada, determinada por análise termogravimétrica, estes materiais formam oxi-hidróxidos mistos. Estes ao serem colocados em uma solução aquosa contendo ânions, os removem da solução, formando um novo HDL intercalado com os mesmos¹¹². A regeneração estrutural pode ocorrer pelo contato com água do óxido misto formado, após a calcinação, produzindo um HDL intercalado com grupos hidroxilas proveniente da hidrólise. A regeneração também pode ocorrer pela simples exposição da suspensão aquosa do HDL calcinado ao CO₂ atmosférico, com a intercalação de ânions carbonato⁴³.

As aplicações na área farmacêutica, mais especificamente dos MgAlCO₃-HDL, concentram-se nos agentes atuantes no suco gástrico (antiácidos). Estudos realizados *in vitro* e *in vivo* confirmam a eficácia do HDL como antiácido, atuando na inibição da ação do HCl e da pepsina no suco gástrico¹¹³⁻¹¹⁴. Outra aplicação na área medicinal é como veículo para a administração de drogas. A droga pode ser apenas misturada fisicamente ou intercalada (se for um ânion) no HDL. Em ambos os casos, o HDL atua como veículo e também como antiácido, minimizando efeitos colaterais como irritação da mucosa estomacal. Se droga estiver intercalada, tem-se ainda a vantagem da liberação gradual da mesma⁶²⁻⁶³⁻¹¹⁵.

1.6-Interação Hidróxidos Duplos Lamelares/Polímeros

Particularmente, a síntese de nanocompósitos, a partir de HDL/polímeros, pode ser realizada empregando-se diferentes estratégias, sendo que as principais são⁸⁰⁻⁹⁰:

- a) Intercalação de moléculas do monômero entre as lamelas do HDL, por métodos diretos ou indiretos, com subsequente polimerização *in situ*.
- b) Intercalação de moléculas de polímeros. Polímeros de baixo peso molecular normalmente são intercalados diretamente entre as lamelas dos HDL; polímeros de alto peso molecular são geralmente intercalados por métodos indiretos.
- c) Intercalação via esfoliação do HDL. Um sistema coloidal é formado entre o HDL e um solvente apropriado para a esfoliação de suas lamelas. O re-empilhamento das

lamelas deve ser feito na presença de uma solução contendo o monômero ou o polímero de interesse, que levará à intercalação destes pela reconstrução da estrutura lamelar. No caso dos monômeros, é necessária uma subsequente polimerização *in situ* para a obtenção do HDL/polímero.

A esfoliação das camadas inorgânicas do HDL é uma estratégia normalmente utilizada quando o polímero apresenta um alto peso molecular, o que atrapalha sua difusão entre as lamelas do HDL. Como possuem alta densidade de carga, os HDL não apresentam uma tendência natural para se esfoliar. A delaminação desses materiais só é possível com a diminuição da interação eletrostática entre as camadas. Para isto, o HDL deve ser preparado contendo ânions espaçadores intercalado, como dodecilsulfato, dodecilbenzenosulfonato, etc. A esfoliação é então alcançada colocando-se o HDL organicamente modificado em uma solução contendo um solvente polar orgânico como n-butanol¹¹⁶. Para um melhor resultado, o HDL após a preparação, deve ser mantido em suspensão, ao invés de seco. Finalmente, o polímero é adicionado na solução contendo o material esfoliado, ocorre a formação de um precipitado intercalado e/ou esfoliado. Em alguns casos, a formação do nanocompósito ocorre somente com a evaporação do solvente. O'Leary et al. Sintetizaram novos nanocompósitos a partir da delaminação de um Mg₂Al-HDL, intercalado com dodecilsulfato e subsequente polimerização de monômeros acrilato¹¹⁷. Os monômeros dispersos na suspensão contendo o HDL foram polimerizados, e o componente inorgânico permaneceu na forma esfoliada após a polimerização.

Além das estratégias descritas acima, a imobilização de polímeros entre as folhas inorgânicas do HDL também pode ser obtida por método de regeneração da estrutura lamelar, utilizando o "efeito memória" apresentado por alguns HDL¹¹⁸⁻¹²⁰ ([Seção 1.6.3](#)). Normalmente, os nanocompósitos HDL/polímeros produzidos por este método não apresentam boa organização, sendo mais apropriado para a incorporação de moléculas pequenas. Esse método foi empregado para a intercalação de silicatos em HDL¹²¹. Neste caso, a mexinerita (um HDL de Mg_xAl-OH, com x = 2, 3, 4) foi utilizada como precursora para a incorporação do silicato. A mexinerita foi previamente calcinada a 500°C sob atmosfera de ar, sendo em seguida, colocada em contato com uma solução de tetraetilortosilicato, Si(OC₂H₅)₄ (TEOS). Esse procedimento originou materiais mais cristalinos do que os materiais formados por métodos de troca aniônica ou co-precipitação direta, utilizando metasilicato e Zn₂M-HDL (M = Al, Cr)

Outra rota adicional para a preparação de HDL/polímero consiste em utilizar o método do solvente auxiliar. Os solventes representam um papel importante nos processos

de intumescimento (afastamento das lamelas) dos materiais lamelares. Wypich et al., utilizando este método, sintetizaram nanocompósitos com a intercalação simultânea de ânions dodecilsulfato e poli(óxido de etileno) em MgAl-HDL^{44,122}. Os materiais foram preparados a partir de um MgAl-HDL precursor intercalado com ânions dodecilsulfato. Na suspensão formada, foi adicionada uma solução contendo o poli(óxido de etileno). Em seguida, foi adicionado nitrato de potássio para flocular o nanocompósito. O HDL organicamente modificado apenas com o ânion dodecilsulfato, apresentou um espaçamento interlamelar de 26,2 Å, enquanto que o nanocompósito formado com a adição de poli(óxido de etileno) apresentou um espaçamento interlamelar de 35,9 Å, consistente com a intercalação simultânea dos ânions dodecilsulfato e poli(óxido de etileno) nos HDL.

1.7-Propriedades Mecânicas dos Materiais

As propriedades mecânicas englobam as respostas dos materiais às influências mecânicas externas e são manifestadas pela capacidade de se deformar reversível e irreversivelmente, e resistirem à fratura. Geralmente, essas características dos materiais são avaliadas por meio de ensaios que indicam a relação tensão/deformação. Entretanto, estes ensaios são insuficientes para descrever os materiais poliméricos, também a nível molecular. Desse modo, as características dos polímeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contraposto pelo rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas relaxações dependem da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, bem como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

1.8-Considerações Sobre as Espécies de Interesse: As Siliconas

Siliconas derivadas de dimeticonas são amplamente pesquisadas e utilizadas em vários setores da indústria e principalmente em cosmética. Suas propriedades e aplicações para cuidados pessoais são bem conhecidas: elas promovem condicionamento, emoliência, resistência à água e lubricidade. Seu alto peso molecular resulta em um potencial de irritação muito baixo, tornando-as excelentes ingredientes para produtos de higiene e cuidados pessoais.

Siliconas tradicionais podem ser difíceis de formular e tendem a não espumar; isso limita sua aplicação em muitos produtos de higiene e cosmética. Modificações nas suas

propriedades intrínsecas através da introdução de vários grupos orgânicos permitem variar o tipo e o grau de substituição orgânica, o caráter iônico, o peso molecular e a solubilidade em água. Isto possibilita a criação de derivados de silicona, que diferem quanto ao efeito na pele, condicionando perfis de força e solubilidade.

Quando estes materiais reagem com anidridos, ácido polifosfórico ou ácido sulfâmico apresentam propriedades complexantes e de condicionamento. As siliconas aniônicas resultantes são fáceis de formular e apresentam benefícios multifuncionais, contribuindo como dispersantes, espumantes e emulsificantes, fornecendo um condicionamento inerente, o que beneficia uma extensa gama de produtos para cuidados pessoais. Quando usado como agentes complexantes junto com condicionadores catiônicos (como combinações quaternárias e poli-quaternárias) as siliconas aniônicas promovem a compatibilidade deste composto com polímeros, permitindo a formulação de géis estáveis e limpos.

Vários destes compostos estão disponíveis comercialmente (*Fig. 1.8*) e podem ser utilizados para formar novos tipos de nanocompósitos a partir da interação entre HDL e siliconas aniônicas.

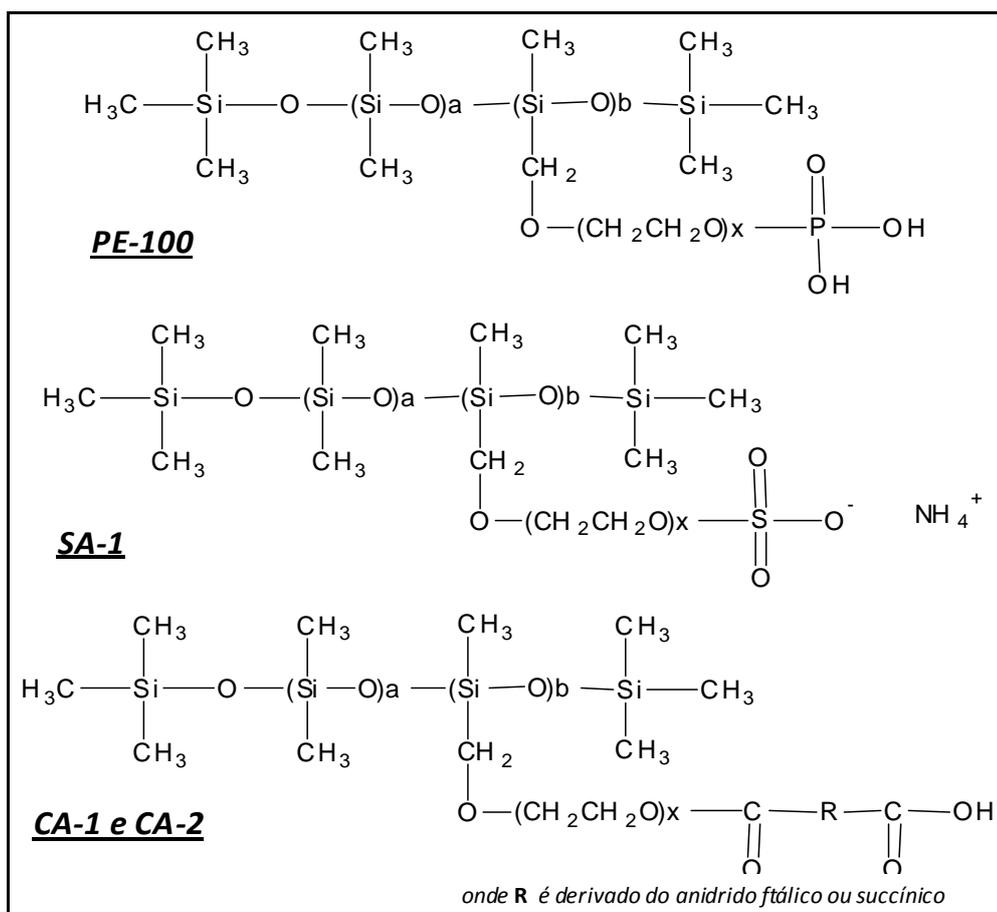


Figura 1.8: Representação esquemática das siliconas aniônicas PE-100, SA-1, CA-1 e CA-2.

Os produtos obtidos podem conter as siliconas adsorvidas na superfície, organizados no domínio interlamelar, ou ainda, conter o HDL envolvido pela cadeia do polímero. Levando em conta as características das siliconas, como a dimensão do ânion, acredita-se que o caminho para a obtenção dos nanocompósitos através da esfoliação seja o mais indicado.

O Silsense® PE-100 é uma silicona hidrossolúvel utilizada em formulações de sistemas claros, sem a necessidade de um elaborado sistema de estabilização ou emulsificação. Esta propriedade importante o torna um valioso aditivo para extensivo uso em diversos produtos de cuidados para pele e cabelos, provendo o enriquecimento da formulação e permitindo ao consumidor final alcançar benefícios perceptíveis. Existem ainda outras três siliconas aniônicas, derivadas de dimeticonas, disponíveis comercialmente com aplicações na indústria de higiene, cosmética e cuidados pessoais. A *Tab. I.2* ilustra algumas informações sobre cada uma destas siliconas.

Tabela I.2: Informações sobre as siliconas aniônicas PE-100, SA-1, CA-1 e CA-2.

Silicona	Nome Comercial	Designação	Solúvel*	pH**
1	Silsense PE-100	Dimeticona PEG-8 Fosfato	sim	2 - 4
2	Silsense SA-1	Dimeticona PEG-7 Sulfato	sim	6,7 – 7,5
3	Silsense CA-1	Dimeticona PEG-7 Ftalato	sim	2 - 3
	Silsense CA-2	Dimeticona PEG-7 Succinato	sim	3 - 4

* em H₂O

** 1% em H₂O

A proposta de preparar materiais híbridos a partir da interação entre estas siliconas aniônicas e HDL, pode resultar em novos compostos com propriedades inusitadas, diferenciadas das propriedades tradicionais dos compostos individuais. Os novos materiais devem oferecer novas características, como, por exemplo, melhorias em propriedades mecânicas e térmicas, podendo torná-los aplicáveis em diversos setores da indústria de materiais ainda não explorados.

II

Objetivos & Justificativas

Os fatores que motivaram a escolha deste tema estão relacionados às particularidades de cada espécie isolada. Como já foi dito anteriormente, recentemente, muitas novas linhas de pesquisa tem sido abertas envolvendo argilas de um modo geral, especialmente na área de nanocompósitos. A versatilidade dos HDL e sua extensa gama de aplicações e combinações possíveis, associada a propriedades térmicas e mecânicas destes materiais é sempre um novo desafio a ser explorado. Por outro lado, as siliconas têm multiplicado seu leque de aplicações para caminhos não imagináveis até pouco tempo. Siliconas aniônicas, embora ainda não sejam muito conhecidas fora do ramo da cosmética, quando combinadas na forma de híbridos podem produzir materiais com características muito interessantes.

Este trabalho tem como foco principal a preparação e a caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, utilizando siliconas aniônicas de aplicação comercial como matriz orgânica e um HDL esfoliado como aditivo inorgânico. A partir de interação em nível molecular entre estas espécies, preparar filmes dos materiais obtidos com a finalidade de avaliar possíveis aplicações futuras.

Mais especificamente, os objetivos deste estudo consistiram em:

- i) Preparar, pelo método de síntese direta, um hidróxido duplo lamelar (precursor) do sistema Zn-Al intercalado com ânions dodecilsulfato e aperfeiçoar um método de esfoliação para a obtenção das lamelas livres;
- ii) Preparar materiais híbridos formados a partir da interação do HDL previamente esfoliado com siliconas aniônicas (poli-Dimeticonas funcionalizadas com os ânions fosfato, ftalato, succinato e sulfato);
- iii) Preparar filmes finos dos materiais híbridos produzidos pela combinação entre HDL esfoliado e as siliconas;
- iv) Caracterizar os materiais obtidos quanto à organização estrutural, estabilidade térmica e mecânica (ensaios de deformação) e morfologia, utilizando um conjunto de técnicas de análise;
- v) Comparar as propriedades características dos materiais híbridos obtidos em função da carga adicionada entre si e também com as dos precursores isolados;
- vi) Comparar as propriedades características dos filmes preparados com os materiais híbridos entre si e com seus precursores isolados;

III

Parte Experimental

IV

Resultados & Discussão

V

Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que a preparação de compósitos e nanocompósitos entre as siliconas aniônicas da família "Silsense" e lamelas inorgânicas esfoliadas de hidróxidos duplos lamelares do sistema Zn-Al-DS é um campo do conhecimento científico que vale a pena ser investido.

Os resultados mostraram que a obtenção de materiais híbridos é possível, os procedimentos necessários para estas preparações são simples e baratos e os materiais obtidos são bastante promissores, especialmente para a silicona aniônica PE-100. A modificação da estrutura da silicona provocada pela adição da fase inorgânica em diferentes porcentagens mostra a evolução gradual de um sistema inicialmente líquido e pouco viscoso, para um sistema mais sólido, com propriedades completamente distintas daquelas observadas nos materiais precursores isolados. As imagens fotográficas apresentadas para todos os materiais preparados (blocos e filmes) mostram materiais com uma consistência totalmente diferente daquela observada nas respectivas siliconas puras. A adição do HDL esfoliado promove um aumento da viscosidade, opacidade e rigidez dos compósitos preparados. As análises por DRXP mostraram um efeito dispersor das folhas desordenadas do HDL esfoliado, promovido pela silicona. Em alguns casos, como nos filmes preparados com os compósitos das siliconas CA-1 e CA-2, são observados picos largos associados a materiais relativamente ordenados. Os materiais híbridos preparados não constituem um novo HDL, entretanto através de observações em técnicas complementares como as imagens de MEV e MET foi possível verificar certo grau de ordenamento das lamelas dispersas na matriz polimérica e esse ordenamento é maior, quanto maior é a quantidade do Zn-Al-DSesf adicionado. Os espectros na região do infravermelho dos materiais preparados mostraram, em todos os casos, as bandas características dos precursores.

Estes resultados são muito interessantes, mas o mais importante vem das informações obtidas através das análises térmicas e dos ensaios mecânicos. A decomposição térmica, avaliada em diferentes atmosferas (O₂, ar sintético e N₂) mostrou que adição de cargas de Zn-Al-DSesf, mesmo em pequenas quantidades, promove uma melhoria considerável na estabilidade térmica dos compósitos, em relação à silicona pura, em todos os casos. Em alguns casos, foi observada também a separação de uma etapa de decomposição, inicialmente sobreposta, em dois processos independentes. A análise da estabilidade mecânica realizada nos compósitos preparados com a silicona PE-100 mostrou que os filmes preparados com estes materiais oferecem uma boa resistência à tração, mesmo com baixas quantidades de carga, chegando a valores médios de deformação de mais de 25%, em condições otimizadas.

Finalmente, é possível concluir, de uma maneira geral, que este estudo alcançou seus objetivos iniciais. Após várias dificuldades encontradas não apenas nas etapas iniciais, mas principalmente nas etapas de conclusão de tópicos e de análises, medições e experimentos complementares, foram preparados materiais híbridos contendo espécies até então não estudadas para estes fins. Embora haja diversos estudos envolvendo polímeros orgânicos, siliconas, argilominerais e outras espécies lamelares, até então não há relatos de estudos que envolvam poli(dimeticonas) funcionalizadas (siliconas aniônicas) e hidróxidos duplos lamelares (esfoliados ou não).

VI

Perspectivas

O presente trabalho possibilitou a obtenção de uma nova fórmula para se obter materiais híbridos orgânico-inorgânicos: a partir da interação de siliconas aniônicas e hidróxidos duplos lamelares. Nesta linha pesquisada existem várias lacunas a serem preenchidas e estudos complementares para concluir as hipóteses aqui propostas.

Seguindo esta linha de pensamento, este estudo abre caminho para outros estudos complementares que ainda podem (e devem) ser realizados, como por exemplo, verificar a interação entre estas siliconas e folhas de HDL de sistemas com outras composições e razões M(II)/M(III) dos cátions formadores das lamelas. Outra opção seria avaliar, do mesmo modo feito aqui, a interação do próprio HDL atuando como fase inorgânica, verificando os efeitos da presença de espécies lamelares neutras, na cadeia polimérica da silicona. Outra possibilidade ainda seria verificar o comportamento de HDL calcinados atuando como aditivos neste tipo de estrutura, ou então inverter os papéis e tentar uma possível intercalação por regeneração de um HDL calcinado em meio contendo as siliconas. As possibilidades são muitas.

Um estudo mais amplo com relação aos filmes obtidos poderia ser feito, verificando a estabilidade das propriedades dos filmes preparados em função do tempo após o preparo; verificar o comportamento dos mesmos em relação ao ambiente de armazenamento, com a umidade atmosférica, bem como a necessidade de se utilização de agentes plastificantes para conservar as características e propriedades dos filmes.

Além das perspectivas de estudos semelhantes mencionados acima, existe também a possibilidade de novos estudos envolvendo este tipo de compósitos voltados para as propriedades ópticas e elétricas possibilitando aplicações em outras áreas como superfícies modificadas e suporte para transporte de espécies com aplicações terapêuticas.

VII

Referências

1. Mitzi, D. B. Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials. *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (10), 3283-3298.
2. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (35-36), 3559-3592.
3. Sanchez, C.; Arribart, H.; Guille, M. M. G. Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems. *Nature Materials* **2005**, *4* (4), 277-288.
4. Gomez-Romero, P. Hybrid organic-inorganic materials - In search of synergic activity. *Advanced Materials* **2001**, *13* (3), 163-174.
5. Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C. Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 3787-3811.
6. Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science & Engineering R-Reports* **2000**, *28* (1-2), 1-63.
7. Airoidi, C.; de Farias, R. F. Alkoxide as precursors in the synthesis of new materials through the sol-gel process. *Quimica Nova* **2004**, *27* (1), 84-88.
8. Jose, N. M.; Prado, L. A. S. D. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. *Quimica Nova* **2005**, *28* (2), 281-288.
9. Antonietti, M.; Goltner, C. Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36* (9), 910-928.
10. Okamoto, H.; Kato, M.; Hasegawa, N.; Usuki, A.; Sato, N. Polymer composite material and process for preparing the same. 1999.
11. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid. *Journal of Materials Research* **1993**, *8* (5), 1179-1184.
12. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* **1999**, *15* (1-2), 11-29.
13. Fukushima, Y.; Inagaki, S. Synthesis of An Intercalated Compound of Montmorillonite and 6-Polyamide. *Journal of Inclusion Phenomena* **1987**, *5* (4), 473-482.

14. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Mechanical-Properties of Nylon 6-Clay Hybrid. *Journal of Materials Research* **1993**, *8* (5), 1185-1189.
15. Fischer, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2003**, *23* (6-8), 763-772.
16. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **1997**, *35* (11), 2289-2294.
17. Pinnavaia, T. J.; Beall, G. *Polymer-Clay nanocomposites*; John Willey & Sons Ltd.: 2001.
18. Ray, S. S.; Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nano composites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* **2005**, *50* (8), 962-1079.
19. Strawhecker, K. E.; Manias, E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of Materials* **2000**, *12* (10), 2943-2949.
20. Wang, S. F.; Hu, Y.; Qu, Z. K.; Wang, Z. Z.; Chen, Z. Y.; Fan, W. C. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from Na⁺ montmorillonite. *Materials Letters* **2003**, *57* (18), 2675-2678.
21. Wong, S.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; Zax, D. B. Dynamics in a poly(ethylene oxide)-based nanocomposite polymer electrolyte probed by solid state NMR. *Solid State Ionics* **1996**, *86-8*, 547-557.
22. Arroyo, M.; Suarez, R. V.; Herrero, B.; Lopez-Manchado, M. A. Optimisation of nanocomposites based on polypropylene/polyethylene blends and organo-bentonite. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13* (12), 2915-2921.
23. Chen, W.; Tao, X. M.; Xue, P.; Cheng, X. Y. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films. *Applied Surface Science* **2005**, *252* (5), 1404-1409.
24. Franville, A. C.; Mahiou, R.; Zambon, D.; Cousseins, J. C. Molecular design of luminescent organic-inorganic hybrid materials activated by europium (III) ions. *Solid State Sciences* **2001**, *3* (1-2), 211-222.
25. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. Polymer based nanocomposites: Synthetic strategies for hybrid materials. *Quimica Nova* **2004**, *27* (5), 798-806.

-
-
26. Lira-Cantu, M.; Gomez-Romero, P. The hybrid polyaniline/V2O5 xerogel and its performance as cathode in rechargeable lithium batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **1999**, 2 (2), 141-144.
27. Guerra, E. M.; Brunello, C. A.; Graeff, C. F. O.; Oliveira, H. P. Synthesis, characterization, and conductivity studies of poly-o-methoxyaniline intercalated into V2O5 xerogel. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 168 (1), 134-139.
28. Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; das Neves, S. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. *Quimica Nova* **2000**, 23 (2), 204-215.
29. Tronto, J.; Leroux, F.; Crepaldi, E. L.; Naal, Z.; Klein, S. I.; Valim, J. B. New layered double hydroxides intercalated with substituted pyrroles. 1. In situ polymerization of 4-(1H-pyrrol-1-yl)benzoate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67 (5-6), 968-972.
30. Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Kargar, H. Mild and efficient oxidation of alcohols with sodium periodate catalyzed by polystyrene-bound Mn(III)porphyrin. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2005**, 13 (8), 2901-2905.
31. Machado, A. M.; Wypych, F.; Drechsel, S. M.; Nakagaki, S. Study of the catalytic behavior of montmorillonite/iron(III) and Mn(III) cationic porphyrins. *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 254 (1), 158-164.
32. Franville, A. C.; Zambon, D.; Mahiou, R.; Troin, Y. Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxy silanes. *Chemistry of Materials* **2000**, 12 (2), 428-435.
33. Sanchez, C.; Lebeau, B. Design and properties of hybrid organic-inorganic nanocomposites for photonics. *Mrs Bulletin* **2001**, 26 (5), 377-387.
34. Schlögl, R.; Müller, M.; Warmuth, W.; Schöllhorn, R. *Progress in Intercalation Research*; Kluwer Academic Publisher: 1994.
35. Whittingham, M. S.; Whittingham, S.; Jacobson, A. *Intercalation Chemistry*; Academic Press: 1982.
36. Barlett, N.; McQuillan, B. W.; Whittingham, S.; Jacobson, A. *Intercalation Chemistry*; Academic Press: 1982.
37. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B. Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications. *Quimica Nova* **1998**, 21 (3), 300-311.

38. Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornes, V. Pillared layered materials: Preparation and properties. *Quimica Nova* **1999**, 22 (5), 693-709.
39. Schöllhorn, R.; Müller, M.; Warmuth, W. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
40. Sarma, M.; Beal, A. R.; Nulsen, S.; Friend, R. H. The Transport-Properties of Hydrazine-Intercalated Tise2. *Journal of Physics C-Solid State Physics* **1982**, 15 (20), 4367-4378.
41. Santos, P. S.; . *Ciência e Tecnologia de Argilas*; 1ª, revisada e ampliada ed.; Edgard Blucher: São Paulo, 1989; Vol. 1.
42. Murray, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* **2000**, 17 (5-6), 207-221.
43. Vaccari, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catalysis Today* **1998**, 41 (1-3), 53-71.
44. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today* **1991**, 11, 173-301.
45. Vaccari, A. Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science* **1999**, 14 (4), 161-198.
46. Gleiter, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives. *Nanostructured Materials* **1995**, 6 (1-4), 3-14.
47. Tunney, J. J.; Detellier, C. Aluminosilicate nanocomposite materials. Poly(ethylene glycol)-kaolinite intercalates. *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (4), 927-935.
48. Lagaly, G. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science* **1999**, 15 (1-2), 1-9.
49. Vaia, R. A.; Giannelis, E. P. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules* **1997**, 30 (25), 7990-7999.
50. Carrado, K. A.; Xu, L. Q. In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels. *Chemistry of Materials* **1998**, 10 (5), 1440-1445.
51. Jacobson, A. J. Colloidal Dispersion of Compounds with Layer and Chain Structures. In *Solids State Supramolecular Chemistry: Two and Three-Dimensional Inorganic Networks*, Alberti, G., BEIN, T., Eds.; Pergamon: New York, 1996; p 315.

52. Oliveira, I. R.; Studart, A. R.; Pileggi, R. G.; Pandolfelli, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas - Princípios e Ações em Processamento Cerâmico*; São Paulo, 2000.
53. Bonneau, P.; Mansot, J. L.; Rouxel, J. Intercalation and Exfoliation of Misfit-Layer Compounds [Mnb₂S₅ (M=Pb, Sm)]. *Materials Research Bulletin* **1993**, 28 (8), 757-766.
54. Kirk and Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology". 4 ed.; John Wiley & Sons: New York, 1993.
55. Reichle, W. T. Anionic clay-minerals. *Chemtech* **1986**, 16 (1), 58-63.
56. de Roy, A.; Forano, C.; Besse, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1991**, (202), 127-ETR.
57. Manasse, E. *Atti Soc Toscana Sc Nat. , Proc. Verb.* **1915**, 24, 92.
58. Rousselot, I.; Taviot-Gueho, C.; Leroux, F.; Leone, P.; Palvadeau, P.; Besse, J. P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series Ca₂M³⁺(OH)₆Cl center dot 2H₂O (M³⁺: Al³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, and Sc³⁺) by X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 167 (1), 137-144.
59. Oriakhi, C. O.; Farr, I. V.; Lerner, M. M. Incorporation of poly(acrylic acid), poly(vinylsulfonate) and poly(styrenesulfonate) within layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6 (1), 103-107.
60. Keita, B.; Belhouar, A.; Nadjjo, L. Oxometalate-clay-modified electrodes - synthesis and properties of anionic clays pillared by metatungstate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 355 (1-2), 235-251.
61. Ballarin, B.; Gazzano, M.; Seeber, R.; Tonelli, D.; Vaccari, A. Electrodes coated by hydrotalcite-like clays. Effect of the metals and the intercalated anions on ion accumulation and retention capability. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 445 (1-2), 27-37.
62. Tronto, J.; Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; De Paula, C. C.; Valim, J. B. Organic anions of pharmaceutical interest intercalated in magnesium aluminum LDHs by two different methods. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, 356, 227-237.
63. Tronto, J.; dos Reis, M. J.; Silverio, F.; Balbo, V. R.; Marchetti, J. M.; Valim, J. B. In vitro release of citrate anions intercalated in magnesium aluminium layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65 (2-3), 475-480.

64. Ambrogi, V.; Fardella, G.; Grandolini, G.; Perioli, L. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents - I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutics* **2001**, 220 (1-2), 23-32.
65. Khan, A. I.; Lei, L. X.; Norquist, A. J.; O'Hare, D. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide. *Chemical Communications* **2001**, (22), 2342-2343.
66. Tronto, J.; Sanchez, K. C.; Crepaldi, E. L.; Naal, Z.; Klein, S. I.; Valim, J. B. Synthesis, characterization and electrochemical study of layered double hydroxides intercalated with 2-thiophenecarboxylate anions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65 (2-3), 493-498.
67. Allmann, R. Crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1968**, B 24, 972-&.
68. El Malki, K.; de Roy, A.; Besse, J. P. Evolution related to hygrometry of two lamellar double hydroxide pillared structures [Cu---Cr---SO₄] and [Zn---Al---SO₄]. *Nanostructured Materials* **1993**, 2 (2), 169-173.
69. Feitknecht, W. Über die -form der hydroxide zweiwertiger metalle. *Helvetica Chimica Acta* **1938**, 21, 766-784.
70. Chisem, I. C.; Jones, W. Ion-exchange properties of lithium aluminum layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4 (11), 1737-1744.
71. Serna, C. J.; Rendon, J. L.; Iglesias, J. E. Crystal-chemical study of layered [Al₂Li(OH)₆]+X·nH₂O. *Clays and Clay Minerals* **1982**, 30 (3), 180-184.
72. Besserguenev, A. V.; Fogg, A. M.; Francis, R. J.; Price, S. J.; O'Hare, D.; Isupov, V. P.; Tolochko, B. P. Synthesis and structure of the gibbsite intercalation compounds [LiAl₂(OH)₆]+X {X=Cl, Br, NO₃} and [LiAl₂(OH)₆]+Cl·H₂O using synchrotron X-ray and neutron powder diffraction. *Chemistry of Materials* **1997**, 9 (1), 241-247.
73. Li, Y. D.; Chen, J. L.; Qin, Y. N.; Chang, L. Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst. *Energy & Fuels* **2000**, 14 (6), 1188-1194.
74. Ueno, S.; Yamaguchi, K.; Yoshida, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. Hydrotalcite catalysis: heterogeneous epoxidation of olefins using hydrogen peroxide in the presence of nitriles. *Chemical Communications* **1998**, (3), 295-296.

75. Morpurgo, S.; LoJacono, M.; Porta, P. Copper-zinc-cobalt-aluminium-chromium hydroxycarbonates and mixed oxides. *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 122 (2), 324-332.
76. Wang, J. A.; Morales, A.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; Lopez, T.; Gomez, R. Cationic and anionic vacancies in the crystalline phases of sol-gel magnesia-alumina catalysts. *Chemistry of Materials* **1999**, 11 (2), 308-313.
77. Vanderpol, A.; Mojet, B. L.; Vandeven, E.; Deboer, E. Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite - an nmr-study. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (15), 4050-4054.
78. deRoy, A.; Besse, J. P.; Bondot, P. Structural approach and conductivity of lamellar hydroxides $Zn_2Cr(OH)_6$ -anion-nH₂O by XANES, EXAFS and X-ray-diffraction. *Materials Research Bulletin* **1985**, 20 (9), 1091-1098.
79. Newman, S. P.; Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry* **1998**, 22 (2), 105-115.
80. Feitknecht, W. *Helvetica Chimica Acta* **1942**, 25, 131.
81. Pinnavaia, T. J. Nanoporous layered materials. *Materials Chemistry* **1995**, 245, 283-300.
82. Bish, D. L. Anion-exchange in takovite - applications to other hydroxide minerals. *Bulletin de Mineralogie* **1980**, 103 (2), 170-175.
83. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10 (6), 1337-1343.
84. Lal, M.; Howe, A. T. Studies of Zinc-Chromium Hydroxy Salts .2. Composite Anion Conductors of Pressed Disks of $[Zn_2Cr(OH)_6X-nH_2O]$, where X= F-,Cl-,Br-,L-,NO₃- and 1/2CO₃/2-). *Journal of Solid State Chemistry* **1981**, 39 (3), 377-386.
85. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. A new method of intercalation by anion exchange in layered double hydroxides. *Chemical Communications* **1999**, (2), 155-156.
86. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, 11 (1), 64-70.
87. De Paula, C. C.; Crepaldi, E. L.; Tronto, J.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Organic bilayers intercalated in zinc(II)-chromium(III) layered double hydroxides. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2001**, 356, 327-335.

88. Boehm, H. P.; Steinle, J.; Vieweger, C. $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, new layer compounds capable of anion-exchange and intracrystalline swelling. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1977**, 16 (4), 265-266.
89. Reichle, W. T. Synthesis of anionic clay-minerals (mixed metal-hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics* **1986**, 22 (1), 135-141.
90. Taylor, R. M. The rapid formation of crystalline double hydroxy salts and other compounds by controlled hydrolysis. *Clay Minerals* **1984**, 19 (4), 591-603.
91. Indira, L.; Dixit, M.; Kamata, P. V. Electrosynthesis of layered double hydroxides of nickel with trivalent cations. *Journal of Power Sources* **1994**, 52 (1), 93-97.
92. Indira, L.; Kamath, P. V. Electrogenation of base by cathodic reduction of anions - novel one-step route to unary and layered double hydroxides (LDHs). *Journal of Materials Chemistry* **1994**, 4 (9), 1487-1490.
93. Lopez, T.; Bosch, P.; Ramos, E.; Gomez, R.; Novaro, O.; Acosta, D.; Figueras, F. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. *Langmuir* **1996**, 12 (1), 189-192.
94. Rives, V.; Ulibarri, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 181, 61-120.
95. Kooli, F.; Depege, C.; Ennaqadi, A.; deRoy, A.; Besse, J. P. Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides. *Clays and Clay Minerals* **1997**, 45 (1), 92-98.
96. Kooli, F.; Chisem, I. C.; Vucelic, M.; Jones, W. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge. *Chemistry of Materials* **1996**, 8 (8), 1969-1977.
97. Valcheva-Traykova, M. L.; Davidova, N. P.; Weiss, A. H. Thermal-Decomposition of Mg, Al-Hydrotalcite Material. *Journal of Materials Science* **1993**, 28 (8), 2157-2162.
98. Hibino, T.; Yamshita, Y.; Kosuge, K.; Tsunashima, A. Decarbonation behavior of mg-al-co-3 hydrotalcite-like compounds during heat-treatment. *Clays and Clay Minerals* **1995**, 43 (4), 427-432.
99. Aramendia, M. A.; Aviles, Y.; Borau, V.; Luque, J. M.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J. Thermal decomposition of Mg Al and Mg Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9 (7), 1603-1607.

-
-
100. Kumbhar, P. S.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F. Modified Mg-Al hydrotalcite: a highly active heterogeneous base catalyst for cyanoethylation of alcohols. *Chemical Communications* **1998**, (10), 1091-1092.
101. Beres, A.; Palinko, I.; Kiricsi, I.; Nagy, J. B.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F. Layered double hydroxides and their pillared derivatives - materials for solid base catalysis; synthesis and characterization. *Applied Catalysis A-General* **1999**, 182 (2), 237-247.
102. Patel, S. H.; Xanthos, M.; Greci, J.; Klepak, P. B. Mechanisms and performance of hydrotalcite acid neutralizers in thermoplastics. *Journal of Vinyl & Additive Technology* **1995**, 1 (3), 201-206.
103. Qiu, J. B.; Villemure, G. Anionic clay modified electrodes: Electron transfer mediated by electroactive nickel, cobalt or manganese sites in layered double hydroxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 428 (1-2), 165-172.
104. Putyera, K.; Bandosz, T. J.; Jagieo, J.; Schwarz, J. A. Effect of template constraints on adsorption properties of synthetic carbons prepared within the gallery of layered double hydroxides. *Carbon* **1996**, 34 (12), 1559-1567.
105. Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S. The nature of the thermal-decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis* **1986**, 101 (2), 352-359.
106. Sanfilippo, D. The catalytic process from the laboratory to the industrial plant - Papers presented at the 3rd Seminar of Catalysis held in Rimini, Italy, June 19-24, 1994 - Preface. *Catalysis Today* **1997**, 34 (3-4), 259-260.
107. Pavan, P. C.; Gomes, G. D.; Valim, J. B. Adsorption of sodium dodecyl sulfate on layered double hydroxides. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 21 (4-6), 659-665.
108. Albiston, L.; Franklin, K. R.; Lee, E.; Smeulders, J. B. A. F. Rheology and microstructure of aqueous layered double hydroxide dispersions. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, 6 (5), 871-877.
109. Yun, S. K.; Pinnavaia, T. J. Water-content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemistry of Materials* **1995**, 7 (2), 348-354.
110. Hourri, B.; Legrouri, A.; Barroug, A.; Forano, C.; Besse, J. P. Removal of chromate ions from water by anionic clays. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1999**, 96 (3), 455-463.

111. Miyata, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and Clay Minerals* **1983**, 31 (4), 305-311.
112. Puttaswamy, N. S.; Kamath, P. V. Reversible thermal behaviour of layered double hydroxides: A thermogravimetric study. *Journal of Materials Chemistry* **1997**, 7 (9), 1941-1945.
113. Playle, A. C.; Gunning, S. R.; Llewellyn, A. F. Invitro antacid and anti-pepsin activity of hydrotalcite. *Pharmaceutica Acta Helvetiae* **1974**, 49 (9-10), 298-302.
114. Kokot, Z. Studies of neutralizing properties of antacid preparations .3. Constant pH neutralization of hydrochloric-acid by hydrotalcite. *Pharmazie* **1988**, 43 (4), 249-251.
115. Weihrauch, T. R.; Gauler, T. C. Placebo - Efficacy and adverse effects in controlled clinical trials. *Arzneimittel-Forschung-Drug Research* **1999**, 49 (5), 385-393.
116. Adachi-Pagano, M.; Forano, C.; Besse, J. P. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chemical Communications* **2000**, (1), 91-92.
117. O'Leary, S.; O'Hare, D.; Seeley, G. Delamination of layered double hydroxides in polar monomers: new LDH-acrylate nanocomposites. *Chemical Communications* **2002**, (14), 1506-1507.
118. Erickson, K. L.; Bostrom, T. E.; Frost, R. L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters* **2005**, 59 (2-3), 226-229.
119. Marchi, A. J.; Apestequia, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. *Applied Clay Science* **1998**, 13 (1), 35-48.
120. Wong, F.; Buchheit, R. G. Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings. *Progress in Organic Coatings* **2004**, 51 (2), 91-102.
121. Yun, S. K.; Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. Synthesis and catalytic properties of silicate-intercalated layered double hydroxides formed by intragallery hydrolysis of tetraethylorthosilicate. *Clays and Clay Minerals* **1995**, 43 (4), 503-510.
122. Bubniak, G. A.; Schreiner, W. H.; Mattoso, N.; Wypych, F. Preparation of a new nanocomposite of $\text{Al}_{0.33}\text{Mg}_{0.67}(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4)_{0.33}$ and poly(ethylene oxide). *Langmuir* **2002**, 18 (16), 5967-5970.

-
123. Crepaldi, E. L.; Pavan, P. C.; Valim, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11* (1), 64-70.
124. Ellenberg, J.; Siggia, E. D.; Moreira, J. E.; Smith, C. L.; Presley, J. F.; Worman, H. J.; LippincottSchwartz, J. Nuclear membrane dynamics and reassembly in living cells: Targeting of an inner nuclear membrane protein in interphase and mitosis. *Journal of Cell Biology* **1997**, *138* (6), 1193-1206.
125. Sciaky, N.; Presley, J.; Smith, C.; Zaal, K. J. M.; Cole, N.; Moreira, J. E.; Terasaki, M.; Siggia, E.; LippincottSchwartz, J. Golgi tubule traffic and the effects of Brefeldin A visualized in living cells. *Journal of Cell Biology* **1997**, *139* (5), 1137-1155.
126. Canto, L. B.; Pessan, L. A. Resistência à Tração, Flexão e Compressão. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, Ed.; 2004; pp 341-360.
127. Giannelis, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials* **1996**, *8* (1), 29-&.
128. Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley Interscience ed.; New York, 1970.
129. Silverstein, R. M.; Webster, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; tradução 6ª edição ed.; 2000.

Apêndice A

Reagentes

Tabela A.1: Lista de reagentes utilizados.

<i>Reagentes</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza (%)</i>
Ar Sintético	80% N ₂ , 20% O ₂	White-Martins	99,997
Dimeticona PEG-7 Ftalato (Silsense CA-1)	–	Noveon, Inc.	> 99
Dimeticona PEG-7 Succinato (Silsense CA-2)	–	Noveon, Inc.	> 99
Dimeticona PEG-7 Sulfato (Silsense SA-1)	–	Noveon, Inc.	> 99
Dimeticona PEG-8 Fosfato (Silsense PE-100)	–	Noveon, Inc.	> 99
Dodecilsulfato de Sódio	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Fisher	> 98
Hidróxido de Sódio	NaOH	Acros	> 98
n-butanol	C ₄ H ₇ OH	Synth	> 99
Nitrato de Magnésio (II) Hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mallinckrodt	> 99
Nitrato de Zinco (II) Hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Acros	> 99
Nitrogênio	N ₂	White-Martins	>99,997
Oxigênio	O ₂	White-Martins	>99,997

Apêndice B

Curriculum Vitae

Fabiano SilvérioCurriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Fabiano Silvério
Filiação Wagner Silvério e Sueli Aparecida Prudêncio Silvério
Nascimento 06/03/1979 - Ribeirão Preto/SP - Brasil
Carteira de Identidade 281203593 SSP - SP - 31/12/1991
CPF 27812676862

Endereço residencial Rua Maracaju, 1491, apto 48
Monte Alegre - Ribeirão Preto
14051-120, SP - Brasil
Telefone: 16 36334590

Endereço profissional Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de
Ribeirão Preto, Departamento de Química
Av. Bandeirantes, 3900
Monte Alegre - Ribeirão Preto
14040-901, SP - Brasil
Telefone: 16 36023000

Endereço eletrônico

e-mail para contato : silver@usp.br
e-mail alternativo : fs16v@yahoo.com.br

Formação Acadêmica/Titulação

- 2002 - 2004** Mestrado em Química.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
Título: Adsorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio, Ano de obtenção: 2005
Orientador: João Barros Valim
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 1997 - 2001** Graduação em Bacharel com Atribuições Tecnológicas em Química.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
Título: Estudo da Adsorção de Glutamato e Salicilato de Sódio em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio contendo Carbonato
Orientador: João Barros Valim
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- 1998 - 2003** Graduação em Licenciatura Em Química.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
-

Formação complementar

- 1997 - 1997** Curso de curta duração em Polímeros Aplicações.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
- 1998 - 1998** Curso de curta duração em Química Computacional.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
- 1999 - 1999** Curso de curta duração em Radicais Livres Química Biologia e Detecção.
Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil
-

- 2001 - 2001** Curso de curta duração em Água Purificada no Laboratório Moderno. Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil
- 2002 - 2002** Curso de curta duração em Introdução à Química Forense. Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Chemical Sensors. Universidade de São Paulo, USP, Sao Paulo, Brasil
-

Idiomas

- Inglês** Compreende Bem , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Bem
- Francês** Compreende Bem , Fala Razoavelmente, Escreve Razoavelmente, Lê Bem

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. Naime Filho, J. F., SILVERIO, F., dos Reis, M. J., VALIM, J. B.
Adsorption of cholate anions on layered double hydroxides: effects of temperature, ionic strength and pH. *Journal of Materials Science.* , v.43, p.6986 - 6991, 2008.
2. Silvério, Fabiano, dos Reis, Márcio José, Tronto, Jairo, Valim, João Barros
Adsorption of phenylalanine on layered double hydroxides: effect of temperature and ionic strength. *Journal of Materials Science.* , v.43, p.434 - 439, 2008.
3. SILVERIO, F., REIS, M. J, TRONTO, J., VALIM, J. B.
Removal of aliphatic amino acids by hybrid organic-inorganic layered compounds. *Applied Surface Science.* , v.253, p.5756 - 5761, 2007.
4. REIS, M. J, SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.
Effects o Temperature, pH and Ionic Strength on Adsorption of Sodium Dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* , v.65, p.487 - 492, 2004.
5. TRONTO, J., REIS, M. J, SILVERIO, F., BALBO, V. R., MARCHETTI, J. M., VALIM, J. B.
In Vitro Release of Citrate Anions Intercalated in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* , v.65, p.475 - 480, 2004.

Artigos aceitos para publicação

1. SILVERIO, F., dos Reis, M. J., TRONTO, J., VALIM, J. B.
Sorption of Aspartic and Glutamic Amino Acids on Calcined Hydrotalcite. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects.* , 2009.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. TRONTO, J., REIS, M. J, SILVERIO, F., BALBO, V. R., MARCHETTI, J. M., VALIM, J. B.
In Vitro Release Of Citrate Anions Intercalated in Magnesium Aluminium Layered Double Hydroxides In: 12th International Symposium on Intercalation Compounds, 2004, Poznan - Polônia.
Journal of Physics and Chemistry of Solids. Elsevier, 2004. v.65. p.475 - 480
2. REIS, M. J, SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.
Study of pH, Temperature and Ionic Strength Effect in the Adsorption of Dodecylbenzenesulfonate Anions into Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides In: 12th International Symposium on Intercalation

Compounds, 2004, Poznan - Polônia.

Journal of Physics and Chemistry of Solids. Elsevier, 2004. v.65. p.487 - 492

3. SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Estudo da Adsorção de Ânions Glutamato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio contendo Carbonato In: XIII Encontro Regional de Química da SBQ Regional ARPSC, 2001, Araraquara.

Livro de Resumos. , 2001.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Naime Filho, J. F., SILVERIO, F., dos Reis, M. J., VALIM, J. B.

Adsorção de Ácido Cólico em Hidróxidos Duplos Lamelares: Estudo Cinético e Efeito da Temperatura In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos. , 2008.

2. SILVERIO, F., dos Reis, M. J., Naime Filho, J. F., VALIM, J. B.

Hidróxidos Duplos Lamelares como Aditivos de Silicões Aniônicos na Obtenção de Materiais Híbridos In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos. , 2008.

3. dos Reis, M. J., SILVERIO, F., VALIM, J. B.

Intercalação de Dendrímero em Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn-Al In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia - SP.

Livro de Resumos. , 2008.

4. Naime Filho, J. F., SILVERIO, F., REIS, M. J., VALIM, J. B.

Adsorption of Cholic Acid on Layered Double Hydroxides: Effects of Temperature, Ionic Strength and pH In: 6TH Brazilian MRS Meeting 2006, Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal - RN.

Livro de Resumos. , 2007.

5. dos Reis, M. J., SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Dendrimer Intercalation in Layered Double Hydroxides In: 6TH Brazilian MRS Meeting 2006, Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal - RN.

Livro de Resumos. , 2007.

6. SILVERIO, F., dos Reis, M. J., Naime Filho, J. F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Silicone-Layered Double Hydroxide Composites: Enhancement of Thermal Stability In: 6TH Brazilian MRS Meeting 2006, Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2007, Natal - RN.

Livro de Resumos. , 2007.

7. SILVERIO, F., REIS, M. J., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Adsorption of Phenylalanine on Layered Double Hydroxides: Effects of Temperature and Ionic Strength In: V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting, 2006, Florianópolis.

Livro de Resumos. , 2006.

8. SILVERIO, F., REIS, M. J., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Sorption of amino acids in layered double hydroxides: regeneration starting from a calcined precursor In: 13th International Symposium on Intercalation Compounds, 2005, Clermont-Ferrand, França.

Livro de Resumos. , 2005.

9. REIS, M. J., SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Adsorção de Alquilbenzenosulfonatos em Mg-Al-CO₃ - HDL: Efeitos do Tamanho da Cadeia Carônica e da Massa de HDL/Volume de Solução In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA.

Livro de Resumos. , 2004.

10. REIS, M. J., SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Adsorção de Octilbenzenosulfonato de Sódio em HDL de Mg-Al-CO₃: Efeito da Temperatura, do pH e da Força Iônica do Meio In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador -

BA.

Livro de Resumos. , 2004.

11. SANCHEZ, K.C., TRONTO, J., SILVERIO, F., NAAL, Z., VALIM, J. B.

Síntese, Caracterização e Comportamento Eletroquímico de Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn-Al e Ni-Al Intercalados com ânions Benzoato In: 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA.

Livro de Resumos. , 2004.

12. SILVERIO, F., REIS, M. J, TRONTO, J., VALIM, J. B.

Sorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: Regeneração a Partir de um Precursor Calcinado In: 27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador - BA.

Livro de Resumos. , 2004.

13. SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Estudo da Adsorção de Ânions Orgânicos de Interesse Farmacêutico em HDLs do Sistema Mg-Al-CO₃ a Temperatura e pH Constantes In: 25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, Poços de Caldas - MG.

Livros de Resumos. , 2002.

14. SILVERIO, F., VALIM, J. B.

Estudo da Adsorção de Ânions Salicilato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio contendo Carbonato In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2001, Ribeirão Preto - SP.

, , 2001.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. REIS, M. J, SILVERIO, F., TRONTO, J., VALIM, J. B.

Adsorption of Sodium Octylbenzenesulfonate on Layered Double Hydroxide of Mg-Al-CO₃: Effect of pH, Temperature, and Ionic Strength In: 6TH International Symposium Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, 2006, Zakopane.

Proceedings. , 2006. p.299 - 300

2. SILVERIO, F., REIS, M. J, TRONTO, J., VALIM, J. B.

Removal of Aliphatics Amino Acids by Hybrid Organic-Inorganic Layered Compounds In: 6TH International Symposium Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solids, 2006, Zakopane.

Proceedings. , 2006. p.301 - 302

Eventos

Participação em eventos

1. **13TH ISIC - International Symposium on Intercalated Compounds**, 2005. (Congresso)

13TH International Symposium on Intercalated Compounds.

2. **27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004. (Congresso)

Adsorção de Alquilbenzenosulfonatos em Mg-Al-CO₃ - HDL: Efeitos do Tamanho da Cadeia Carbônica e da Massa de HDL/Volume de Solução.

3. **27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004. (Congresso)

Adsorção de Octilbenzenosulfonato de Sódio em HDL de Mg-Al-CO₃: Efeito da Temperatura, do pH e da Força Iônica do Meio.

4. **27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004. (Congresso)

Síntese, Caracterização e Comportamento Eletroquímico de Hidróxidos Duplos Lamelares de Zn-Al e Ni-Al Intercalados com Ânions Benzoato.

5. **27a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2004. (Congresso)

Sorção de Aminoácidos em Hidróxidos Duplos Lamelares: Regeneração a Partir de um Precursor Calcinado.

6. 25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002. (Congresso)

Estudo da Adsorção de Ânions Orgânicos de Interesse Farmacêutico em HDLs do Sistema Mg-Al-CO₃ a Temperatura e pH Constantes.

7. XIII Encontro Regional de Química da SBQ Regional ARPSC, 2001. (Congresso)

Estudo da Adsorção de Ânions Glutamato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio contendo Carbonato.

8. 9º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2001. (Simpósio)

Estudo da Adsorção de Ânions Salicilato em Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio contendo Carbonato.

Totais de produção**Produção bibliográfica**

Artigos completos publicado em periódico.....	5
Artigos aceitos para publicação.....	1
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	19

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	7
Participações em eventos (simpósio).....	1

Apêndice C

Artigos Publicados

1. Silverio, F.; dos Reis, M.J.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Colloids Surf., A* - (trabalho submetido, aguardando avaliação)
2. Naime Filho, J.F.; Silverio, F.; dos Reis, M. J.; Valim, J.B. *J.Mat. Sci.* **2008**, *43*, 6986.
3. Silverio, F.; dos Reis, M.J.; Tronto, J.; Valim, J.B. *J. Mat. Sci.* **2008**, *43*, 434.
4. Silverio, F.; dos Reis, M.J.; Tronto, J.; Valim, J.B. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5756.
5. Tronto, J.; dos Reis, M.J.; Silverio, F.; Balbo, V.R.; Marchetti, J.M.; Valim, J.B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 475.
6. dos Reis, M.J.; Silverio, F.; Tronto, J.; Valim, J.B. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 487.

