

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JOÃO PAULO SACHETTO

**Efeito do tratamento térmico de STx-1b-Li⁺ na condutividade de
filmes de STx-1b-Li⁺/Alginato de Sódio**

São Carlos
2015

JOÃO PAULO SACHETTO

**Efeito do tratamento térmico de STx- 1b-Li⁺ na condutividade
de filmes de STx-1b-Li⁺/Alginato de Sódio**

Versão corrigida
original na unidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

S121e Sachetto, João Paulo
Efeito do tratamento térmico de STx- 1b-Li+ na
condutividade de filmes de STx-1b-Li+/Alginato de Sódio
/ João Paulo Sachetto; orientadora Carla Cristina
Schmitt Cavalheiro. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Argila. 2. Tratamento térmico. 3. Alginato de
Sódio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Tecnólogo **JOÃO PAULO SACHETTO**.

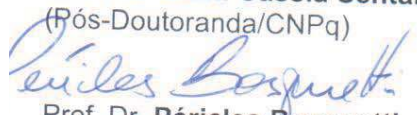
Título da dissertação: "Efeito do tratamento térmico de STx-1b-Li+ na condutividade de filmes de STx-1b-Li+/Alginato de Sódio".

Data da defesa: 04/03/2016

Comissão Julgadora:


Profa. Associada **Carla Cristina Schmitt Cavalheiro**
(Orientadora)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)


Dra. **Franciani Cassia Santanin**
(Pós-Doutoranda/CNPq)


Prof. Dr. **Péricles Bosquetti**
(Faculdade de Tecnologia de São Paulo/FATEC - Sertãozinho)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

À minha esposa e amiga, Jeani Helena, a minha amiga Bianca, e especialmente, ao meu filho João Pedro, pela oportunidade que me concede de presenciar o seu sorriso.

Aos meus pais José Geraldo e Iolanda, e minhas irmãs Ana Paula e Jéssica pelo apoio e estrutura familiar.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por tudo que me tem feito.

A Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro agradeço de uma forma imensa pela orientação, compreensão, confiança, e oportunidade de trabalho junto ao Grupo de Fotoquímica.

Aos colegas do Grupo de Fotoquímica pelo apoio e companheirismo quando precisei. Especialmente à Patrícia Coelho, Silvano Valandro e a Juliana, que de uma forma muito amigável me ajudaram em minhas dificuldades.

Ao Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro e a Técnica do laboratório Ana Paula pelo suporte e atenção na realização dos experimentos de análise térmica.

A Dra. Alessandra e Dra. Joice pela ajuda valiosa na etapa final do trabalho.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a execução desse trabalho.

Ao Rodrigo pelo apoio e atenção na realização das análises de condutividade iônica.

Ao amigo Ricardo Aureliano pela ajuda em várias etapas do trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de desenvolver o mestrado.

À Universidade de São Paulo.

RESUMO

SACHETTO, J.P. **Efeito do tratamento térmico de STx-1b-Li⁺ na condutividade de filmes de STx-1b-Li⁺/Alginato de Sódio**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Neste trabalho foram estudados os efeitos causados pelo tratamento térmico na argila STx-1b-Li⁺ na condutividade de filmes argila/alginato de sódio. O argilomineral STx-1b foi submetido à substituição isomórfica do cátion Na⁺ por Li⁺ e posteriormente ao tratamento térmico em diferentes temperaturas. As argilas STx-1b-Li⁺ não tratada e tratada termicamente foram caracterizada por difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG). As curvas TG mostraram que o argilomineral STx-1b-Li⁺ apresentou três perdas de massa que podem ser atribuídas à água adsorvida na argila, a água de hidratação dos íons Li⁺ e a água estrutural da argila. Para as argilas STx-1b-Li⁺ tratadas termicamente não foi observado a perda de massa associada à água quimicamente ligada aos contra-íons Li⁺. Estes resultados estão em concordância com os obtidos por DRX, onde observou-se uma diminuição no espaçamento interlamelar nas argilas tratadas termicamente. Em adição, foram preparados filmes de alginato de sódio com as argilas STx-1b-Li⁺ não tratada e tratada termicamente e estes foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). As curvas DSC mostraram um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes com o aumento da temperatura utilizada no tratamento das argilas. Este aumento nos valores de T_g é um indicativo que a mobilidade das cadeias diminuiu nos filmes polímero/argila que contém argilas tratadas em temperaturas mais elevadas. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi usada para avaliar-se a condutividade iônica dos filmes. Os resultados indicaram que os filmes contendo argilas que foram tratadas com temperaturas mais altas apresentaram menor condutividade.

Palavras-chaves: argila, tratamento térmico, alginato de sódio.

ABSTRACT

SACHETTO, J.P. **Effect of heat treatment of STx-1b-Li⁺ on the conductivity of STx-1b-Li⁺ /Sodium Alginate films**. 2015. 71 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

In this work the effects caused by the heat treatment in STx-1b-Li⁺ clay on the conductivity of sodium alginate/clay were studied. The clay mineral STx-1b was submitted to isomorphous substitution of the Na⁺ for Li⁺ cation and subsequently to heat treatment at different temperatures. The STx-1b-Li⁺ clays untreated and heat treated were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TG). The TG curve showed that the clay mineral STx-1b-Li⁺ had three mass losses which can be attributed to adsorbed water in the clay, the water of hydration of the Li⁺ ions and structural clay water. To STx-1b-Li⁺ clays heat treated there were no mass loss associated to the water chemically bound to Li⁺ counter ions. These results are in agreement with those obtained by XRD, which it was observed a decrease in interlayer spacing in the heat treated clay. In addition, they were prepared sodium alginate films with STx-1b-Li⁺ clays untreated and heat treated and these films were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). DSC curves showed an increase in glass transition temperature (T_g) of the films with temperature increasing used in the treatment of clays. This increase in T_g value is an indicative that the mobility of the chains had decrease in the polymer/clay films which contains heat treated clays at higher temperatures. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to evaluate the ionic conductivity of the films. The results indicate that films containing clays which have been treated at higher temperatures had lower conductivity.

Key-words: clay, heat treatment, sodium alginate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química do alginato de sódio	23
Figura 2- Ilustração da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1	27
Figura 3- Representação esquemática de um tactóide	29
Figura 4- Ilustração de um compósito (a) intercalado, (b) esfoliado intercalado e (c) compósito	31
Figura 5- Forno Mufla.	42
Figura 6- Argilas tratadas (dispostas sequencialmente em função do aumento da temperatura de aquecimento).	42
Figura 7- (a) Filme na placa de petri e (b) estufa usada na secagem.	43
Figura 8- Representação das curvas TG (—) e DTG(---).	44
Figura 9- Termobalança.	46
Figura 10- (a) Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC; (b) Diagrama em blocos de DSC	47
Figura 11- Difração de Raios-X	48
Figura 12-Difratômetro usado nas análises.	49
Figura 13- Diagrama de impedância.	50
Figura 14- Representação esquemática da técnica de impedância.	51
Figura 15- Difratogramas de raios x para argila STx-1b-Li ⁺ tratadas termicamente, sem tratamento e na forma sódica.	54
Figura 16-Curvas TG e DTG da argila STx-1b obtidas 10°C min ⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar, na vazão de 100 mL min ⁻¹ . O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 1000 °C.	56

- Figura 17- Curvas DSC de aquecimento para as amostras de Alginato/STx-1b-Li⁺ sem tratamento térmico da argila obtida sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento/resfriamento de 10°C min⁻¹. (a) 25 a 190 °C (b) -50 a 190 °C.....58
- Figura 18-Curvas DSC de aquecimento para as amostras de Alginato/STx-1b-Li⁺ sem tratamento térmico da argila e com o tratamento térmico da STx-1b-Li⁺ para as temperaturas de 110 °C, 180 °C e 210 °C obtidas sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ de -50 a 190 °C. .59
- Figura 19- Variação do log da condutividade iônica em função da temperatura de tratamento térmico da argila STx-1b-Li⁺ -Medida realizada em temperatura ambiente.....61
- Figura 20-Conductividade iônica dos filmes de Alginato/STx-1b-Li⁺ tratadas a 110 e 120°C submetidas a variação de temperatura durante a análise.62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Nome de alguns argilominerais do tipo 1:1 e 2:1 estruturados em camadas ou lamelares	26
Tabela 2- Propriedades do argilomineral STx-1b	39
Tabela 3- Composição do argilomineral STx-1b.....	39
Tabela 4- Distância interlamelar e valores de 2θ para as argilas.....	55
Tabela 5- Valores das T_g para os diferentes compósitos de Alginato/STx-1b-Li ⁺ sem tratamento térmico da argila e com o tratamento térmico da STx-1b-Li ⁺ para as temperaturas de 110 °C, 180 °C e 210 °C.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTC - capacidade de troca catiônica

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Derivada termogravimétrica

EIE- Espectroscopia de impedância eletroquímica

ESP- eletrólitos sólidos poliméricos

LiCl- Cloteto de Lítio

Meq- miliequivalentes

min- minutos

mL- Mililitros

MTM- Montmorilonitas

nm- nanômetros

STx-1b- argilomineral montmorilonita

STx-1b-Li⁺ - argilomineral montmorilonita modificada por lítio

T_c - temperatura de cristalização

T_f - temperatura de fusão

TG – Termogravimetria

T_i - temperatura inicial de degradação térmica

ΔH_f - entalpia de fusão

ΔH_f^o - entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina

μm- micrômetro

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
c	Concentração da amostra
E'	Módulo de elasticidade
E''	Módulo de dissipação viscosa
I	Radiação transmitida pela amostra
I_0	Radiação incidente na amostra
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
Z^*	Impedância total
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência
ε	Coeficiente de absorvidade molar
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Alginato de Sódio	23
2.1.1 <i>Estruturas e propriedades</i>	23
2.1.2 <i>Aplicações dos alginatos</i>	24
2.2 Argilas	24
2.2.1 <i>Estrutura Cristalina e Classificação de um Argilomineral</i>	25
2.2.2 <i>Substituição isomórfica em argilominerais</i>	27
2.3 Nanocompósitos polímeros/argila	29
2.3.1 <i>Métodos de preparação de nanocompósitos</i>	31
2.4 Tratamento térmico em argilominerais	32
2.5 Eletrólitos sólidos poliméricos	34
3 OBJETIVOS	37
4 PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Materiais utilizados	39
4.2 Equipamentos e acessórios utilizados	40
4.3 Procedimentos	40

4.3.1 Purificação da argila.....	40
4.3.2 Substituição isomórfica.....	41
4.3.3 Tratamento térmico da argila.....	41
4.3.4 Preparo dos filmes de Alginato e dos compósitos Alginato/STx-1b para as análises de DSC e condutividade.....	43
4.4 Técnicas Utilizadas	44
4.4.1 Termogravimetria	44
4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	46
4.4.3 Difração de Raio-X.....	47
4.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Caracterização das a argilas STx-1b-Li+ tratadas termicamente em temperaturas de 110°C à 210°C, STx-1b-Li+ sem tratamento e STx-1b-Na+ por DRX e TG, e dos compósitos Alginato/STx-1b-Li+ por DSC e EIE.....	53
5.1.1 Caracterização por difração de raios-X (DRX).....	53
5.1.2 Termogravimetria	55
5.1.3 Curvas de DSC	57
5.1.4 Condutividade ac para os filmes de alginato/argila	60
6 CONCLUSÃO	65
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

Argilas podem ser classificadas como sendo um material natural, terroso, com granulação fina. A Montmorilonita (MMT) é a argila mais utilizada na obtenção de nanocompósitos polímero-argila. Sua estrutura é constituída por duas folhas de sílica tetraédrica e uma folha central octaédrica de magnésio ou alumínio. As argilas trocadas com cátions pequenos (principalmente Li^+), quando submetidas ao tratamento térmico sofrem redução de cargas.

A condutividade é uma propriedade fundamental de argilas, como montmorilonitas, que aliada à sua composição química desperta grande interesse industrial deste material que pode possibilitar muitas aplicações eletroquímicas. Como uma carga no eletrólito, montmorilonita não deveria conduzir elétrons, entretanto a MMT apresenta alta condutividade. A presença de água influencia a condutividade de argilas.

Eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) têm emergido como importantes materiais condutores iônicos, devido ao seu bom contato eletrodo/eletrólito, sua preparação simples, e boas propriedades mecânicas e adesivas.

A atenção recente tem sido focada na utilização dos polímeros naturais devido à sua biodegradabilidade, baixo custo e boas propriedades físicas e químicas.

Neste sentido, filmes de alginato com argila podem ser promissores para aplicação como eletrólito sólido polimérico.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito do tratamento térmico da argila montmorilonita STx-1b-Li^+ na condutividade de filmes de Alginato/ STx-1b-Li^+ para futura aplicação como eletrólito sólido polimérico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alginato de Sódio

O alginato de sódio é um sal obtido do ácido algínico muito utilizado na indústria alimentícia como espessante e emulsificante ¹. É um carboidrato coloidal hidrofílico extraído com álcali diluído de várias espécies de alga *Phaeophyceae*.

O alginato consiste no principal polissacarídeo estrutural (mais que 40% de matéria seca) de algas marinhas marrons. A sequência de blocos de ácido gulurônico e manurônico varia no polímero e também depende da fonte botânica e do estado de maturação e local onde a alga foi coletada ². A Figura 1 mostra o fragmento da estrutura do alginato de sódio como sal de sódio do ácido algínico.

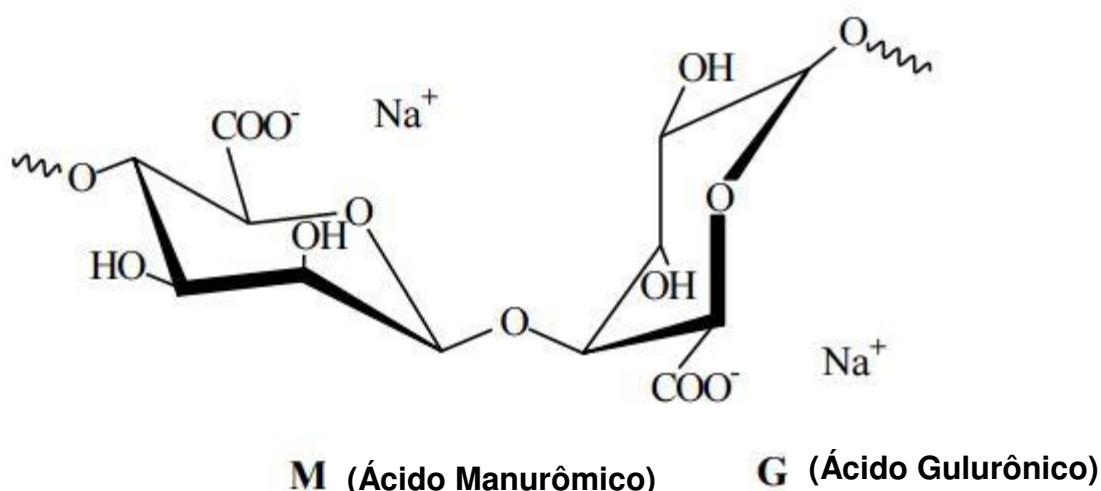


Figura 1- Estrutura química do alginato de sódio ³.

2.1.1 Estruturas e propriedades

Dentre as propriedades dos alginatos, a viscosidade é sem dúvida uma das principais, pois proporciona a estes materiais usos diferentes como espessantes, estabilizantes e geleificantes. Polímeros com maior massa molar ou maior concentração de alginato resultarão em soluções mais viscosas. A massa molar e a concentração do polímero são alguns dos fatores que influenciam na viscosidade das

soluções de alginatos. Comercialmente, a viscosidade das soluções é controlada através da concentração dos polímeros. Em relação à força iônica, a viscosidade diminui quando se adicionam sais de cátions monovalentes, pois os polímeros em solução se contraem com o aumento da força iônica, ao contrário do que ocorre quando se adicionam cátions polivalentes, principalmente Ca^{2+} , onde a viscosidade aumenta. Quanto à temperatura, a viscosidade das soluções diminui com o aumento da temperatura ⁴.

As propriedades físicas e químicas do alginato são influenciadas pela composição, pela massa molar, pela extensão e sequência dos monômeros ^{5; 6}.

2.1.2 Aplicações dos alginatos

As alginas possuem amplas aplicações, particularmente na área alimentícia, industrial, biotecnológica e farmacêutica. Essas aplicações estão relacionadas, principalmente, com suas propriedades de formação de géis, emulsões estáveis, filmes (tintas, vernizes, papeis especiais) e retenção de água ⁷. O emprego dos sais de ácido algínico na preparação de moldes dentários de secagem rápida deve-se à seletividade de cátions, que formam sais solúveis em água com Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Li^+ e Fe e insolúveis com Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb , Hg , Sr . O uso na indústria alimentícia consolidou-se com os chamados alimentos fabricados (imitação de frutos, como cerejas e pimentões, cebolas, análogos de carne e pescados) ⁸.

Dentre as aplicações biotecnológicas potenciais das alginas, destaca-se o encapsulamento de organismos e células de animais ou plantas vivas, que podem ser usadas como produtores de metabólitos. O processo é conhecido como sistema tecnológico de imobilização de bioconversores (células vivas ou mortas, mas enzimaticamente ativas, organelas ou certas enzimas). Quando gotas de uma solução de alginato de sódio são adicionadas em uma solução contendo íons de cálcio, ocorre a formação de uma película gelatinosa de alginato de cálcio, insolúvel ⁷.

2.2 Argilas

Argilas são compostos que pertencem a família de minerais conhecidos como filossilicatos, que são formados pelo arranjo bidimensional de camadas ou lamelas ⁹.

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, que apresenta granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade ¹⁰.

Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, que representam materiais de grande interesse tecnológico, podendo ser aplicados em várias áreas, por exemplo: indústrias de petróleo, metalurgia, cosméticos, dentre outras. Como aplicações industriais podemos citar o uso como peneiras moleculares, catalisadores, trocadores iônicos e absorventes no tratamento de águas residuais ¹¹.

A espessura das camadas das argilas gira em torno de 01 nm e suas dimensões laterais, de 30 nm a vários micrômetros ou maiores, dependendo da argila. A ligação entre as camadas da argila são obtidas por forças de Van der Waals e eletrostáticas fracas, o que confere um espaço intercamadas ou galerias ¹². Uma estrutura cristalina perfeita, ou quase perfeita, e de forma geral, um tamanho de grão muito pequeno são características marcantes das argilas, suas partículas possuem tamanhos menores ou iguais a 2 µm (esd "equivalent spherical diameter", diâmetro esférico equivalente), o que lhe confere uma grande área superficial disponível para as partículas desses minerais interagirem com substâncias orgânicas ¹³.

2.2.1 Estrutura Cristalina e Classificação de um Argilomineral

Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ser classificados em grupos ou famílias de acordo com a maneira que as folhas tetraédricas estão ligadas as octaédricas: (i) camadas 1:1 ou difórmicos e (ii) camadas 2:1 ou trifórmicos.

Os silicatos em camadas mais comuns usados nos nanocompósitos pertencem à família dos filossilicatos 2:1. Essas lamelas são formadas por subcamadas, as quais são denominadas folhas, que são constituídas por tetraedros de silício e oxigênio (folha tetraédrica), e por octaédricos de alumínio (ou magnésio), oxigênio e hidroxilas (folha octaédrica). As estruturas são determinadas em função da combinação dessas folhas. Por exemplo, a montmorilonita é um tipo de argila bastante conhecida, e sua

estrutura é formada pela combinação de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica ¹⁰.

Além das argilas 2:1 existem as argilas do tipo 1:1 que consistem em uma camada octaédrica de alumínio e uma camada tetraédrica de silício, um exemplo deste tipo de argila é Caulinita ¹². A Tabela 1 apresenta outros exemplos de argilominerais estruturados em camadas ou lamelas.

Tabela 1- Nome de alguns argilominerais do tipo 1:1 e 2:1 estruturados em camadas ou lamelares.

Classe geral	Família	Nome do grupo	Argilominerais do grupo
Silicatos em camadas ou lamelas	1:1	Caulinita	Caulinita, Nacrita, Diquita, Halosita
		Serpentina	Antigorita, Crisotila, Amesita, etc
		Esmectita	Montmorilonita, Saponita, Hectorita, etc.
Silicatos em camadas ou lamelas	2:1	Vermiculita	Vermiculita
		Micas hidratadas ou hidromicas	Flogopita, Talco, Pirofilita, Celadonita, etc

A classificação também pode ser determinada em relação ao cátion que ocupa a folha octaédrica. Se o cátion da folha octaédrica for divalente, Mg^{2+} , por exemplo, todos os sítios octaédricos estarão ocupados e o mineral será classificado como sendo do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (Al^{3+}), só 2/3 dos sítios estarão ocupados, resultando em um silicato dioctaédrico.

A representação da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1 hidratado com cátions trocáveis nos espaços interlamelares é apresentada na Figura 2.

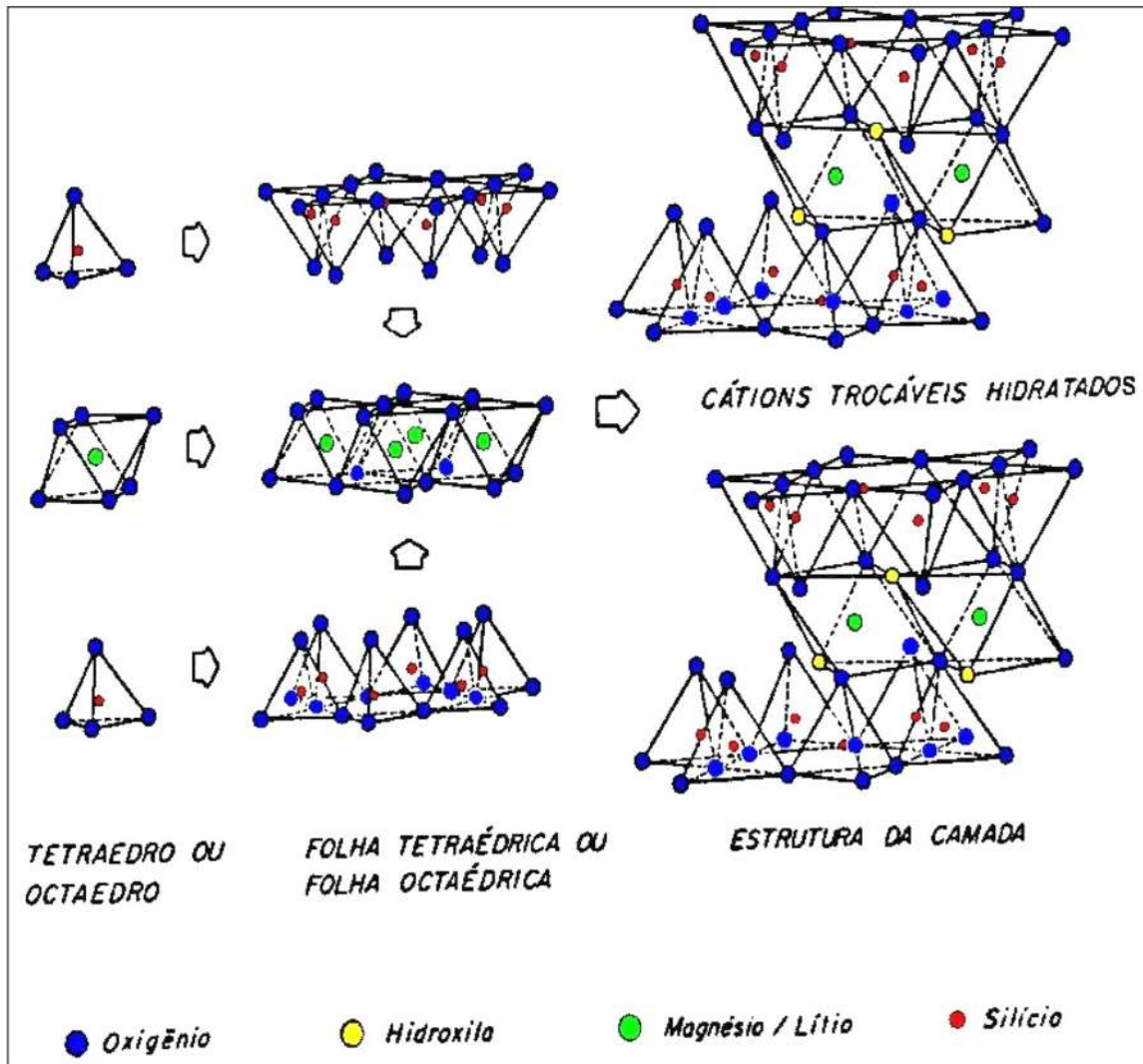


Figura 2- Ilustração da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1 ⁹.

2.2.2 Substituição isomórfica em argilominerais

Dentre as propriedades interessantes que as argilas possuem, está sua capacidade de troca catiônica, devido a sua estrutura muito peculiar, destacando-se também outros fatores como as cargas presentes nas superfícies das lamelas.

As cargas nas superfícies das partículas de argila existem porque alguns íons de alumínio (Al^{3+}) da folha octaédrica podem ser substituídos por outros, geralmente

Mg²⁺ e/ou Fe²⁺, com tamanhos semelhantes ao do Al³⁺, mas com carga menor. Da mesma forma, átomos de silício da folha tetraédrica podem ser substituídos por outros, usualmente por Al³⁺ e como resultado dessas substituições, chamadas isomórficas, as camadas exibem cargas negativas.

Para compensar essas cargas negativas existem cátions presentes nas superfícies das lamelas, cujo número está diretamente relacionado com a densidade de carga na argila. Uma característica importante desses cátions é que eles são trocáveis, podendo ser substituídos por outros eventualmente presentes no meio. O número desses cátions determina o valor da capacidade de troca catiônica da argila (CTC). A CTC é geralmente expressa em miliequivalentes do cátion por grama de argila (meq/g). Uma das propriedades que está ligada com a densidade de carga é a capacidade de inchamento (*swelling*) que diminui conforme aumenta a CTC da argila, aumentando dentro de certos limites (100-65 meq/100g), isto porque a energia de coesão que mantém as lamelas unidas é diretamente proporcional à densidade de carga superficial. A energia de coesão pode ser dada pela Equação ¹⁴:

$$E_i = \frac{\sigma_i e v}{16\pi\epsilon} \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right) \quad (1)$$

na qual E_i é energia de coesão por m² de área interlamelar, σ_i é a densidade de cátions, e é a carga elementar, v é o número de carga do cátion, ϵ é permissividade do meio e D_1 e D_2 referem-se respectivamente às distâncias entre o cátion e o centro de cargas negativas em cada uma das lamelas entre as quais os cátions se encontram.

De acordo com a Equação acima pode se perceber que à medida que aumenta a carga na superfície das lamelas, maior será a energia de coesão, consequentemente maior será a união das lamelas. Esse efeito pode ser constatado quando uma argila é colocada em uma atmosfera úmida, as moléculas de água que tem grande afinidade pelo espaço interlamelar tendem a penetrar nesses espaços fazendo com que as lamelas se afastem umas das outras. Por exemplo, na preparação de uma dispersão, quando a argila é colocada em contato com água líquida, as moléculas de água penetram no espaço interlamelar causando o inchamento do material e fazendo com que a distância que separa as lamelas

aumenta continuamente. Esse processo provocará a dispersão parcial do material. Parte da argila não dispersa permanece em suspensão, partículas formadas por um número de lamelas associadas face a face formam os chamados tactóides (Figura 3). O tamanho desses tactóides depende de vários fatores, dentre os quais, o cátion presente das lamelas, a natureza da argila, a concentração da suspensão e a concentração de eletrólitos dissolvidos.

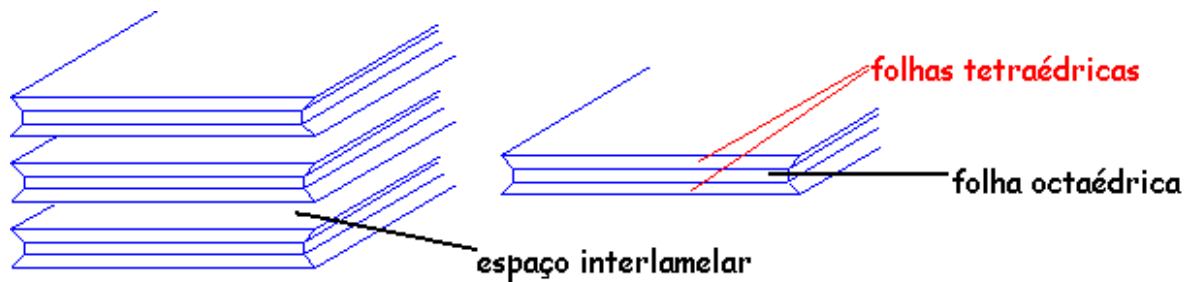


Figura 3- Representação esquemática de um tactóide ¹⁵.

As cargas das lamelas são determinantes no tamanho do tactóide. A separação das lamelas é dificultada à medida que aumenta a energia de coesão que por sua vez está relacionada com maior densidade de carga, dessa forma ocorre uma resistência à dispersão, um maior número de lamelas tendem a permanecer unidas, o tamanho da partícula na suspensão se torna maior.

2.3 Nanocompósitos polímeros/argila

Cargas inorgânicas dispersas na matriz polimérica com dimensões mili e micrométricas são capazes de otimizar algumas propriedades físicas, como por exemplo, tenacidade, dureza e estabilidade térmica, e baseado no tamanho das partículas que atuam como reforço na matriz, classifica-se essa gama de materiais como materiais compósitos. Porém quando tais cargas inorgânicas são de dimensões nanométricas conferem ao material melhora ainda maior nas propriedades físicas destes materiais se comparados aos polímeros convencionais.

Nanocompósitos polímeros/argila são uma classe de materiais compósitos com matriz polimérica onde a fase dispersa é a argila em pelo menos uma escala nanométrica (10^{-9} m).

O polímero serve de matriz, na qual partículas de silicato são dispersas. Os argilominerais mais usados nestes nanocompósitos são as argilas da classe das esmectitas, como por exemplo, as montmorilonitas, tendo suas partículas organizadas na forma lamelar com lados em escala micrométrica (10^{-6} m) e espessura das lamelas em escala nanométrica ¹⁶.

A dispersão de partículas de argila na matriz polimérica, na maioria das vezes, faz com que propriedades dos polímeros sejam melhoradas se comparadas ao polímero puro ¹⁷, e tais propriedades são controladas pela interação entre o polímero e a argila ¹².

Os nanocompósitos polímeros/argila dividem-se em três categorias, baseados nas diferentes morfologias e nas forças interfaciais (Figura 4).

Nanocompósitos intercalados: a inserção da matriz polimérica na estrutura interlamelar ocorre de uma forma cristalográfica ¹², devido ao espaço regular entre as lamelas, cuja distância entre elas varia de 1 a 4 nm, distância da ordem de comprimento da cadeia polimérica.

Nanocompósitos floculados: conceitualmente seria o mesmo que os nanocompósitos intercalados, porém as camadas de silicato estão, algumas vezes, floculadas pela interação entre os grupos de hidroxilas do silicato.

Nanocompósitos esfoliados: as camadas de argila estão dispersas individualmente na matriz polimérica contínua em uma distância média que depende da carga da argila ¹⁸.

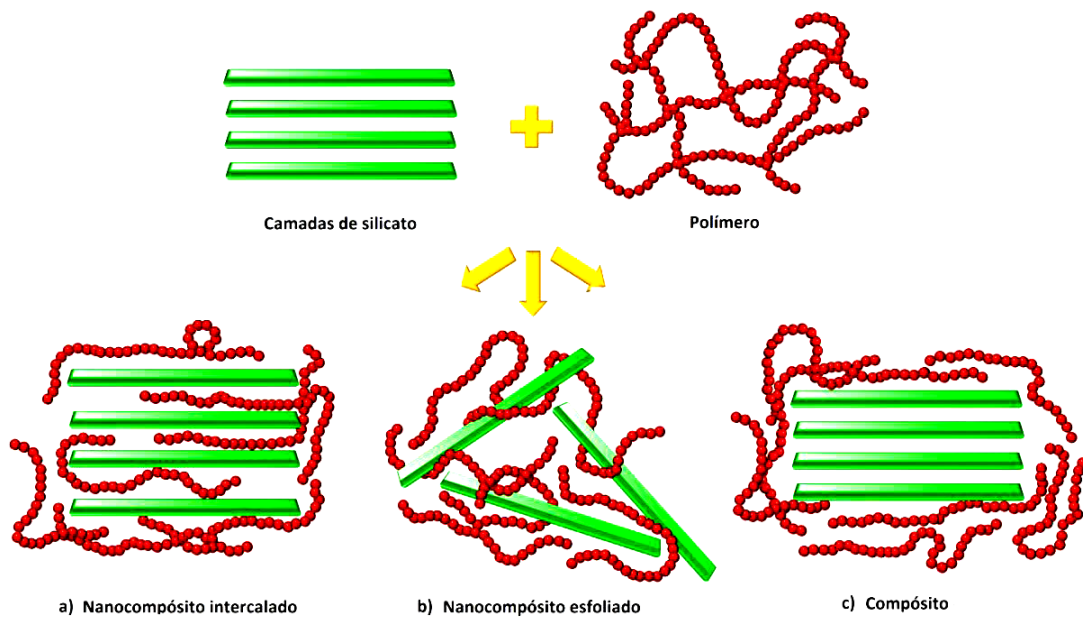


Figura 4- Ilustração de um compósito (a) intercalado, (b) esfoliado intercalado e (c) compósito ¹⁶.

2.3.1 Métodos de preparação de nanocompósitos

Há basicamente três métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos: a polimerização *in situ*, a intercalação do polímero pelo método em solução e a intercalação do polímero por fusão (*melt method*).

Na polimerização *in situ*, na qual se utiliza um monômero como meio para dispersão da argila, condições favoráveis são impostas de modo a proporcionar a polimerização entre as camadas de argila. Há uma migração do monômero para as galerias do silicato em camadas, de modo que a reação de polimerização pode ocorrer entre as camadas de menor polaridade, deslocando se o equilíbrio e possibilitando a difusão de novas espécies polares entre as camadas para progressivamente esfoliar a argila. Este tipo de reação pode ser iniciada por calor ou radiação, por meio da difusão de um iniciador ou catalisador através de troca catiônica no interior da intercamada. Pelo fato da argila possuir alta energia de superfície, ela exerce atração pelas unidades monoméricas para dentro de suas galerias até atingir um estado de equilíbrio ¹⁹.

Na intercalação de um polímero a partir de uma solução, o silicato é esfoliado em camadas únicas usando um solvente na qual o polímero ou pré-polímero é solúvel.

É um processo de duas fases na qual o polímero substitui um adequado, previamente intercalado. Essa substituição exige uma variação negativa na energia livre de Gibbs. Tais camadas de silicato, detentoras de forças fracas que mantêm unidas, podem ser facilmente dispersas em um solvente adequado através do aumento da entropia pela dessorção da forma organizacional das lamelas. O polímero é então absorvido entre as camadas da argila e, quando o solvente é evaporado, as camadas se reúnem, formando uma mistura multicamadas. Este método é muito empregado para polímeros solúveis em água ²⁰.

Intercalação do polímero por fusão (*melt method*), nesse caso o silicato é misturado à matriz polimérica em seu estado fundido. Dessa forma, o polímero é arrastado para o espaço interlamelar, formando um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Esse método apresenta grande vantagem em termos ambientais porque evita o uso de solventes orgânicos, e também, o fato de ser compatível com os processos industriais atuais, como extrusão e injeção. A força motriz no processo de intercalação por fusão é a contribuição entálpica das interações polímero- argila ¹². Por outro lado, o método de intercalação em solução envolve o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos, o que é uma desvantagem em relação ao meio ambiente, motivo pelo qual não é considerado um método ideal para preparação de nanocompósitos em escala comercial. Esse método pode ser uma alternativa para polímeros que não possam ser processados pela polimerização *in situ* ou e pela intercalação por solução. Entretanto, o método em solução fornece um bom controle da homogeneidade dos constituintes, ajudando no entendimento dos processos de intercalação e morfologia dos nanocompósitos ¹⁹.

2.4 Tratamento térmico em argilominerais

Argilas do tipo das esmectitas quando saturadas de Li^+ , Mg^+ e Ni^+ (cátions que possuem raio ou volume atômico de tamanho pequeno), sofrem uma diminuição na quantidade de cargas negativas nas lamelas quando passam por um processo de tratamento térmico; efeito observado nas esmectitas dioctaédricas, as quais perdem a capacidade de expansão, e em função desse fenômeno, a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila também reduz, proporcionalmente a redução de cargas.

Muitos pesquisadores vêm tentando entender o fenômeno observado, e a explicação mais geral é que o aquecimento, mesmo em temperaturas da ordem de 100 a 200°C durante 24 horas faz com que cátions migrem das posições que ocupam nos espaços interlamelar para posições dentro da estrutura da camada da argila da qual fazem parte e, portanto não mais sofram o processo de troca iônica ¹⁵ Algumas características importantes da argila sofrem mudanças, e as cargas originadas das substituições isomórficas são neutralizadas. O processo de fixação do cátion depende de alguns fatores, dentre eles: da natureza da argila, do cátion, da temperatura de aquecimento usada, dentre outros ²¹.

O efeito Hofmann-Klemen, nome dado às argilas trocadas com cátions pequenos (principalmente Li⁺), que submetidas a tratamento térmico, sofrem redução de cargas, vem há muito tempo sendo estudado para distinguir montmorilonitas de saponitas e nontronitas, visto que, quando submetidas ao tratamento térmico as montmorilonitas perdem a capacidade de expansão ²².

O efeito Hofmann-Klemen tem sido utilizado para a preparação de montmorilonitas com gradual redução no número de cargas negativas nas camadas do mineral.

O método de preparação de montmorilonitas com cargas reduzidas (RCMs) consiste basicamente em saturar a argila com o cátion Li⁺, separar diferentes alíquotas, e submetê-las a aquecimento. Argilas com diferentes graus de neutralização de cargas e conseqüentemente com diferentes CTCs, foram obtidas submetendo as amostras a diferentes temperaturas e a diferentes tempos de aquecimento ^{23; 24}.

Segundo a maioria das definições na literatura, o aquecimento (efeito Hofmann-Klemenn) induz a migração dos cátions pequenos, dos espaços interlamelares para dentro das camadas das argilas, e com relação à localização final há uma incompatibilidade nas informações. Alguns autores ²⁵ afirmam que o cátion migra para interstícios octaédricos, outros ^{26; 27} consideram que os cátions se posicionam nos interstícios hexagonais formados nas folhas octaédrica (superfície basal).

Madejová e colaboradores (2000) analisaram o efeito da temperatura de aquecimento nas esmectitas saturadas com Li⁺ através da técnica de espectroscopia de infravermelho, confirmam a presença de Li⁺ nos espaços octaédricos vacantes e

nas cavidades hexagonais e concluíram que os valores das CTCs das argilas diminuíram com o aumento da temperatura ^{21; 28}.

2.5 Eletrólitos sólidos poliméricos

Eletrólitos líquidos são bons condutores e apresentam bom desempenho relacionado à alta mobilidade iônica, no entanto, não possuem estabilidade química e eletroquímica adequadas. Neste sentido, cresceu o interesse em desenvolver eletrólitos sólidos com o objetivo de substituir esses materiais.

Eletrólitos sólidos poliméricos (ESP) têm emergido como importantes materiais condutores iônicos, devido ao seu bom contato eletrodo/eletrólito, sua preparação simples, e boas propriedades mecânicas e adesivas ²⁹.

Dessa forma, cresceu o interesse em desenvolver eletrólitos sólidos poliméricos com propriedades tais como: resistência e flexibilidade mecânica, estabilidade com materiais oxidantes e baixo custo ^{30; 31}.

Geralmente, ambas as fases cristalinas e amorfas são presentes em eletrólitos poliméricos, uma vez que só a fase amorfa apresenta alta condutividade ³². A atenção recente tem sido focada na utilização dos polímeros naturais devido à sua biodegradabilidade, baixo custo e boas propriedades físicas e químicas ³³.

No início da década de 70 a condutividade elétrica nos materiais conjugados foi descoberta, que até então eram conhecidos como materiais isolantes, mais tarde os três pesquisadores também demonstraram outras aplicações dos polímeros em substituição aos metais e algumas cerâmicas como eletroluminescência e eletrocromismo, dentre outras ³.

ESP são materiais que consistem em um sal dissolvido em uma matriz polimérica. O sal pode conter metal monovalente como LiClO_4 , NaClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , etc. ou divalente como $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, sendo perclorato de lítio (LiClO_4) o sal mais usado devido ao seu alto grau de dissociação ³⁴.

O processo de obtenção de um ESP na dissociação do sal na matriz polimérica com a formação de cátions Li^+ , que coordenam-se com as espécies capazes de solvatá-los.

Os melhores valores de condutividade são obtidos com sais que possuem energia de arranjo relativamente pequena devido a um ânion volumoso que seja a base conjugada de um ácido forte. Quando o ânion é volumoso como no caso do complexo iônico, a deslocalização da carga negativa ocorre com a redução da interação íon-íon, conseqüentemente tem-se um alto valor da condutividade. Por outro lado o polímero deve ter baixa energia coesiva e uma alta flexibilidade, favorecidas por uma baixa Tg, pois uma baixa Tg favorece o transporte iônico, uma vez que os movimentos de segmentos do polímero levam a um rápido deslocamento iônico. A flexibilidade das cadeias poliméricas aumenta na fase amorfa do polímero onde é maior a presença de transportadores de carga, e conseqüentemente aumenta a mobilidade iônica.

A condutividade é uma propriedade fundamental de argilas, como montmorilonitas, que aliada à sua composição química desperta grande interesse industrial deste material que podem possibilitar muitas aplicações eletroquímicas. Montmorilonita presente em um eletrólito não deveria conduzir elétrons, entretanto MMT apresenta alta condutividade. A presença de água influencia condutividade de argilas. Condutividade aumenta com aumento da porcentagem de água ³⁵.

Neste sentido, filmes de alginato com argila podem ser promissores para aplicação como eletrólito sólido polimérico.

3 OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram:

- Substituição do cátion Na^+ por Li^+ na argila STx-1b.
- Tratamento térmico da argila STx-1b- Li^+ em diferentes temperaturas.
- Análise por termogravimetria e difração de raios x das amostras de argilas trocadas com lítio tratadas termicamente e não tratadas.
- Preparação dos filmes de Alginato/STx-1b- Li^+ .
- Caracterização térmica dos filmes Alginato/STx-1b- Li^+ pela técnica de DSC.
- Análise da condutividade AC dos filmes de Alginato/STx-1b- Li^+ .

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais utilizados

O alginato de sódio utilizado na preparação dos filmes foi procedente da Sigma Aldrich. O argilomineral utilizado na preparação das amostras foi adquirido da Source Clays, Clay Minerals Society, Universidade de Missouri, Columbia, MO. Algumas propriedades do argilomineral (montmorilonita - STx-1b são apresentadas abaixo:

Tabela 2- Propriedades do argilomineral STx-1b ³⁶.

Tipo	Montmorilonita natural
Origem	Texas, U.S.
CTC	84,4 meq/100g
Área	83,7 m ² /g

Tabela 3- Composição do argilomineral STx-1b ³⁶.

Composição Teor (%)		Composição Teor (%)	
SiO ₂	70,1	CaO	1,59
Al ₂ O ₃	16,0	Na ₂ O	0,27
TiO ₂	0,22	K ₂ O	0,078
Fe ₂ O ₃	0,65	Li ₂ O	-
FeO	0,15	P ₂ O ₅	0,026
MnO	0,009	S	0,04
MgO	3,69	F	0,084

4.2 Equipamentos e acessórios utilizados

Os principais equipamentos utilizados nesse trabalho foram:

- difratômetro de raios X marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação de cobre (comprimento de onda 0,15406 nm), detetor Lynx-eye, operando a 40 kV e 40 mA;
- Termobalança da TA Instruments, modelo SDT – 600;
- Calorímetro Diferencial de Varredura da TA Instruments, modelo DSC-Q 10;
- Liofilizador Thermo Electron Corporation, modelo MODULYOD-115 acoplado a bomba Thermo Electron Corporation RV8A65413906;
- Centrífuga HITACHI, modelo CR22GIII;
- Estufa a vácuo da MARCONI - MA 030/12, acoplada a bomba de vácuo MARCONI - MA-058;
- pHmetro digital DENVER Instrument;
- Impedancímetro Solartron SI 1260;
- Forno mufla EDG Modelo - EDGCON3P.

4.3 Procedimentos

4.3.1 Purificação da argila

Em 1,5 L de água destilada dispersou-se 30,0 g da argila montmorilonita STx-1b que permaneceu sob agitação constante durante 2 horas. Adicionou-se HCl 2,0 mol L⁻¹ até pH 3,5 para remoção de carbonatos. Após 20 minutos a solução foi centrifugada com velocidade de 10000 rpm, temperatura de 25 °C por 30 minutos. O procedimento foi repetido por mais duas vezes para eliminar sais solúveis. O sedimento centrifugado foi ressuspensionado em 1,5 L de água destilada e sob agitação constante foi adicionado NaOH até se obter pH 8,0. A suspensão foi deixada em repouso por 12 horas. O sobrenadante foi sifonado e guardado em béquer. O

sedimento depositado foi ressuspensionado novamente em pH 8,0. Esse procedimento foi repetido até que o sobrenadante se tornou claro, sem material em suspensão. Quando o sobrenadante se tornou claro, o material depositado no fundo do béquer foi descartado. Sob agitação constante foi adicionado HCl ao sobrenadante sifonado até atingir pH 3,5, em seguida foi adicionada solução saturada de NaCl para deixar a argila na forma homoiônica (argila – Na⁺). A solução permaneceu em repouso por aproximadamente 12 horas até floculação total da argila. Após floculação rejeitou-se o sobrenadante, e a argila foi dializada em água deionizada e passada em sistema de purificação Easypure™RoDi até teste negativo para íons cloreto com AgNO₃ 0,1 M. A argila purificada foi liofilizada. O produto final obteve coloração clara e consistência parecida com algodão ^{37; 38}.

4.3.2 Substituição isomórfica

Foram dispersas 5 g da argila STx-1b na forma sódica (Na⁺) em 100 ml de água destilada, esta suspensão permaneceu em agitação constante por 2 horas. Após este procedimento foram adicionados 200 ml de uma solução de 2,5 mol L⁻¹ do sal LiCl. Esta mistura permaneceu em agitação constante por 12 horas, em seguida a solução foi centrifugada com velocidade de 10000 rpm, temperatura de 25°C por 30 minutos. Todo procedimento acima foi repetido uma vez. O sedimento centrifugado foi ressuspensionado e dializado em água deionizada e passada em sistema de purificação Easypure™RoDi até teste negativo para íons cloreto com AgNO₃ 0,1 M, a argila trocada foi liofilizada.

4.3.3 Tratamento térmico da argila

Foram submetidas 7 amostras de 0,1g de STx-1b-Li⁺ cada aquecimento em forno Mufla (Figura 5) por 24 horas nas seguintes temperaturas: 110, 120, 160, 180, 190, 200 e 210°C.



Figura 5- Forno Mufla.

Após o tratamento térmico as amostras foram adquirindo coloração cada vez mais escura à medida que houve aumento da temperatura de aquecimento, conforme acima especificado. A Figura 6 mostra as amostras da argila STx-1b após tratamento térmico.



Figura 6- Argilas tratadas (dispostas sequencialmente em função do aumento da temperatura de aquecimento).

4.3.4 Preparo dos filmes de Alginato e dos compósitos Alginato/STx-1b para as análises de DSC e condutividade

Os filmes foram preparados pelo método de intercalação em solução. Suspensões com 3 % de STx-1b (0,0075g) em relação à massa do polímero foram dispersas em 5 ml de água deionizada e passada pelo sistema de purificação Easypure™RoDi e permaneceram sob agitação constante por 24 horas. Em seguida, uma solução de alginato 0,25g suspensa em 10 mL de água deionizada e passada em sistema de purificação, agitada por 24 horas, foi adicionada as suspensões de argila e volume foi completado para 25 mL em balão volumétrico e agitado por cerca de 1 hora para homogeneização. O material foi distribuído em placas de Petri (Figura 7(a)) e seco em estufa á 37°C (Figura 7(b)) por 24 horas. Os filmes de compósitos com espessura em média na ordem de 0,007 cm foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

(a)



(b)



Figura 7- (a) Filme na placa de petri e (b) estufa usada na secagem.

4.4 Técnicas Utilizadas

4.4.1 Termogravimetria

Termogravimetria é uma dentre um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura ³⁹.

Por volta de 1915 foi apresentado um sistema capaz de medir continuamente a massa de um material enquanto este era submetido a uma programação controlada de temperatura. Este sistema foi denominado por Kotaro Honda como termobalança e partir daí surgiu a Termogravimetria (TG). O resultado obtido é a curva termogravimétrica ou curva TG (Figura 8), que fornece graficamente degraus correspondentes às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura e, através da curva é possível obter informações quanto à estequiometria, estabilidade térmica, composição, estabilidade de compostos intermediários e composição do produto final ^{39; 40}. A termogravimetria derivada (DTG) é um recurso matemático obtido através da derivada primeira da curva TG em função do tempo ou da temperatura. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva DTG. Na curva DTG, os degraus da curva TG são correspondidos por picos que delimitam áreas proporcionais a perda de massa naquele evento térmico ⁴⁰.

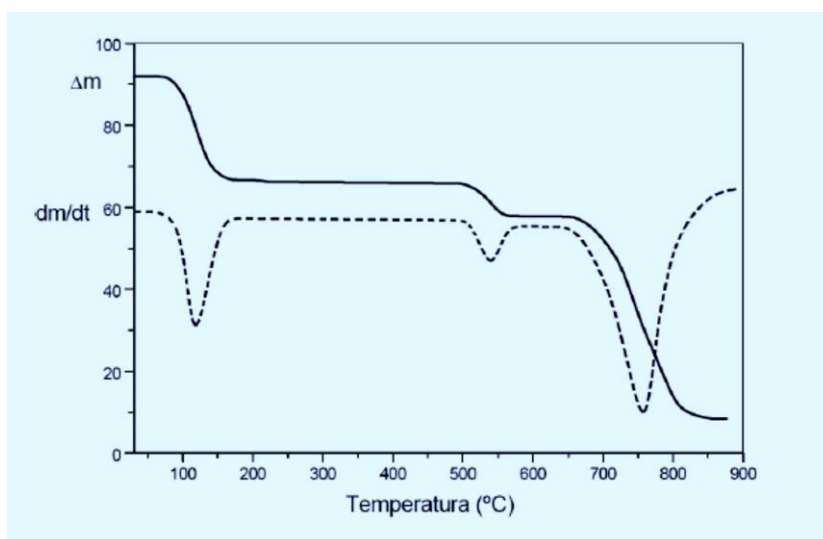


Figura 8- Representação das curvas TG (—) e DTG(---)⁴³.

A termogravimetria é um método basicamente quantitativo, desta forma a variação de massa da amostra pode ser exatamente quantificada, porém o intervalo de temperatura onde esta variação ocorre é qualitativo, haja vista que este parâmetro depende das características da amostra e fatores instrumentais. Todo procedimento de analisar a variação de massa em função da temperatura é realizado em um equipamento denominado termobalança que permite uma pesagem contínua de uma amostra, enquanto a mesma está sendo aquecida ou resfriada. Os experimentos termogravimétricos são dentre as técnicas termoanalíticas, os mais utilizados, e as curvas Tg permitem obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, composição, estabilidade de compostos intermediários e sobre a composição de resíduo.

As curvas Tg podem ser classificadas em: isotérmicas, quase isotérmicas e dinâmicas. Na Tg isotérmica, a massa da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante. Na Tg quase isotérmica, a amostra é submetida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa, no momento em que a balança detecta variações de massa, a temperatura permanece constante até que a massa se torne constante novamente e assim sucessivamente. Na Tg dinâmica a amostra é aquecida ou resfriada sob uma taxa de aquecimento/resfriamento linear ⁴¹.

No presente trabalho os estudos de perda de massa das amostras foram realizados em função da temperatura em um equipamento da TA Instruments, modelo SDT-Q 600 (Figura 9). As análises foram realizadas em suporte de amostra aberto de alumina com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar, fluxo de 100 mL min^{-1} . O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 800°C . O objetivo da análise foi de verificar a influência do tratamento térmico no processo de degradação e estabilidade térmica da argila.



Figura 9- Termobalança.

4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC é uma das técnicas na qual uma substância e um material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, com o objetivo de determinar a diferença de energia fornecida.

De acordo com Carvalho Filho (2000), existem dois métodos utilizados: DSC com compensação de potência, desenvolvido pela Perkin Elmer e DSC com fluxo de calor, desenvolvido por outras empresas ⁴¹.

A principal diferença entre os dois métodos está na forma de apresentar os resultados. No DSC com compensação de potência, adotou-se a convenção termodinâmica, onde o evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente a partir da linha de base, enquanto no DSC fluxo de calor, o pico é apresentado de forma descendente. Em ambos os métodos, eventos de primeira e segunda ordem podem ser analisados, são eles: fusão, cristalização, perda de massa da amostra (perdas de água por evaporação, aditivos ou produtos voláteis ou decomposição), reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, transição vítrea, dentre outras ^{39; 41; 42}.

No presente estudo, as análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC de fluxo de calor da TA Instruments, modelo DSC-Q 10. As amostras foram submetidas a três ciclos de resfriamento/aquecimento de -6 a 190 °C, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min^{-1}), com razão de aquecimento de 10 °C/min^{-1} . O objetivo foi analisar os processos de fusão e cristalização do alginato na presença da argila STx-

1b. A Figura 10 mostra um diagrama esquemático dos compartimentos da amostra e referência com fontes de aquecimento individuais e um diagrama esquemático de funcionamento do DSC.

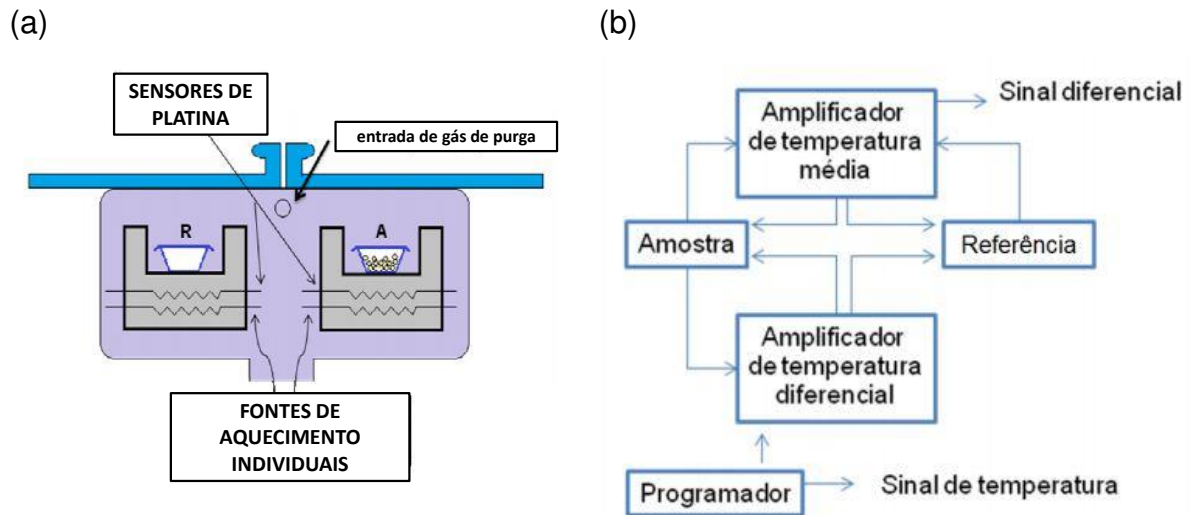


Figura 10- (a) Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC; (b) Diagrama em blocos de DSC ⁴³.

4.4.3 Difração de Raio X

A difração é uma diferença de fase entre as ondas eletromagnéticas, as quais são causadas por interferências. Para observar uma interferência em ondas de luz visível é preciso passar dois ou mais feixes através de fendas bem próximas umas das outras, para que a interferência apareça. Neste sentido a distância entre essas fendas não pode ser muito maior que o comprimento de onda da luz. Visto que os cristais possuem planos bem regulares e bem próximos uns dos outros, permitem a possível difração de um feixe de raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (2)$$

onde n representa a ordem da difração, sendo sempre um número inteiro, λ comprimento de onda dos raios X incidentes, d distância interplanar, $\operatorname{sen}\theta$ ângulo de

difração; a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

Desta forma, sempre que a diferença de fase entre duas ondas for zero, seus comprimentos se interferem construtivamente e suas amplitudes se somam. Mas se a diferença de fase for de meio comprimento de onda, elas interferem destrutivamente e suas amplitudes se subtraem e assim, se anularão. Portanto, a difração acontece quando se tem uma interferência construtiva ^{44; 45}.

A maioria dos compostos cristalinos apresenta um pouco de fase amorfa, isso significa que não houve tempo de cristalizar os átomos ou moléculas em arranjos ordenados no espaço (estes arranjos são interpretados como picos característicos para cada composto), então uma parte das radiações emitidas são absorvidas por essas partículas não cristalinas com as moléculas ou átomos sem entrar nestes arranjos por isso o sinal na difração é tipo uma montanha ou um ruído mais forte expressados no difratograma ⁴⁶. O fenômeno está representado na Figura 11.

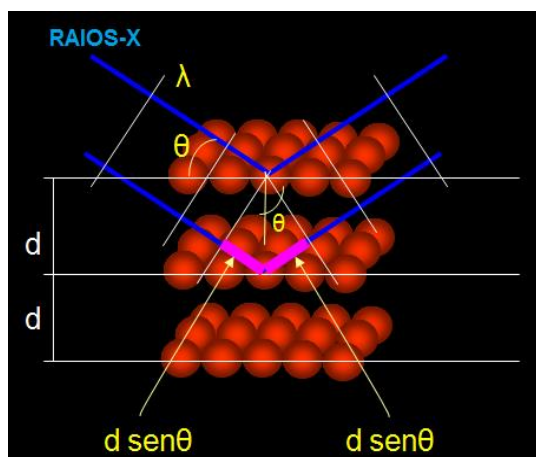


Figura 11- Difração de Raios-X ⁴⁷.

No presente trabalho a técnica foi utilizada com o objetivo de determinar a distância interlamelar do argilomineral nas amostras submetidas ao tratamento térmico e assim determinar a influência do aquecimento na estrutura cristalina. Para isso foi utilizado um difratômetro de raios X marca Bruker, modelo D8 Advance (Figura 12), radiação de cobre (comprimento de onda 0,15406 nm), detector Lynx-eye,

operando a 40 kV e 40 mA, em um intervalo de varredura de 5 a 80° com um passo de 0,025° e tempo de irradiação de 0,5s.



Figura 12-Difratômetro usado nas análises.

4.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A propriedade de condução iônica dos eletrólitos sólidos poliméricos pode ser realizada determinando-se a condutividade por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estas medidas podem ser feitas a uma dada temperatura ou em função desta, sendo que neste último caso é possível à identificação da contribuição e da quantidade das diferentes espécies carregadas na condução ⁴⁸.

A EIE é uma técnica na qual se mede a condutividade iônica de eletrólitos poliméricos que tem como característica a sua utilização em diversas áreas e uma grande vantagem está na facilidade com que os resultados podem ser tratados. Os eventos físicos observados neste tipo de análise são obtidos a partir das medidas das componentes reais e imaginárias de impedância do sistema estudado. Modelos matemáticos são construídos baseados em teorias físicas, com a finalidade de explicar os resultados obtidos ³⁰.

O princípio da técnica de impedância (EIE) consiste em aplicar uma pequena perturbação senoidal de tensão, a uma dada frequência, em uma célula que contém a amostra entre dois eletrodos, gerando assim uma corrente alternada. Em corrente alternada, são requeridos dois parâmetros para relacionar o fluxo de corrente ao potencial aplicado. O que representa a oposição ao fluxo de cargas e é igual à razão

entre a voltagem e a corrente máxima, V_{\max}/I_{\max} , e o outro parâmetro, θ , que é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A combinação desses fatores representa a impedância da célula (Z). Em geral, para uma célula eletroquímica, tanto a magnitude da impedância como seus ângulos de fase são função da frequência aplicada ⁴⁹.

Na teoria de corrente alternada, onde a frequência é diferente de zero, a equação que determina este fenômeno é:

$$E = IZ \quad (3)$$

onde E é a voltagem alternada, I é corrente alternada e Z é impedância.

Um dos modos mais utilizados para apresentar as medidas de impedância é através do gráfico de Nyquist, o qual a impedância pode ser expressa como um número complexo, onde a resistência é o componente real (Z_r), e a capacitância é o componente imaginário (Z_i). Um diagrama de Nyquist apresenta um semicírculo na região de alta frequência e uma variação linear em médias e baixas frequências ⁵⁰, conforme apresentado na figura abaixo:

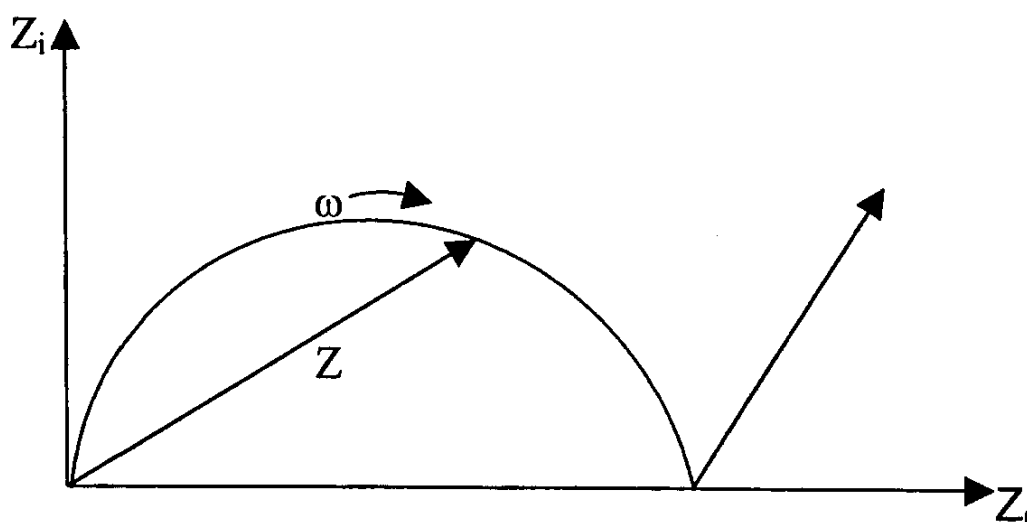


Figura 13- Diagrama de impedância⁴⁹.

A impedância pode ser representada como um ponto sobre um diagrama de fase, onde cada frequência de medida é representada por uma separação de pontos sobre um diagrama de vetores. A distância do ponto à origem corresponde à magnitude da impedância e o ângulo formado com o eixo das abscissas corresponde à diferença de fase (θ) entre a corrente obtida e a voltagem aplicada, ω é a frequência angular ⁵¹.

A condutividade do eletrólito, σ ($1 \Omega\text{cm}$ ou S/cm), pode ser calculada usando a Equação 4, onde o valor R pode ser considerado como Z' ou parte real de impedância, L (cm) a espessura da amostra (eletrólito) e A (cm^2) a área da superfície da amostra coberta pelos eletrodos.

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (4)$$

Para se obter os resultados de impedância utilizamos uma célula como esquematizada na Figura 14, onde as amostras de filmes feitos de alginato de sódio são colocadas entre dois eletrodos e presas com uma tampa de Teflon[®]. Esse conjunto é inserido dentro de uma câmara de vidro que é fechada e ligada a uma bomba de vácuo e instalado dentro de um forno para aquecimento do sistema. O sistema é então ligado ao equipamento para as medições da impedância, que são realizadas da temperatura ambiente até 80°C , de 10 em 10°C .

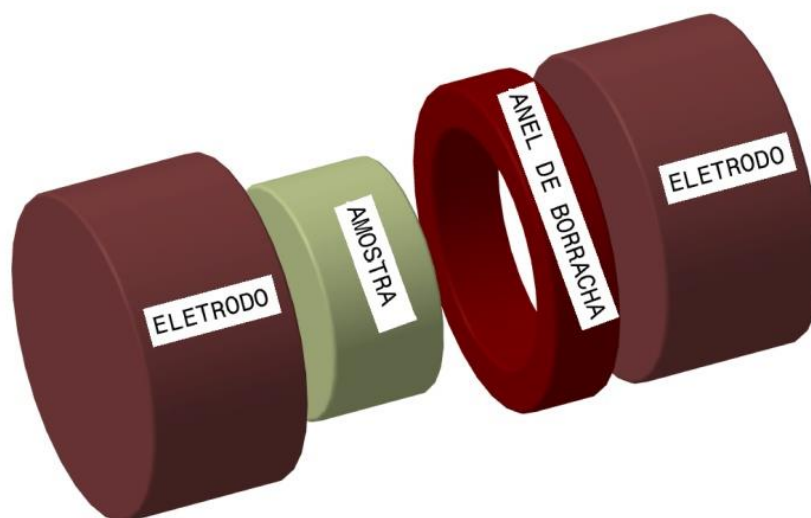


Figura 14- Representação esquemática da técnica de impedância.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das argilas STx-1b-Li⁺ tratadas termicamente em temperaturas de 110°C à 210°C, STx-1b-Li⁺ sem tratamento e STx-1b-Na⁺ por DRX e TG, e dos compósitos Alginato/STx-1b-Li⁺ por DSC e EIE

5.1.1 Caracterização por difração de raios-x (DRX)

As argilas por serem de ocorrência natural, podem conter mesmo após a purificação, impurezas de outros minerais. Deve-se destacar que, dependendo da aplicação, são necessárias mais etapas de purificação para garantir a pureza da argila sem alterar suas propriedades químicas e físicas. Desse modo, é importante que o material a ser utilizado seja sempre caracterizado. A difração de raios-x pode ser uma ferramenta bastante útil para esse tipo de caracterização.

Os difratogramas de raios-X da STx-1b-Na⁺ e STx-1b-Li⁺ (tratadas e não tratada termicamente) apresentaram distancia interplanar (d_{001}) entre 9- 13 Å (Figura 15). Além disso, podem ser observados nas curvas picos relativos à presença de outras espécies cristalinas como quartzo, talco e opala-CT (opala com cristobalita e tridimita).

O espaçamento basal (d_{001}) pode variar em função de vários fatores, incluindo o tipo de cátion trocável e umidade relativa. Os picos assinalados indicam o pico referente ao plano (001), utilizado na determinação do espaçamento basal.

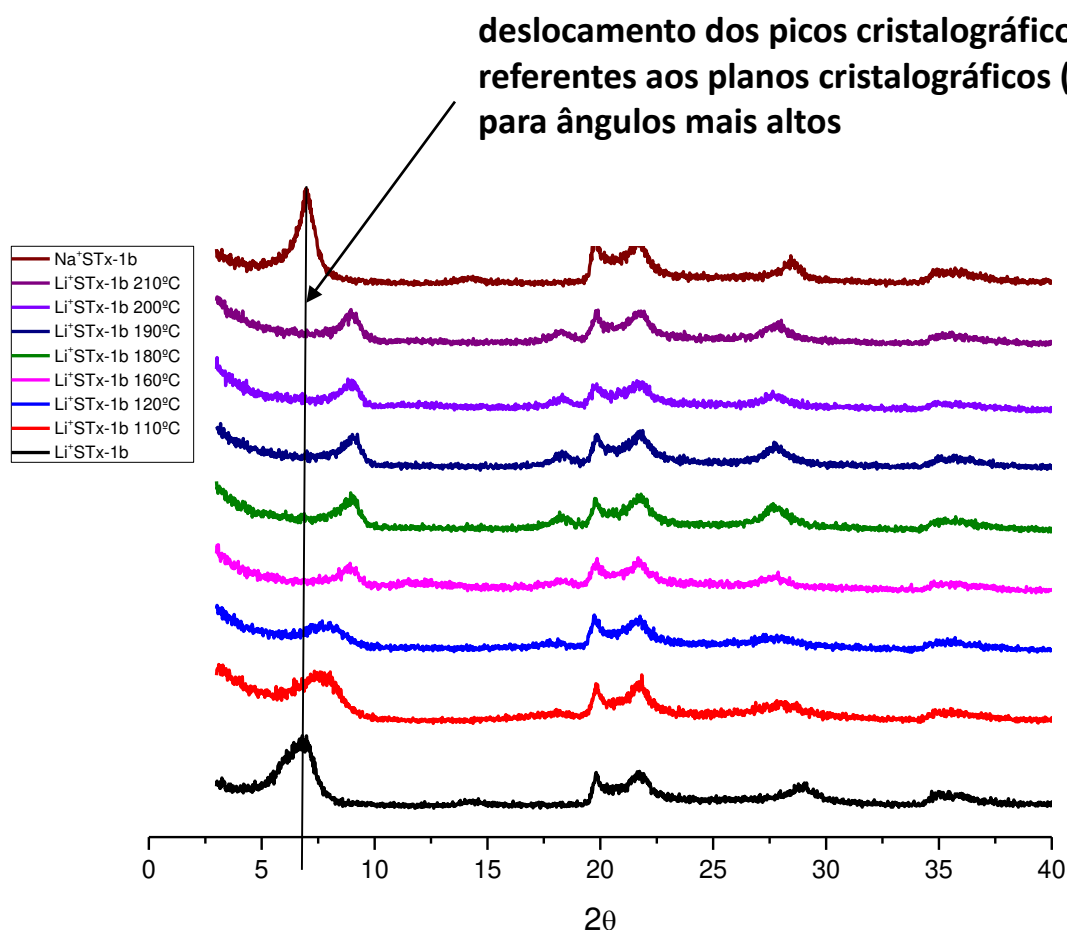


Figura 15- Difratomogramas de raios x para argila STx-1b-Li⁺ tratadas termicamente, sem tratamento e na forma sódica.

A Tabela 4 apresenta os valores do espaçamento basal obtidos a partir das curvas dos espectros de difração apresentadas na Figura 15. Dessa maneira, a difração foi usada para identificar possíveis mudanças estruturais das argilas submetidas a tratamento térmico em diferentes temperaturas e calcular espaçamento interlamelar da argila STx-1b-Li⁺ e STx-1b-Na⁺. À distância interlamelar foi calculada usando a Equação de Bragg (Equação 2) descrita anteriormente. Pode-se observar que as argilas STx-1b-Li⁺ e STx-1b-Na⁺ apesar de apresentarem contra-íons diferentes não apresentam variações significativas no espaçamento interlamelar. Entretanto, à medida que é realizado o tratamento térmico observa-se uma tendência do deslocamento dos picos cristalográficos referentes aos planos cristalográficos (001) para ângulos mais altos e com esse deslocamento evidencia a diminuição do valor do espaçamento basal conforme pode ser observado na Tabela 4. Essa

diminuição pode estar associada à remoção de moléculas de água das regiões interlamelares ⁵².

Tabela 4- Distância interlamelar e valores de 2θ para as argilas.

Amostras de STx-1	2θ	d(Å)
Na ⁺	6,9	12,8
Li ⁺	6,8	13,0
110°C	7,3	12,1
120°C	8,0	11,0
160°C	8,9	9,95
180°C	8,9	9,95
190°C	9,0	9,84
200°C	8,8	10,1
210°C	8,9	9,95

5.1.2 Termogravimetria

No presente estudo foi utilizada técnica de TG para estudar o comportamento térmico da STx-1b-Li⁺ (não tratada e tratadas termicamente) STx-1b-Na⁺. As análises foram realizadas em suporte de amostra aberto de alumina com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar, na vazão de 100 mL min⁻¹. O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 1000 °C.

A Figura 16 apresentam as curvas de TG e DTG das amostras estudadas.

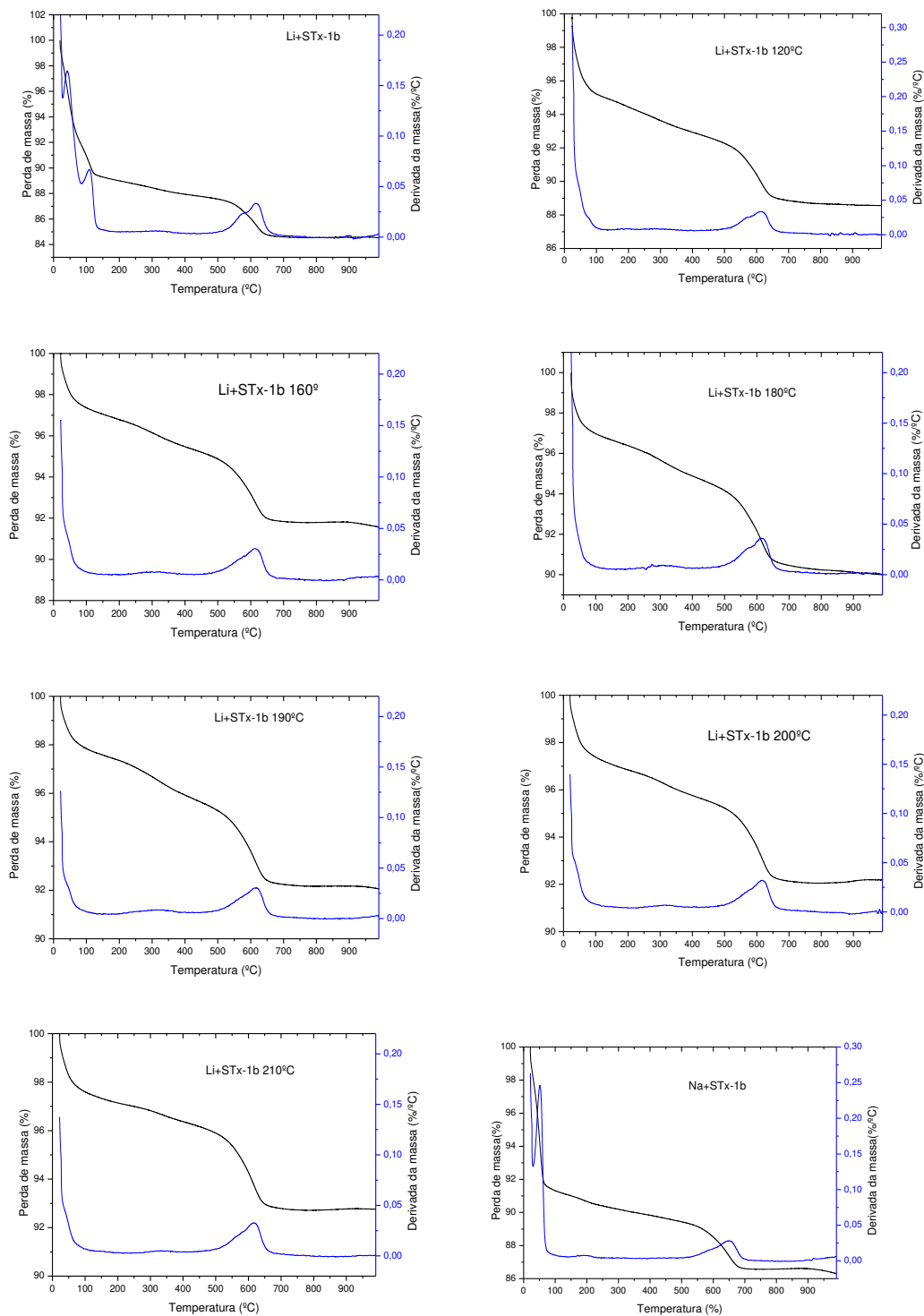


Figura 16-Curvas TG e DTG da argila STx-1b obtidas $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera dinâmica de ar, na vazão de 100 mL min^{-1} . O aquecimento foi feito a partir da temperatura ambiente até 1000°C .

A TG para a STx-1b-Li⁺ não tratada termicamente apresentou três perdas de massa na faixa de 50 a 1000 °C. Dessa maneira, com o aumento da temperatura ocorre a perda da água adsorvida, água quimicamente ligada associada aos contra-íons Li⁺ e água estrutural^{53; 54}.

De uma forma geral todas as amostras tratadas termicamente apresentaram perda de massa inicial na faixa de temperatura referente à perda de água adsorvida e água estrutural. As curvas de TG de STx-1b apresentaram dois estágios de desidratação similares aos encontrados em estudos anteriores⁵⁵.

O desaparecimento do pico referente à perda da água de hidratação concorda com os resultados encontrados por DRX que mostraram que o espaçamento interlamelar diminuiu em função do tratamento térmico. Em adição, foi reportado por TAKAHASHI que a distância interlamelar (001) de montmorilonitas é em torno de 9,6 Å quando nenhuma molécula de água está intercalada entre as lamelas⁵⁶. Os valores encontrados para as argilas tratadas termicamente acima de 110 °C mostram uma tendência a valores próximos de 9,6 Å.

5.1.3 Curvas de DSC

A Figura 17 apresenta as curvas DSC obtidas de -50 a 190 °C para o compósito de Alginato de Sódio e a argila STx-1b-Li⁺ sem sofrer tratamento térmico. A Figura 17(a) apresenta o primeiro ciclo na qual o compósito foi aquecido da temperatura ambiente até 190 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A curva de DSC mostra uma alteração endotérmica na linha base a partir da temperatura ambiente com a formação de um pico que apresenta a base alargada, centrada em 80 °C, que pode ser atribuído a perda de água do compósito. A amostra foi então resfriada até -50 °C e novamente aquecida até 190 °C. Na Figura 17(b) é apresentado o segundo ciclo de aquecimento, no qual observa-se uma suave deflexão da linha-base, centrada em 24 °C esse valor pode estar associado a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Prosseguindo-se o aquecimento, o pico endotérmico de perda de água não é mais observado, como era de se esperar. Acima de 190 °C é descrito na literatura que o alginato pode sofrer alterações na sua estrutura desde a perda de água até a decomposição do polímero⁵⁷.

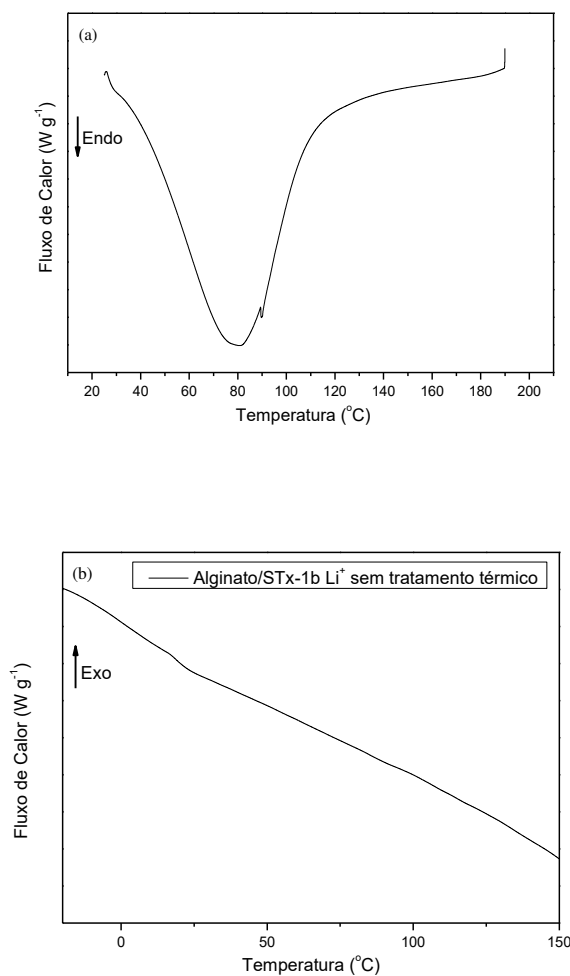


Figura 17- Curvas DSC de aquecimento para as amostras de Alginato/STx-1b-Li⁺ sem tratamento térmico da argila obtidas sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento/resfriamento de 10°C min⁻¹. (a) 25 a 190 °C (b) -50 a 190 °C.

A Figura 18 apresenta as curvas DSC de aquecimento para as amostras de Alginato/STx-1b-Li⁺ sem tratamento térmico da argila e com o tratamento térmico da STx-1b-Li⁺ para as temperaturas de 110 °C, 180 °C e 210 °C. A partir dessas curvas foram determinados os valores das Tg dos compósitos conforme está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5- Valores das Tg para os diferentes compósitos de Alginato/STx-1b-Li⁺ sem tratamento térmico da argila e com o tratamento térmico da STx-1b-Li⁺ para as temperaturas de 110 °C, 180 °C e 210 °C.

Compósito	Tg (°C)
Alginato/STx-1b-Li ⁺ sem tratamento térmico	24
Alginato/STx-1b-Li ⁺ Tratamento térmico 110 °C	30
Alginato/STx-1b-Li ⁺ Tratamento térmico 180 °C	32
Alginato/STx-1b-Li ⁺ Tratamento térmico 210 °C	44

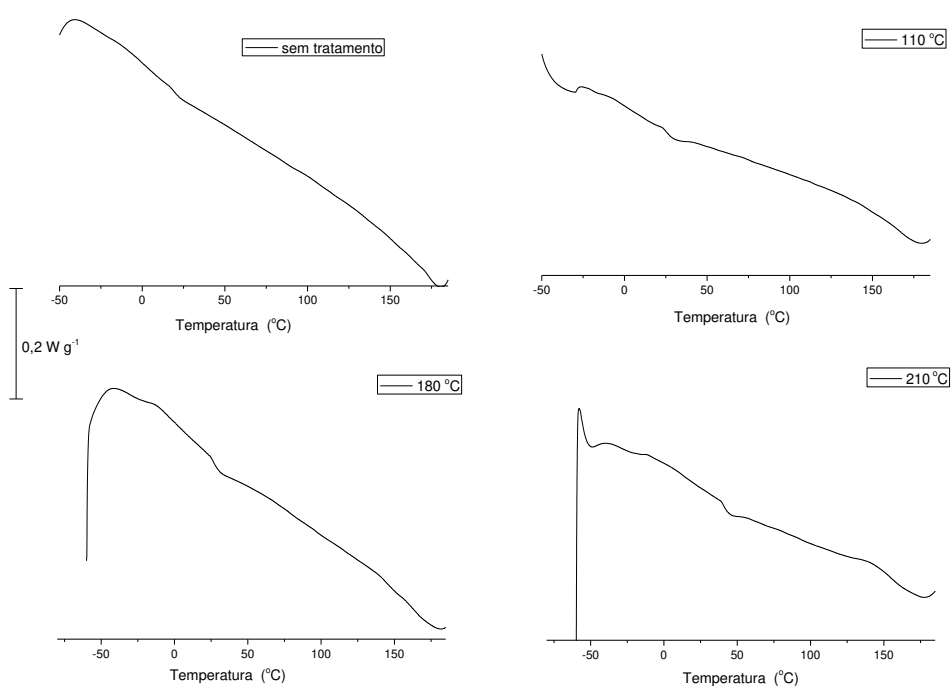


Figura 18-Curvas DSC de aquecimento para as amostras de Alginato/STx-1b-Li⁺ sem tratamento térmico da argila e com o tratamento térmico da STx-1b-Li⁺ para as temperaturas de 110 °C, 180 °C e 210 °C obtidas sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ de -50 a 190 °C.

As curvas DSC para o compósito de Alginato de Sódio e a argila STx-1b-Li⁺ com o tratamento térmico da STx-1b-Li⁺ 110 °C, 180 °C e 210 °C obtidas sob

atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ apresentaram o mesmo comportamento do apresentado para o compósito no qual a argila não foi tratada termicamente. No primeiro ciclo há a presença de um pico endotérmico atribuído a perda de água e no segundo ciclo de aquecimento existe em todas as amostras uma suave deflexão da linha-base atribuída a T_g . Entretanto, observou-se que a temperatura de transição vítrea aumentou a medida que a temperatura do tratamento térmico da argila aumentou.

Este resultado pode indicar que a mobilidade das cadeias diminui nos filmes polímero/argila que contém as argilas tratadas a temperaturas mais altas. O aumento de T_g pode ser atribuído à maior restrição de movimentação das cadeias da fase amorfa em função da presença da argila. Sendo que essa restrição é favorecida nas argilas tratadas termicamente em temperaturas mais elevadas.

5.1.4 Condutividade AC para os filmes de alginato/argila

A definição de impedância de uma interface eletroquímica é associada a obstrução a passagem de corrente, que é gerada por meio de fatores estruturais e dinâmicos da região interfacial, como por exemplo, a distribuição espacial de moléculas de solvente e íons nesta região. Além disso, pode-se estar associada à cinética de processos difusionais. Assim, o uso da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) possibilita a determinação do coeficiente de difusão de espécies eletroativas e as velocidades de reação, dentre outros ⁵⁸. Neste trabalho a EIE foi utilizada para determinar a condutividade iônica dos filmes de Alginato/STx-1b-Li⁺ que foram tratados termicamente.

A Figura 19 apresenta o gráfico do logaritmo da condutividade de filmes de Alginato/STx-1b-Li⁺ em função da temperatura de tratamento térmico que as argilas foram submetidas.

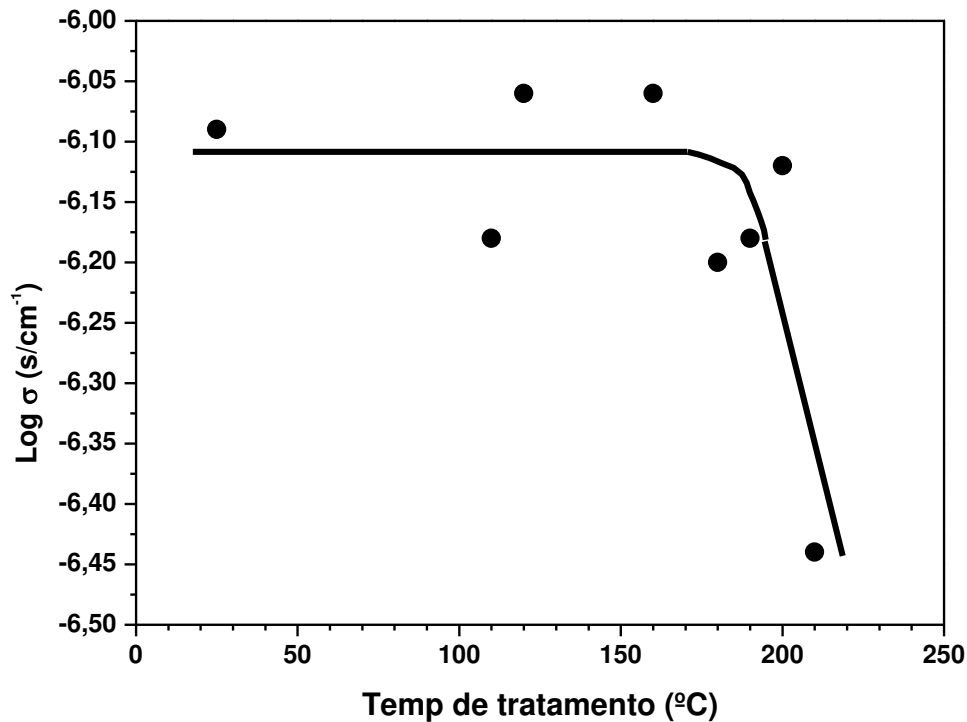


Figura 19- Variação do log da condutividade iônica em função da temperatura de tratamento térmico da argila STx-1b-Li⁺ -Medida realizada em temperatura ambiente.

O gráfico apresentado na Figura 20 apresenta o logaritmo da condutividade em função de $1000/T$ para os filmes de Alginato/STx-1b-Li⁺ tratados termicamente nas temperaturas de 120 °C e 210 °C. As medidas de condutividade AC foram realizadas em função da temperatura no intervalo de 298 K a 333 K.

Observou-se que o tratamento térmico levou a uma redução nos valores da condutividade iônica dos nanocompósitos. A explicação desse resultado decorre que o tratamento térmico com cátions de raio ou volume iônico de tamanho pequeno, notadamente Li⁺, Mg⁺², e Ni⁺², provoca uma diminuição na quantidade de cargas negativas nas lamelas de esmectitas dioctaédricas, as quais perdem a capacidade de expansão. Com isto a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila também fica reduzida, na mesma proporção da redução das cargas.

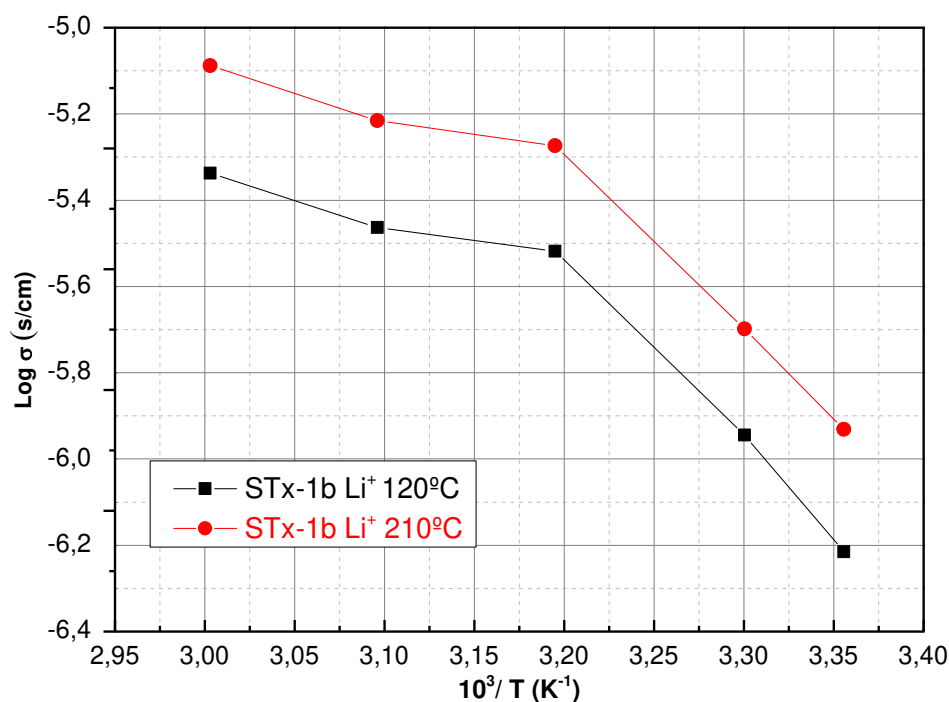


Figura 20-Condutividade iônica dos filmes de Alginato/STx-1b-Li⁺ tratadas a 110 e 120°C submetidas a variação de temperatura durante a análise.

Observa-se na Figura 20 que as amostras estudadas apresentaram um comportamento similar com aumento de condutividade em função da temperatura. Em adição, comparando-se os filmes preparados com argilas a 120 °C e 210 °C observa-se que há para todas as temperaturas um aumento da condutividade para o filme preparado com a argila tratada termicamente a 210 °C.

O aumento da condutividade em função da variação de temperatura durante a análise pode ser explicada por meio do modelo de condução de Arrhenius ⁵⁹ descrito matematicamente pela Equação 5 que considera as espécies responsáveis pela condução estão inseridas em um matriz imóvel e a condução ocorre por meio de sucessivos saltos em posições vacantes na estrutura ⁵⁹.

$$\sigma(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (5)$$

na qual, $\sigma(T)$ representa a condutividade, A o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin.

Existe outro modelo de condutividade conhecido como veicular ⁶⁰ que considera o movimento de íons ocorrendo devido ao movimento de cadeias poliméricas.

Apesar das condutividades obtidas serem baixas para um uso prático, o comportamento da temperatura pode sugerir que a mobilidade de cátions poderia estar relacionada com a mobilidade segmental do polímero se este estiver intercalado entre as lamelas da argila. Além disso, pequenas quantidades de argila adicionadas ao alginato resultam num material com melhor estabilidade estrutural ⁶¹.

6 CONCLUSÃO

A caracterização por difração de raios-x das argilas minerais STx-1b- Na⁺ e STx-1b-Li⁺ (tratadas e não tratada termicamente) mostrou distâncias interlamelares (d_{001}) entre 9-13 Å. Observou-se que com aumento da temperatura de tratamento das argilas houve uma diminuição nos valores de espaçamento basal. As curvas TGA para a argila STx-1b-Li⁺ apresentaram três perdas de massa na faixa em de 50 a 700 °C atribuídas aos diferentes tipos de água presente na argila STx-1b-Li⁺. Por outro lado, as amostras tratadas termicamente apresentaram somente duas perdas de massa.

As curvas DSC para os filmes de alginato de sódio/argila com o tratamento térmico da STx-1b-Li⁺ em 110 °C, 180 °C e 210 °C apresentaram o mesmo comportamento do apresentado para o filme no qual a argila não foi tratada termicamente. Entretanto, observa-se o aumento da T_g . Isto pode indicar que a mobilidade das cadeias diminui nos filmes polímero/argila que contém as argilas tratadas a temperaturas mais altas.

Em relação à condutividade iônica dos filmes de Alginato/STx-1b-Li⁺ tratadas a 110 e 210°C submetidas a variação de temperatura durante a análise mostraram aumento da condutividade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GACESA, P. Alginates. **Carbohydrate Polymers**, v. 8, n. 3, p. 161-182, 1988.
- 2 MORAIS, C., DO VALLE, J.,PIZZIMATO, A. Coloides de algas marinhas-considerações sobre os alginatos. **Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 2, p. 11, 1988.
- 3 IWAKI, Y. O. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 4 MANO, E. B. M., L.C. **Introdução a polímeros**. 2. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.
- 5 GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan - a review. **Journal of Controlled Release**, v. 114, n. 1, p. 1-14, 2006.
- 6 CHAN, L. W.; LEE, H. Y.; HENG, P. W. S. Production of alginate microspheres by internal gelation using an emulsification method. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, n. 1-2, p. 259-262, 2002.
- 7 MCHUGH, D. J. **A guide to the seaweed industry**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2003. 105
- 8 _____. Production, properties and uses of alginates. In: (Ed.). **Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1987.
- 9 GOMES, C. F. **Argilas - o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- 10 SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
- 11 HARVEY, C. C.; MURRAY, H. H. Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization. **Applied Clay Science**, v. 11, n. 5-6, p. 285-310, 1997.
- 12 ANADÃO, P. **Tecnologia de nanocompósitos Polímero/Argila**. São Paulo: Artliber, 2012. 112
- 13 FOLETTTO, E. L. V., C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal. v. 4, n. 3, p. 5, 2001.

- 14 STUL, M. S.; UYTTERHOEVEN, J. B. Interlamellar Sorption of Ethanol on Montmorillonite Clays with Different Layer Charges. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 71, n. 6, p. 1396-1401, 1975.
- 15 SPAZIANI, E. C. F. **Estudo das interações entre o azul de metileno e partículas de argilas com diferentes capacidades de troca catiônica**. 2002. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 16 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.
- 17 VALANDRO, S. R. **Polimerização foto iniciada e degradação foto-oxidativa de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila)/argilas organofílicas**. 2013. 114f. Dissertação (Mestrado em Ciências- Físico-Química). Instituto de Química de São Carlos, Univeridade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 18 AJAYAN, P. M. S., L.S.;BRAUN,P.V. . **Nanocomposite science and techonology**. Weinhein: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. 230
- 19 RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.
- 20 PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.
- 21 MADEJOVA, J. et al. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (I) Mid-infrared region. **Clay Minerals**, v. 35, n. 5, p. 739-751, 2000.
- 22 GREENE-KELLY, R. Irreversible dehydration in montmorillonite. **Clay Minerals Bulletin**, v. 1, p. 7, 1952.
- 23 BUJDAK, J. et al. Fixation of Lithium Cations in Montmorillonite. **Chemical Papers-Chemicke Zvesti**, v. 45, n. 4, p. 499-507, 1991.
- 24 MADEJOVA, J. et al. Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charge montmorillonite with various Li contents. **Clay Minerals**, v. 31, n. 2, p. 233-241, 1996.
- 25 CALVET, R.; PROST, R. Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 19, n. 3, p. 175-&, 1971.
- 26 LUCA, V.; CARDILE, C. M. Thermally Induced Cation Migration in Na and Li Montmorillonite. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 16, n. 1, p. 98-103, 1988.

- 27 R, T. Cation migration in montmorillonites. **American Mineralogist**, v. 47, p. 5, 1962.
- 28 MADEJOVA, J. et al. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites. (II) Near-infrared region. **Clay Minerals**, v. 35, n. 5, p. 753-761, 2000.
- 29 MACCALLUM, J. R. V., C. A. **Polymer Electrolyte Reviews**. London: Elsevier Applied Sciences 1987.
- 30 FAUTEUX, D. et al. Lithium Polymer Electrolyte Rechargeable Battery. **Electrochimica Acta**, v. 40, n. 13-14, p. 2185-2190, 1995.
- 31 NICOTERA, I. et al. A study of stability of plasticized PEO electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 146, n. 1-2, p. 143-150, 2002.
- 32 BERTHIER, C. et al. Microscopic Investigation of Ionic-Conductivity in Alkali-Metal Salts Poly(Ethylene Oxide) Adducts. **Solid State Ionics**, v. 11, n. 1, p. 91-95, 1983.
- 33 OSMAN, Z.; IBRAHIM, Z. A.; AROF, A. K. Conductivity enhancement due to ion dissociation in plasticized chitosan based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 44, n. 2, p. 167-173, 2001.
- 34 DRAGUNSKI, D. C. **Preparação de eletrólitos sólidos poliméricos a partir do amido**. 2003. 163f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 35 WUNGU, T. D. K. et al. A density functional theory study on the origin of lithium-montmorillonite's conductivity at low water content: A first investigation. **Solid State Communications**, v. 152, n. 19, p. 1862-1866, 2012.
- 36 VAN OLPHEN, H. F., J.J. **Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals providing those involved in clay research and industrial application with sets of authoritative data describing the physical and chemical properties and mineralogical composition of the available reference materials**. 1. Oxford: Pergamon Press, 1979. 346
- 37 CAVALHEIRO, C. C. S. **Estudo das interações entre corantes catiônicos e partículas de argila em suspensão**. 1995. 194f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 1995.
- 38 GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic-Dyes with Clays .1. Methylene-Blue and Neutral Red on Montmorillonite and Hectorite. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3749-3753, 1994.

- 39 IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1. São Paulo: Giz, 2004.
- 40 WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3. New York: John Wiley, 1986.
- 41 CARVALHO FILHO, M. A., S. **Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto (escândio), no estado sólido**. 2000. 145f. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- 42 CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.
- 43 LUCAS, E. F. **Caracterização de polímeros determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366
- 44 CALISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 5. New York: John Wiley, 2000.
- 45 BLEICHER, L., SASAKI, J.M. **Introdução à Difração de Raios-X em Cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000. 20
- 46 MARTINS, R. A. A Descoberta dos Raios X: O primeiro comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, p. 19, 1998.
- 47 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 555
- 48 CANTO, L. B. **Investigação de novos condutores iônicos sólidos híbridos sílica-polietilenoglicol para utilização em dispositivos eletrocrômicos**. 1996. 33 (Monografia (bacharel)). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 49 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987.
- 50 GIROTTO, E. M. D. P., M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, v. 22, n. 3, p. 11, 1999.
- 51 WANG, F. C. Y. Polymer additive analysis by pyrolysis-gas chromatography I. Plasticizers. **Journal of Chromatography A**, v. 883, n. 1-2, p. 199-210, 2000.
- 52 CHIPERA, S. J.; BISH, D. L. Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-ray diffraction analyses. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 5, p. 398-409, 2001.

- 53 SCHILLING, M. R. Effects of Sample-Size and Packing in the Thermogravimetric Analysis of Calcium Montmorillonite Stx-1. **Clays and Clay Minerals**, v. 38, n. 5, p. 556-558, 1990.
- 54 OLEWNIK, E.; GARMAN, K.; CZERWINSKI, W. Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n. 1, p. 323-329, 2010.
- 55 BISH, D. L. D., C. J.; GIESE JR, R.F.; GUGGENHEIM, S.; KOSTER VAN GROSS, A.F.; RAMIK, R.A.; WICKS, F. J. **Thermal Analysis in Clay Science**. Boulder: The Clay Minerals Society, 1990.
- 56 TAKAHASHI, C.; SHIRAI, T.; FUJI, M. Study on intercalation of ionic liquid into montmorillonite and its property evaluation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2-3, p. 681-686, 2012.
- 57 SOUZA, K. V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 2009. 192f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- 58 CERON, J. C. **Membranas a base de DNA e DNA-PEDOT:PSS para células solares sensibilizadas por corante**. 2013. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 59 MONTEMOR, M. F.; SIMOES, A. M. P.; FERREIRA, M. G. S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, n. 4-5, p. 491-502, 2003.
- 60 KREUER, K. D. Proton conductivity: Materials and applications. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 3, p. 610-641, 1996.
- 61 SULTAN, M. T. et al. Preparation and Characterization of an Alginate/Clay Nanocomposite for Optoelectronic Application. **Multi-Functional Materials and Structures Iii, Pts 1 and 2**, v. 123-125, p. 751-754, 2010.