



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

**Materiais Híbridos formados pelo Ânion Ditiocarbimato
[C₇H₇SO₂NCS₂]²⁻ . 2 H₂O e Hidroxissais Lamelares de Zinco:
Síntese, Caracterização e Estudos de Vulcanização de
Borracha Natural.**

Eline Barbosa Ferreira

Itajubá, maio de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

**Materiais Híbridos formados pelo Ânion Ditiocarbimato
[C₇H₇SO₂NCS₂]²⁻ . 2 H₂O e Hidroxissais Lamelares de Zinco:
Síntese, Caracterização e Estudos de Vulcanização de
Borracha Natural.**

Eline Barbosa Ferreira

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais como
Parte dos requisitos para obtenção
Do Título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Ciência dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fábio da Silva Lisboa

Coorientador: Prof. Dr. Eder do Couto Tavares

Itajubá, maio de 2023

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

À minha família em primeiro lugar, por todo o apoio que sempre recebi.
Especialmente aos meus pais que sempre investiram na minha educação.

À minha irmã, Elis, por sempre estar ao meu lado e me ajudar nas escolhas difíceis.

Aos meus primos, por serem meus irmãos e amigos.

Ao meu companheiro, Antonio, por estar presente nos momentos mais difíceis.

Aos meus amigos, por todos os momentos e alegrias, especialmente aos amigos do meio acadêmico por compartilharem dos mesmos sentimentos, sonhos e tornarem mais fáceis os dias.

Ao meu orientador e coorientador, pelo suporte além da pesquisa.

Aos laboratórios LaCSin, LaSSH, LCE e LSPS e ao grupo GCLam, pelo suporte.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA-UFRJ), pelos ensaios de vulcanização e testes mecânicos.

Aos técnicos (as) da CEQ.

À Universidade Federal de Itajubá e ao Instituto de Física e Química, pelo apoio ao desenvolvimento dessa pesquisa.

À CAPES, por financiar um sonho.

“Estou entre aqueles que pensam que a ciência tem uma grande beleza.”
(Marie Curie)

Resumo

O estudo sobre materiais lamelares têm recebido muito destaque nas últimas décadas devido às inúmeras possibilidades de aplicações, dentre as quais estão: preparo de materiais adsorventes, catalisadores, dispositivos para liberação de fármacos e sensores. Neste contexto, destacam-se os materiais híbridos inorgânico-orgânico, que podem ser formados a partir da interação entre matrizes lamelares inorgânicas, com a intercalação de moléculas orgânicas entre as camadas do componente lamelar. Os ditiocarbimatos (DCBI), ânions orgânicos passíveis de serem intercalados em matrizes lamelares, são conhecidos na literatura por suas propriedades fungicidas, bactericidas e pela sua capacidade de formar complexos metálicos, os quais apresentam atividades como aceleradores da vulcanização da borracha. Vale ressaltar que até o momento não são encontrados relatos na literatura de hidroxissais de zinco (hidroxinitrato ou hidroxiacetato) intercalados e/ou funcionalizados com o ânion ditiocarbimato. O objetivo deste trabalho foi a síntese, caracterização, avaliação da estabilidade em meio aquoso destes compostos híbridos inéditos e testes deles como aceleradores da vulcanização de borracha. Os compostos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRXP), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios X (MEV/EDS). Todos os compostos sintetizados foram testados como aceleradores no processo de vulcanização da borracha. Os resultados de DRXP indicaram que os hidroxissais, obtidos sem a presença do ânion ditiocarbimato, apresentaram boa cristalinidade e, após serem submetidos a reações de troca-iônica ou terem sido sintetizados via coprecipitação, foram obtidos produtos intercalados e/ou funcionalizados com o ânion orgânico ditiocarbimato, mantendo-se a estrutura básica da matriz lamelar de zinco. Os dados de FTIR sugerem que os ânions acetato interagem com a lamela de forma bidentada, os ânions nitrato encontram-se livres nos espaços interlamelares e os ânions DCBI interagem com as lamelas pela porção CS₂. Os estudos cinéticos, realizados a partir de dados obtidos por meio de UV-vis, comprovaram a instabilidade do ânion DCBI em meio básico, porém o ânion se mostrou mais estável do que quando em meio aquoso. O estudo de liberação em meio aquoso feito a partir de suspensões dos compostos híbridos HAcZ-iDCBI, HAcZ-fDCBI e HNZ-iDCBI indicou uma maior estabilidade do ânion devido a sua interação com as matrizes. Além disso, os resultados indicaram a presença de ânion no meio reacional durante o tempo de síntese e corroboram com os dados de DRXP e tamanho do DCBI na análise da integridade do ânion presente nas estruturas intercaladas. As técnicas de MEV/EDS apontam morfologias com formas sem tamanho bem definido e distribuição uniforme dos elementos pela superfície. Os testes dos sólidos como aceleradores no processo de vulcanização da borracha e ensaios mecânicos foram comparados com o acelerador comercial ZDEC, as amostras que mostraram melhores resultados foram HNZ, HNZ-fDCBI e HNZ-iDCBI. Todas as amostras se mostraram ativas como aceleradores, embora mais lentas e com níveis de reticulação inferiores, apresentaram vantagem com relação ao tempo de pré cura e torque mínimo. Os ensaios mecânicos indicaram que as amostras sintetizadas apresentam menor resistência ao rasgamento e maior alongamento a ruptura quando comparadas ao ZDEC.

Palavras-chave: Hidroxissais de zinco, Ditiocarbimato, Intercalação, Funcionalização, Estabilidade, Vulcanização.

Abstract

The study of layered materials has received much attention in recent decades due to the numerous possibilities of applications, such as the preparation of adsorbent materials, catalysts, devices for releasing drugs, and sensors. In this context, inorganic-organic hybrid materials stand out, which can be formed from the interaction between inorganic matrices, with the intercalation of organic molecules between the layers of the layered component. Dithiocarbimates (DCBI), organic anions that can be intercalated in suitable layered matrices, are known in the literature for their fungicidal and bactericidal properties and the capacity to form metallic complexes, which present activities as rubber vulcanization accelerators. It is noteworthy that, so far, there are no reports in the literature about zinc hydroxy salts (hydroxynitrate or hydroxyacetate) intercalated and/or functionalized with dithiocarbamate anions. The purpose of this work was the synthesis, characterization, and evaluation of the stability in the aqueous medium of these unpublished hybrid compounds and their tests as accelerators of rubber vulcanization. The compounds obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), vibrational spectroscopy in the infrared region (IR), electronic spectroscopy in the ultraviolet-visible region (UV-Vis), scanning electron microscopy, and energy dispersive X-rays (SEM /EDS). All synthesized compounds were tested as accelerators in the rubber vulcanization process. The XRD results indicated that the hydroxy salts, obtained without the presence of the dithiocarbamate anion, presented good crystallinity and, after being submitted to ion exchange reactions or having been synthesized via coprecipitation, products intercalated and/or functionalized with the organic anion were obtained, maintaining the basic structure of the layered structure. FTIR data suggest that acetate anions interact with the layers in a bidentate manner, nitrate anions are free in the interlayer spaces, and DCBI anions interact with the layers through the CS₂ portion. The kinetic studies carried out from data obtained through UV-vis confirmed the instability of the DCBI anion in a basic medium, however the anion was more stable than when in an aqueous medium. The release study in an aqueous medium made from suspensions of the hybrid compounds HAcZ-iDCBI, HAcZ-fDCBI, and HNz-iDCBI indicated greater stability of the anion due to its interaction with the matrices. In addition, the results indicated the presence of an anion in the reaction medium during the synthesis time and corroborate with the data of DRXP and DCBI size in the analysis of the integrity of the anion present in the intercalated structures. SEM/EDS techniques indicate morphologies with shapes without well-defined sizes and uniform distribution of elements over the surface. Tests of solids as accelerators in the rubber vulcanization process and mechanical tests were compared with the commercial accelerator ZEDC. The samples that showed better results were HNz, HNz-fDCBI, and HNz-iDCBI. All samples were active as accelerators, although slower and with lower crosslinking levels, they had an advantage in terms of pre-cure time and minimum torque. Mechanical tests indicated that the synthesized samples have lower tear resistance and higher elongation at break when compared to ZEDC.

Keywords: Zinc hydroxy salts, Dithiocarbamate, Intercalation, Functionalization, Stability, Vulcanization.

Lista de abreviaturas e siglas

- HSL – Hidroxissal lamelar
- HAcZ – Hidroxiacetato de zinco
- HNZ – Hidroxinitrato de zinco
- HNC – Hidroxinitrato de cobre
- HDL – Hidróxido Duplo Lamelar
- DCBI – Ditiocarbimato de potássio
- HAcZ-iDCBI – Hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato
- HAcZ-fDCBI – Hidroxiacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato
- HNZ-iDCBI – Hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato
- HNZ-fDCBI – Hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato
- HSL-iDCBI – Hidroxissal lamelar intercalado com ditiocarbimato
- HSL-fDCBI – Hidroxissal lamelar funcionalizado com ditiocarbimato
- DRXP – Difração de raios X pelo método do pó
- FTIR – Espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada
- UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta-visível
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- EDS - Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
- BN - Borracha Natural
- ZDEC - bis(dietilditiocarbamato)zinco
- TESPT - Bis[3-(trietoxisilil)propil] Tetrassulfeto
- DMF - Dimetilformamida
- LaCSin - Laboratório Curie de Sínteses
- LSPS – Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares
- UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá
- LaSSH – Laboratório de Síntese de Sistemas Heterocíclicos
- LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural
- IMA - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
- IUPAC – União internacional de química pura e aplicada
- UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Lista de ilustrações

Figura 1- Representação da estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$ -----	17
Figura 2 – Representação de diferentes tipos de interação entre uma matriz lamelar genérica e o ânion ditiocarbimato. (a) composto de intercalação e (b) composto funcionalizado -----	19
Figura 3 - Representação da estrutura do hidroxinitrato de cobre (HNC), tipo I, (a) vista pelo eixo <i>c</i> e (b) vista pelo eixo <i>a</i> , e hidroxinitrato de zinco (HNZ), tipo II, (c) vista pelo eixo <i>c</i> e (d) vista pelo eixo <i>a</i> -----	21
Figura 4 – Representação da estrutura de tipo II com carga residual, vista ao longo do eixo <i>c</i> -----	22
Figura 5 - Representações das frações das estruturas referentes aos ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b) -----	23
Figura 6 - Representação da estrutura otimizada do ânion ditiocarbimato utilizado no trabalho -----	24
Figura 7 – Representações das estruturas canônicas de ressonância para o ânion DCBI -----	24
Figura 8 - Representação da reação de vulcanização da borracha natural -----	26
Figura 9 - Representação da estrutura de um acelerador comercial utilizado, bis(dietilditiocarbamato)zinco (ZDEC) -----	27
Figura 10 – Esquema para síntese dos hidroxissais -----	30
Figura 11 – Esquema para síntese do ditiocarbimato -----	31
Figura 12 – Esquema de síntese para intercalação de forma direta -----	32
Figura 13– Esquema de síntese para a reação de funcionalização -----	33
Figura 14 – Difratoograma de raios X do sólido hidroxiacetato de zinco -----	38
Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do sólido hidroxiacetato de zinco -----	39
Figura 16 – Representação da estrutura HAcZ com os ânions acetato coordenados em forma de ponte bidentada -----	40
Figura 17 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxiacetato de zinco com aproximação de 3.000 vezes -----	41
Figura 18 - Espectros de raiosX por energia dispersiva do sólido hidroxiacetato de zinco. (a) Imagem por MEV e análise pontual, (b) espectro de EDS obtido na análise semiquantitativa, (c) mapa elementar oxigênio e (d) mapa elementar zinco -----	42
Figura 19 – Difratoograma de raios X do sólido hidroxinitrato de zinco -----	43
Figura 20 – Representação da estrutura HNZ com os ânions nitrato na simetria D_{3h} -----	44
Figura 21 – Espectro obtido na região do infravermelho do sólido hidroxinitrato de zinco --	45

Figura 22 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxinitrato de zinco com aproximação de 10.000 vezes -----	46
Figura 23 - Espectros de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxinitrato de zinco. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) espectro de EDS obtido na análise semiquantitativa, (C) mapa da análise elementar, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar oxigênio, e (F) mapa elementar zinco -----	47
Figura 24 – Espectro na região do infravermelho do ditiocarbimato de potássio $K_2[C_7H_7SO_2NCS_2^{2-}].H_2O$ -----	48
Figura 25 – Espectros coletados na região no UV-Vis, em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ , do ânion ditiocarbimato($C_7H_7SO_2NCS_2^{2-}$) -----	49
Figura 26 – Curva da cinética de degradação do DCBI em NaOH obtida a partir da banda em 304 nm -----	50
Figura 27 – Ajuste linear de seis pontos, com concentrações diferentes, obtidos a partir da banda em 304 nm -----	52
Figura 28 – Espectros coletados na região no UV-Vis, em solução aquosa, do ânion ditiocarbimato ($C_7H_7SO_2NCS_2^{2-}$) -----	53
Figura 29 – Curva da cinética de degradação do DCBI em água obtida a partir da banda em 306 nm -----	54
Figura 30 – Ajuste linear de cinco pontos, com concentrações diferentes, obtidos a partir da banda em 306 nm -----	55
Figura 31 – Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxiacetato de zinco (curva em azul) e hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato (curva em vermelho). (A) de 3 a 70° e (B) ampliação da região de 3 a 9° de 2θ -----	56
Figura 32 – Representação da estrutura de intercalação HAcZ-iDCBI proposta -----	57
Figura 33 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva preta), hidroxiacetato de zinco (curva azul) e produto de intercalação (curva vermelha). Em (A) estão os espectros na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ e em (B) uma ampliação da região de 1670 a 630 cm ⁻¹ -----	58
Figura 34 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato com aproximação de 1.500 vezes -----	60
Figura 35 – Micrografia e Espectro de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) espectro de EDS para a análise semiquantitativa,(C) mapa elementar oxigênio, (D) mapa elementar enxofre, (E) mapa elementar zinco e (F) mapa elementar nitrogênio -----	61

Figura 36 - Espectro na região no UV-Vis do sobrenadante contendo o material HAcZ-iDCBI de 200 a 400 nm (A) e 245 a 295 nm (B) -----	63
Figura 37 – Curva da cinética de degradação do HAcZ-iDCBI obtida a partir da banda em 273 nm -----	64
Figura 38 – Espectro na região do infravermelho do composto HAcZ-iDCBI após 16h em água -----	64
Figura 39 – Representação dos produtos de degradação do DCBI em meio aquoso -----	65
Figura 40 – Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxacetato de zinco (curva em azul) e hidroxacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (curva em vermelho). (A) 10 a 70° (B) ampliação de 3 a 10° -----	66
Figura 41 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva preta), hidroxacetato de zinco (curva azul) e produto funcionalizado (curva vermelha). (A) espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e (B) ampliação da região de 1350 a 750 cm^{-1} -----	67
Figura 42 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato com aproximação de 2.000 vezes -----	68
Figura 43 – Micrografia e Espectro de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) análise semiquantitativa, (C) mapa elementar enxofre, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar oxigênio e (F) mapa elementar zinco -----	70
Figura 44 - Espectro na região no UV-Vis do material HAcZ-fDCBI (A) de 200 a 400 nm e (B) de 240 a 282 nm -----	71
Figura 45 - Curva da cinética de degradação do material HAcZ-DCBI obtida a partir da banda em 225nm -----	72
Figura 46 – Espectro na região do infravermelho do composto HAcZ-fDCBI após 16h em água -----	72
Figura 47 – Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato (curva em vermelho) -----	74
Figura 48 – Representação da estrutura de intercalação HNZ-iDCBI proposta -----	74
Figura 49 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva em preto), hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e produto de intercalação (curva em vermelho). Em (A) estão os espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e em (B) uma ampliação da região de 1710 cm^{-1} a 760 cm^{-1} -----	75

Figura 50 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato com aproximação de 5.000 vezes -----	76
Figura 51 - Espectros de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) análise semiquantitativa, (C) mapa elementar oxigênio, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar enxofre e (F) mapa elementar zinco -----	78
Figura 52 - Espectro na região do UV-Vis do material HNZ-iDCBI -----	79
Figura 53 - Curva da cinética de degradação da banda em 301nm do material HNZ-iDCBI -----	80
Figura 54 – Espectro na região do infravermelho do composto HNZ-iDCBI após 16h em água -----	80
Figura 55 - Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (curva em vermelho) -----	81
Figura 56 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva em preto), hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e produto funcionalizado (curva em vermelho). Em (A) espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e em (B) ampliação da região de 1710 a 760 cm^{-1} -----	83
Figura 57 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato com aproximação de 1.000 vezes -----	84
Figura 58 - Espectros de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) análise semiquantitativa, (C) mapa elementar zinco, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar enxofre e (F) mapa elementar oxigênio -----	85
Figura 59 - Espectro na região do UV-Vis do material HNZ-fDCBI -----	86
Figura 60 – Espectro na região do infravermelho do composto HNZ-fDCBI após 16h em água -----	87
Figura 61 – Curvas reométricas para todas as composições -----	88
Figura 62 – Propriedades mecânicas de rasgamento das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC -----	91
Figura 63 - Propriedade mecânica de energia de ruptura das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC -----	93

Figura 64 - Propriedade mecânica de alongamento à ruptura das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC ----- 94

Figura 65 - Propriedade mecânica de tensão à ruptura das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC ----- 94

Lista de tabelas

Tabela 1 – Modos vibracionais presentes no sólido hidroxiacetato de zinco -----	41
Tabela 2 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HAcZ -----	43
Tabela 3 – Modos vibracionais presentes no sólido hidroxinitrato de zinco -----	46
Tabela 4 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HNZ -----	47
Tabela 5 – Modos vibracionais presentes no ditiocarbimato de potássio -----	50
Tabela 6 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HAcZ, DCBI e HAcZ-iDCBI -----	60
Tabela 7 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HAcZ-iDCBI -----	61
Tabela 8 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI, HAcZ-iDCBI e HAcZ-iDCBI após 16 horas em água -----	66
Tabela 9 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HAcZ, DCBI e HAcZ-fDCBI -----	69
Tabela 10 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HAcZ-fDCBI -----	70
Tabela 11 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI, HAcZ-fDCBI e HAcZ-fDCBI após 16 horas em água -----	74
Tabela 12 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HNZ, DCBI e HNZ-iDCBI -----	77
Tabela 13 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HNZ-iDCBI -----	78
Tabela 14 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI, HNZ-iDCBI e HNZ-iDCBI após 16 horas em água -----	82
Tabela 15 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HNZ, DCBI e HNZ-fDCBI -----	85
Tabela 16 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HNZ-fDCBI -----	86
Tabela 17 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI, HNZ-fDCBI e HNZ-fDCBI após 16 horas em água -----	87

Tabela 18 – Parâmetros reométricos das amostras HNZ, HAcZ, HNZ-fDCBI, HAcZ-fDCBI, HNZ-iDCBI, HAcZ-iDCBI e vulcanizador comercial ZDEC -----	89
Tabela 19 – Propriedades mecânicas de rasgamento das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC -----	91
Tabela 20 - Propriedades mecânicas de tração das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC -----	93

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Compostos lamelares	18
1.2 Hidroxissais lamelares de zinco	21
1.3 Ditiocarbimato	24
1.4 Processo de vulcanização	26
2. OBJETIVOS	29
2.1 Objetivo geral	29
2.2 Objetivos específicos	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1 Materiais e reagentes	30
3.2 Síntese dos hidroxissais	30
3.3 Síntese do ditiocarbimato	31
3.4 Intercalação direta do ditiocarbimato (HSL-iDCBI)	32
3.5 Funcionalização do ditiocarbimato na matriz inorgânica (HSL-fDCBI) ---	33
3.6 Métodos de caracterização	34
3.6.1 Difractometria de raios X pelo método do pó (DRXP)	34
3.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)	35
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	35
3.6.4 Testes de estabilidade em solução básica	36
3.6.5 Testes de estabilidade em solução aquosa	36
3.6.6 Testes de vulcanização da borracha	37
3.6.7 Testes mecânicos	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Hidroxiacetato de zinco (HAcZ)	39
4.2 Hidroxinitrato de zinco (HNZ)	43
4.3 Ditiocarbimato (DCBI)	49
4.3.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em meio básico	50
4.3.2 Cinética da degradação do ânion DCBI em meio aquoso	53
4.4 Hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato (HAcZ-iDCBI) --	56
4.4.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HAcZ-iDCBI	62

4.5 Hidroxiacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (HAcZ-fDCBI) -	66

4.5.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HAcZ-fDCBI -----	71
4.6 Hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato (HNZ-iDCBI) ----	74
4.6.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HNZ-iDCBI -----	79
4.7 Hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (HNZ-fDCBI) ---	82

4.7.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HNZ-fDCBI -----	87
4.8 Testes de vulcanização da borracha -----	88
4.9 Testes mecânicos -----	91
4.9.1 Rasgamento -----	91
4.9.2 Tração -----	93
5. CONCLUSÃO -----	97
Referências bibliográficas -----	100

1. Introdução

1.1 Compostos Lamelares

Compostos lamelares possuem sua estrutura organizada em camadas bidimensionais, chamadas de lamelas. Estas interagem por meio de ligações covalentes ao longo das direções cristalográficas *a* e *b*, quando estas definem as direções das interações intramoleculares. Durante a formação da estrutura ocorre o empilhamento dessas camadas ao longo de uma direção cristalográfica, em geral, referente ao eixo *c*, que por sua vez, estabelecem interações de van der Waals (Prestopino, G. et al. 2019). A Figura 1 é uma representação da estrutura de um composto lamelar conhecido como brucita, $Mg(OH)_2$.

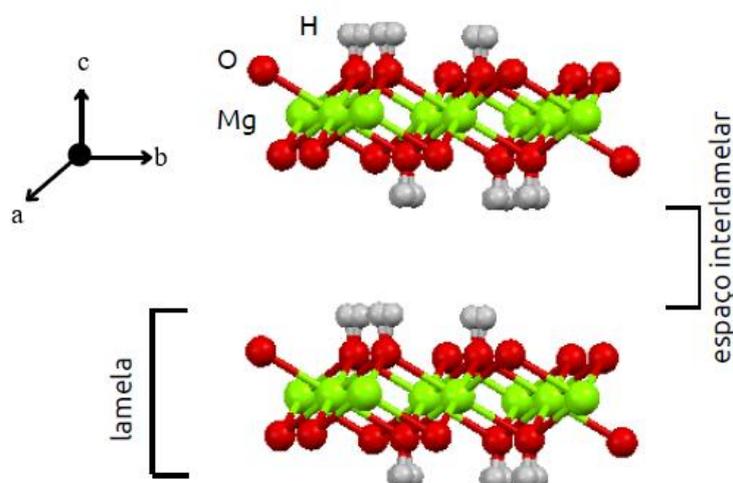


Figura 1- Representação da estrutura da brucita, $Mg(OH)_2$. Fonte: Saifullah, B. et al. International Journal of Nanomedicine 2015 10: 5609-5633. Originally published by and used with permission from Dove Medical Press Ltd. Visualizado com o Programa Mercury, versão 3.8. Adaptado pela autora.

Os compostos lamelares, além de lamelas, possuem os espaços interlamelares (ver Figura 1), os quais são gerados a partir do empilhamento das camadas ao formar a estrutura, sendo a região de predominância das interações intermoleculares, que são uma característica fundamental desses compostos, pois nesse espaço espécies químicas diversas como, por exemplo, moléculas e íons orgânicos, podem ser alocados, e desta forma gerar materiais com propriedades diferentes das presentes nos compostos

isolados (Alemán, J. V. et al. 2007). Como exemplos de materiais lamelares podem ser citados o grafite e as argilas minerais, sendo que dentre estas destacam-se os hidróxidos duplos lamelares (HDL) e os hidroxissais lamelares (HSL) (Mahjoubi, F. et al. 2017).

As argilas minerais formam uma classe importante de compostos lamelares e diferem entre si com relação à natureza elétrica, podendo ser aniônicas, catiônicas ou neutras, dependendo das espécies utilizadas na formação das lamelas. A carga residual das lamelas determina a natureza elétrica da estrutura, e depende dos átomos que a compõe e sua organização. Desse modo, as argilas aniônicas são aquelas que possuem ânions em sua estrutura para balancear a carga positiva resultante de suas lamelas, enquanto as catiônicas possuem cátions para equilibrar a carga residual, de modo que a estrutura final seja neutra (Crepaldi, E. et al. 1998).

As argilas aniônicas são mais raras quando comparadas às catiônicas, sendo as primeiras também conhecidas como hidrotalcitas (especificamente hidrotalcita é quando o mineral é o HDL de $MgAl-CO_3$) as lamelas que compõem a estrutura desses materiais possuem estrutura similar à da brucita ($Mg(OH)_2$), no entanto, as lamelas da brucita são neutras (Crepaldi, E. et al. 1998).

As argilas aniônicas, mais especificamente a classe dos hidroxissais lamelares de zinco, são o foco deste trabalho. Estas ocorrem de forma natural, mas também podem ser facilmente sintetizadas em laboratório, já que sua formação não depende de condições extremas de temperatura e pressão, além disso, possuem baixo custo de produção se comparadas a métodos de síntese para outros materiais lamelares, como por exemplo, o grafeno (Camargos, J. et al. 2017). É importante citar que as argilas sintetizadas em laboratório não possuem uma estrutura tão bem definida quanto a das argilas naturais (Crepaldi, E. et al. 1998).

Muitos dos estudos acerca de compostos lamelares são devidos a características inerentes do espaço interlamelar citado anteriormente, as quais permitem reações de intercalação, ou seja, esses compostos têm a capacidade de incorporar espécies químicas (ânions, cátions, moléculas neutras e macromoléculas) nesse espaço, chamadas de hóspedes (Saifullah, B. et al. 2015).

De acordo com a IUPAC, um hospedeiro é definido como uma entidade molecular que forma complexos com convidados orgânicos ou inorgânicos, ou uma substância química que pode acomodar espécies hóspedes dentro de cavidades de sua estrutura cristalina. Neste caso, a matriz é considerada o hospedeiro e o composto inserido o hóspede (Muller, P. 1994).

O produto de uma reação de intercalação, quando a matriz lamelar é composta por um material inorgânico e o hóspede é um composto orgânico, é comumente nomeado composto híbrido. De acordo com a definição da IUPAC, a formação de um material híbrido é originada pelo efeito sinérgico e derivada de uma mistura íntima entre os compostos de partida, sendo estes orgânicos, inorgânicos ou de ambos os tipos, e tem como intuito gerar um composto com novas propriedades (Alemán, J. V. et al. 2007; Muller, P. 1994).

Além das reações de intercalação, a literatura também reporta possíveis interações de funcionalização para esta classe de compostos. A funcionalização de materiais é definida como a inserção de grupos funcionais químicos em sua superfície. Estas reações podem ser conduzidas em metais, cerâmicas e polímeros sintéticos ou naturais. O objetivo da funcionalização é modificar, ajustar ou adicionar propriedades de superfície a um material (Arizaga, G. et al. 2016). Ambas as modificações, intercalação ou funcionalização, promovem alteração das propriedades da matriz inorgânica quando comparada com o produto final.

Compostos lamelares como, por exemplo, hidroxissais de zinco são, portanto, materiais elegíveis para este tipo de reações. Para ilustrar, a Figura 2 faz uma comparação entre composto híbrido de intercalação e de funcionalização.

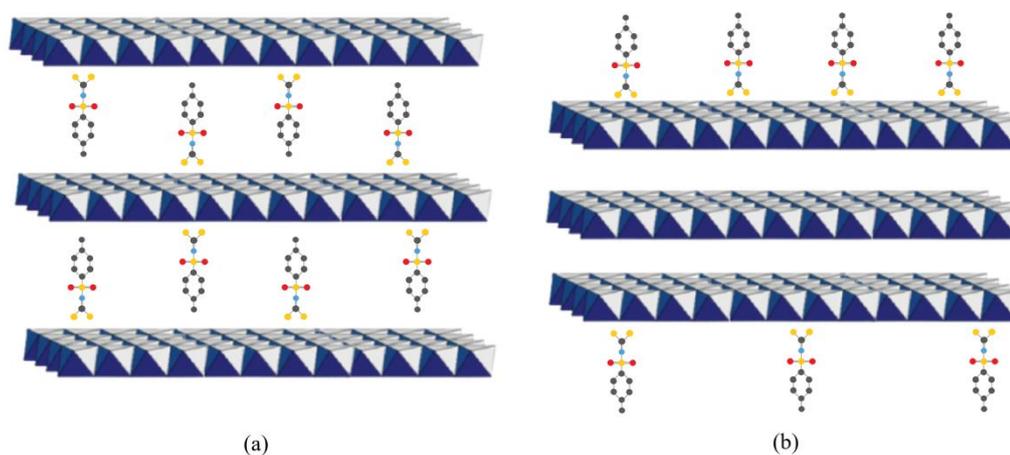


Figura 2 – Representação de diferentes tipos de interação entre uma matriz lamelar genérica e o ânion ditiocarbimato. (a) composto de intercalação e (b) composto funcionalizado. Fonte: A autora. Estruturas feitas com o Programa EdrawMax, versão 10.1.5.

1.2 Hidroxissais Lamelares de zinco

Hidroxissais Lamelares, também conhecidos como sais básicos de metais divalentes, possuem estrutura similar a dos HDL, mais especificamente aos considerados com estrutura do tipo brucita e fazem parte da família das argilas aniônicas (Thomas, N. et al. 2011).

A fórmula geral de um hidroxissal é $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, na qual M^{2+} representa um cátion metálico divalente que pode ser, por exemplo, Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ou Cu^{2+} , e A^{n-} representa um ânion, sendo n sua carga e m é o número de moléculas de água de hidratação (Nogueira, T. et al. 2019). Um hidroxissal de zinco é, portanto, um material cujas lamelas são formadas pelo cátion Zn^{2+} ligados a hidroxilas.

O foco deste trabalho foram hidroxiacetato de zinco (HAcZ) e hidroxinitrato de zinco (HNZ). Estes possuem dois tipos possíveis de coordenação para os íons $Zn(II)$ com hidroxilas: os que estão coordenados em ambiente octaédrico e aqueles em ambiente tetraédrico.

A coordenação dos íons (OH^- ou A^{n-}) aos centros metálicos segue a classificação de Louër (Chouillet, C. et al. 2004). Ela pode ser de dois tipos: tipo I, aquela em que o contração está ligado diretamente ao centro metálico, este em ambiente octaédrico, ou do tipo II, na qual parte dos cátions da lamela migra para uma posição tetraédrica gerando uma densidade de carga positiva na lamela (Ruiz, C. V. et al. 2019). Na Figura 3, constam representações de ambos os tipos. A estrutura do tipo I está representada pelo hidroxinitrato de cobre, sob vista ao longo das direções cristalográficas c e a em (a) e (b), respectivamente, e o hidroxinitrato de zinco representa a estrutura do tipo II, vista também ao longo das direções cristalográficas c e a em (c) e (d), respectivamente.

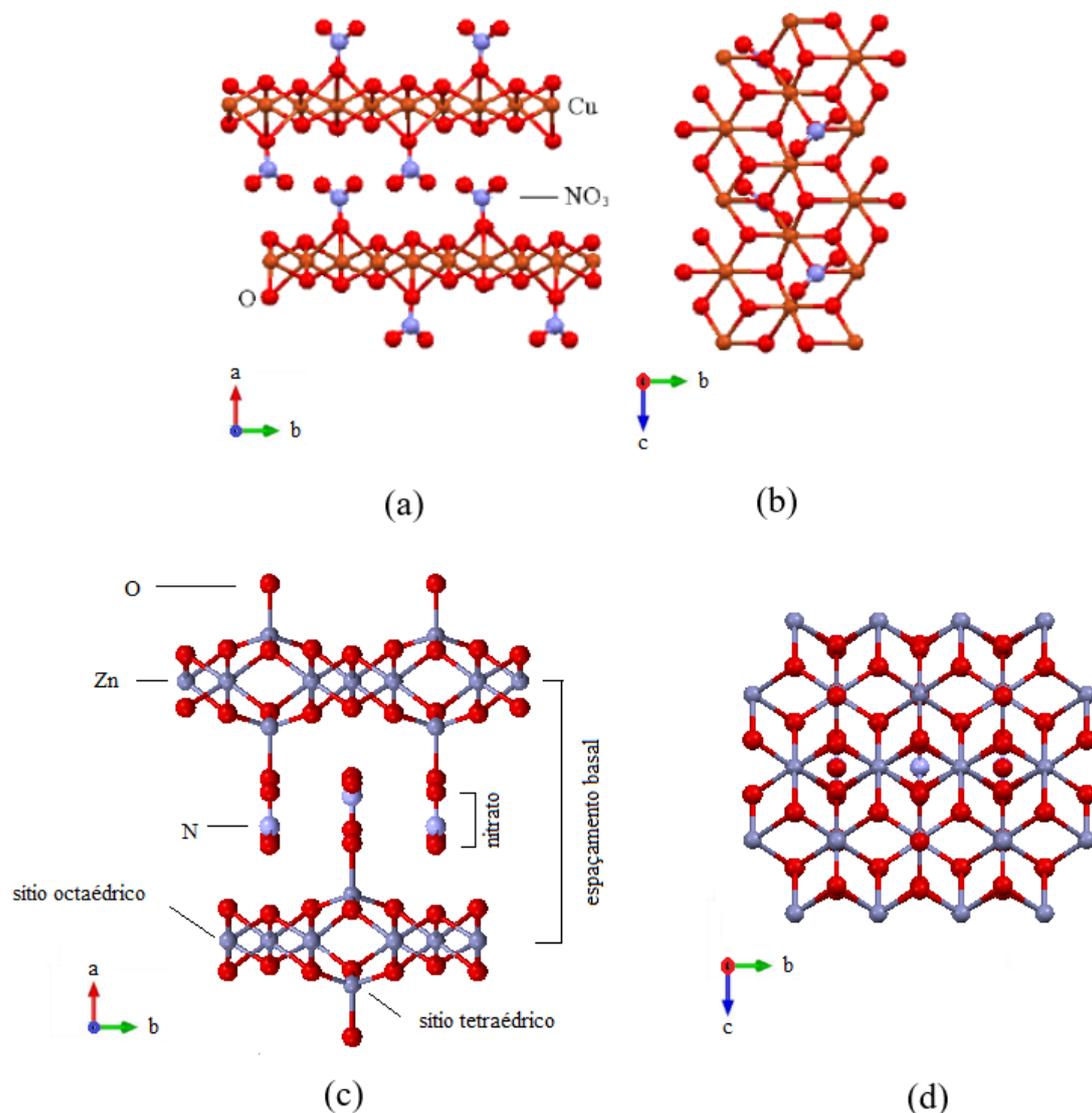


Figura 3 - Representação da estrutura do hidroxinitrato de cobre (HNC), tipo I, (a) vista pelo eixo *c* e (b) vista pelo eixo *a*, e hidroxinitrato de zinco (HNZ), tipo II, (c) vista pelo eixo *c* e (d) vista pelo eixo *a*. Os átomos de hidrogênio não estão representados para facilitar a visualização. Fonte: Saifullah, B. et al. *International Journal of Nanomedicine* 2015 10: 5609-5633. Originally published by and used with permission from Dove Medical Press Ltd. Visualizado com o Programa Mercury, versão 3.8. Adaptado pela autora.

Para exemplificar a distribuição das cargas pela estrutura, citada anteriormente, pode-se utilizar a estrutura do hidroxinitrato de zinco, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$, tipo II da classificação de Louër. Nela os cátions metálicos Zn^{2+} são realocados de um ambiente octaédrico em uma fração de $\frac{1}{4}$ para um ambiente tetraédrico. Cada átomo de Zn^{2+} em sítio octaédrico compartilha suas arestas com dois octaedros vazios e quatro

octaedros ocupados, gerando uma lamela com carga residual negativa ($[\text{Zn}_3(\text{OH})_8]^{2-}$). Para compensar esta carga negativa, íons Zn^{2+} coordenam-se em uma geometria tetraédrica acima e abaixo dos octaedros vazios da lamela. Assim, três vértices do tetraedro se coordenam aos oxigênios da superfície da lamela de octaedros e a quarta posição do tetraedro se coordena com uma molécula de água. Desta forma, a lamela apresenta-se carregada positivamente, e para compensar o resíduo de carga positiva, acomoda ânions em seu espaço interlamelar. A seguinte fórmula esclarece o balanço das cargas da estrutura: $[\text{Zn}_{3(\text{oct})}(\text{OH})_8\text{Zn}_{2(\text{tetr})}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, onde “oct” e “tetr” indicam os íons zinco nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente (Cursino, A. 2010). A Figura 4 ilustra uma representação da estrutura de tipo II citada.

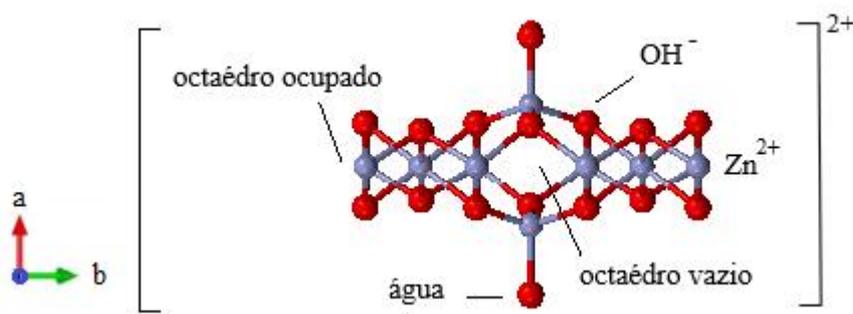


Figura 4 – Representação da estrutura de tipo II com carga residual, vista ao longo do eixo *c*. Os átomos de hidrogênio não estão representados para facilitar a visualização.

Visualizado com o Programa Mercury, versão 3.8. Adaptado pela autora.

O balanceamento de cargas deste tipo de estruturas pode ocorrer por meio de reações de intercalação ou funcionalização. Como já citado, tais interações são o motivo para a vasta gama de aplicações que envolvem materiais lamelares, incluindo os HSL.

A literatura menciona um estudo sobre nanopartículas de nitreto de gálio que se tornam estáveis em suspensão aquosa após funcionalização com cisteína (Arizaga, G. et al. 2012). Há também um trabalho que reporta o uso de compostos híbridos para aplicação na vulcanização de borracha. No qual os autores demonstraram a interação de uma matriz inorgânica feita de sílica para dar suporte ao agente vulcanizador monocloreto de enxofre, aperfeiçoando o processo de vulcanização, pois quando o SCl_2 é utilizado sozinho pode deixar enxofre residual pela superfície da borracha (Chen, L. et al. 2017).

Além do monocloreto de enxofre outros agentes vulcanizadores ricos em enxofre, como ditiocarbamatos e ditiocarbimatos são reportados em estudos e apresentam resultados positivos no processo de vulcanização (Bottega, F. et al. 2016).

1.3 Ditiocarbimato

Ditiocarbimatos são ânions da classe dos 1,1-ditiotolatos, assim como os ditiocarbamatos, exemplos de suas estruturas estão apresentadas na Figura 5. Eles se assemelham estruturalmente, porém o ditiocarbamato é mais amplamente estudado (Dias, L. et al. 2012). Pode-se observar na Figura 5a fração da estrutura do ditiocarbamato (a), indicando a ligação C-N e o caráter de monoânion da estrutura. Em comparação, o ditiocarbimato (b), apresenta uma ligação dupla (C=N), o que resulta, em um aumento da carga residual negativa nos átomos de enxofre, igual a 2, gerando um ânion divalente (Heard, P. et al. 2021).

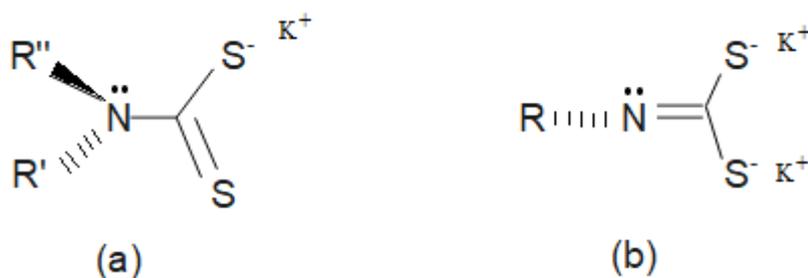


Figura 5- Representações das frações das estruturas referentes aos ânions ditiocarbamato (a) e ditiocarbimato (b). Fonte: A autora. Estruturas feitas com o Programa EdrawMax, versão 10.1.5.

O ânion ditiocarbamato é conhecido há mais tempo, com estudos datados de 1918, sendo encontrados na estrutura de agroquímicos, em especial fungicidas (Mozzaquatro, J. et al. 2019). Estudos também mostram a eficiência desta classe de compostos como acelerador da vulcanização de borrachas (Oliveira, I. et al. 2010).

Contudo, sabe-se que a utilização de compostos derivados de ditiocarbamato pode gerar nitrosaminas, moléculas carcinogênicas e altamente tóxicas. As nitrosaminas são produzidas a partir da interação de um agente nitrosante como, por exemplo, derivados de sais de nitrato ou de óxidos de nitrogênio, e aminas secundárias, em temperaturas elevadas. Tendo isso em vista, a utilização do ânion ditiocarbimato torna-se mais segura, uma vez que este íon não pertence à classe dos formadores de

nitrosaminas (Mariano, R. et al. 2008). A Figura 6 representa a estrutura otimizada do ânion utilizado no presente trabalho com suas respectivas medidas de altura, 9,81 Å, e largura, 4,67 Å.

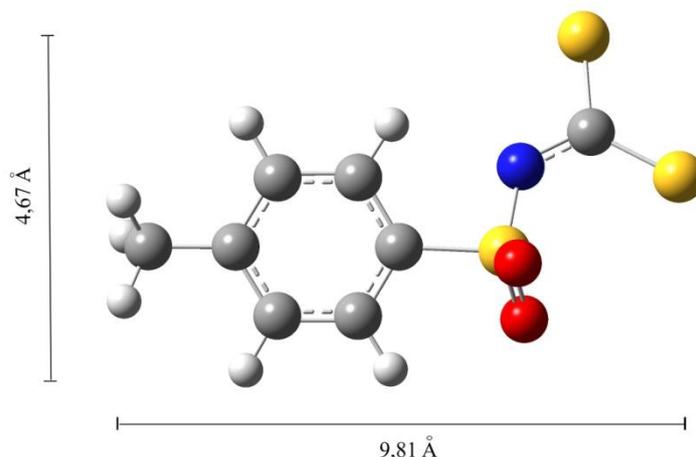


Figura 6 - Representação da estrutura otimizada do ânion ditiocarbimato utilizado no trabalho. O contra íon e as cargas não estão representadas para facilitar a visualização.

Estrutura feita com o Programa GaussView, versão 6.0.16.

A literatura aborda alguns dados de interesse para este estudo. Por exemplo, o ditiocarbimato é um ânion bidentado, podendo efetuar a quelação pela extremidade de enxofres SCS ou pela ligação NCS (Dias, L. et al. 2012). A forma mais usual para a síntese desses compostos é via reação de sulfonamidas precursoras com CS₂ (Franca, E. et al.2006). O produto gerado é um sulfonilditiocarbimato, no qual o grupamento O=S=O desempenha papel fundamental na estabilidade dos elétrons π do ligante, devido à deslocalização eletrônica por ele promovida. Deste modo, tem-se a conjugação dos elétrons π desde a extremidade dos enxofres da ligação S–C–S, passando pelos orbitais de C=N até a ligação O=S=O (Franca, E. et al. 2006).As formas canônicas de ressonância para o ânion estão ilustradas na Figura 7:

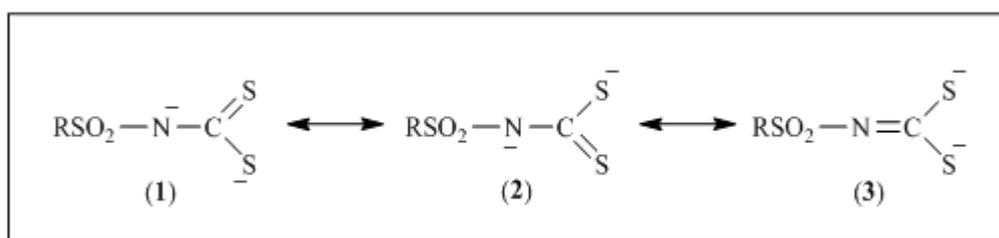


Figura 7 – Representações das estruturas canônicas de ressonância para o ânion DCBI.

Outra informação importante trazida pela literatura são os experimentos de degradação do ditiocarbimato. Estes indicam que, uma solução aquosa, recém preparada, já apresenta degradação do ânion 10 minutos após seu preparo. Sabe-se que os compostos ditiocarbimatos são solúveis em água (Franca, E. et al. 2006), não apresentam estabilidade quando em meio aquoso e que sua cinética de degradação é de primeira ordem. Ou seja, a velocidade de degradação do composto é diretamente proporcional à sua própria concentração. Além disso, o estudo cinético da degradação em água mostra que a degradação do ânion se inicia pela extremidade CS₂, ocorrendo um possível ataque aos enxofres desta região da molécula (Freitas, A. 2018).

Portanto, buscar meios de estabilizar o ditiocarbimato é de grande interesse, pois assim sua utilização em relação aos ditiocarbimatos em processos de vulcanização da borracha pode ser aumentada. Assim, a formação de um composto de intercalação entre um HSL e o ânion DCBI pode reduzir a taxa de degradação em água deste, a partir da barreira de proteção que as lamelas podem exercer.

1.4 Processo de vulcanização

O processo de vulcanização da borracha foi descoberto por Charles Goodyear em 1839 e tem sido amplamente aprimorado até os dias de hoje, muito aplicado em indústrias para moldar as propriedades da borracha e adequá-las para as mais diversas finalidades (Chen, L. et al. 2017). Tal processo ocorre por meio do aquecimento da borracha (140-160 °C) na presença de enxofre e outros aditivos, como aceleradores e ativadores, para formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, de modo a alcançar melhora em propriedades como elasticidade, resistência à tração, viscosidade e dureza (Nair, A. B. et al. 2014).

Este pode ser dividido em três etapas: Período de précura, cura e reversão. De forma resumida (i) o período de pré cura é aquele no qual os aditivos reagem consigo mesmos e com o enxofre em preparação para a próxima etapa. Este período permite que os ingredientes sejam misturados com segurança sem cura prematura. (ii) No período de cura é aplicado o aquecimento e os aditivos reagem com as moléculas de borracha e formam reticulações entre elas. Este período determina as propriedades finais da borracha vulcanizada. Por sua vez, o período de reversão (iii) é aquele em que as ligações cruzadas quebram devido ao aquecimento excessivo ocasionando a degradação

das propriedades da borracha, por isso a reação deve ser parada durante a segunda etapa, mais especificamente quando a borracha atinge o marco 90% de ligações cruzadas (Martínez, J. 2002). A Figura 8 ilustra a reação de vulcanização.

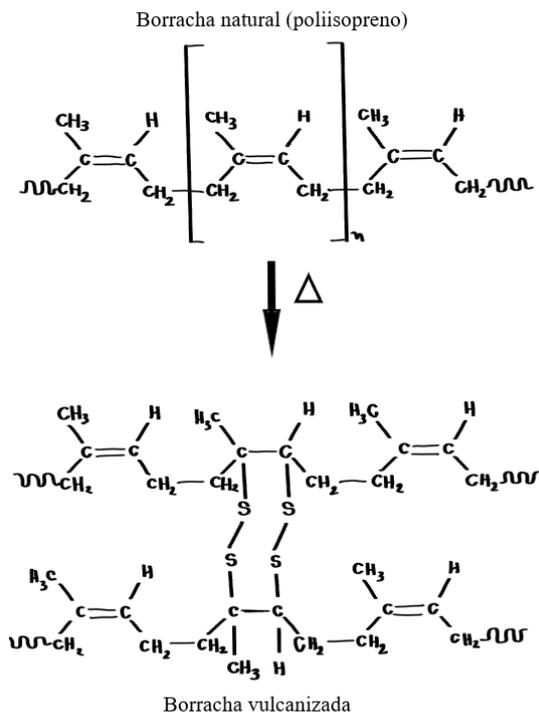


Figura 8 - Representação da reação de vulcanização da borracha natural. Fonte: A autora. Estrutura feita com o Programa Procreate, versão 5.3.3.

Tal processo é de suma importância para a sociedade, já que parâmetros como a porcentagem de enxofre no produto final podem ser manipulados de acordo com a aplicação desejada. Para o controle da quantidade de enxofre é importante a escolha de um acelerador apropriado. Os aceleradores são classificados de acordo com sua velocidade de reação e podem ser escolhidos considerando sua composição e eficiência (Mariano, R. et al. 2008).

Atualmente o mercado conta com variados tipos de aceleradores, como complexos de zinco com ânions ditiocarbimatos ou ditiocarbamatos, por exemplo: bis(dietilditiocarbamato)zinco (ZDEC). Uma prática muito comum é realizar a mistura de aceleradores, a fim de controlar propriedades como velocidade de reação e porcentagem de enxofre no produto (Moreno, P. et. al. 2017). A Figura 9 ilustra a estrutura do ZDEC.

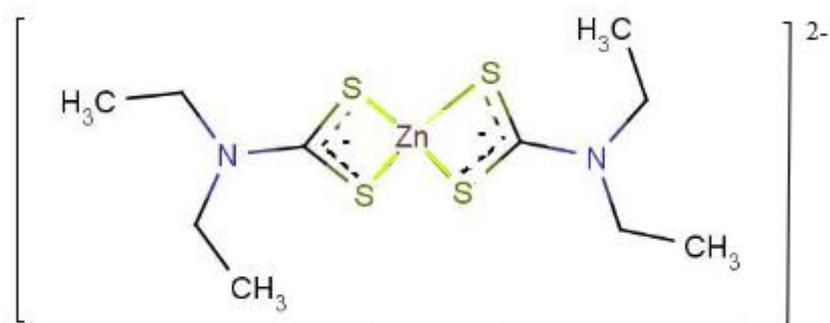


Figura 9 - Representação da estrutura de um acelerador comercial utilizado, bis(dietilditiocarbamato)zinco (ZDEC). Fonte: A autora. Estrutura feita com o Programa EdrawMax, versão 10.1.5.

Embora a vulcanização de borrachas com enxofre seja amplamente aplicada na indústria, existem muitas desvantagens para o método tradicional de vulcanização, principalmente, devido à baixa solubilidade do enxofre na superfície da borracha, o que ocasiona grande quantidade de enxofre livre ao final da reação. Para resolver este problema, Chen e colaboradores (2017) realizaram um estudo testando o desempenho do acelerador monocloreto de enxofre com uma matriz inorgânica a base de sílica, e os resultados obtidos indicaram que a dispersão do S_2Cl_2 foi melhorada quando combinado à sílica, e a interação interfacial entre o composto híbrido e a borracha foi reforçada, e assim, o desempenho do agente de vulcanização proposto mostrou-se melhor quando comparado ao agente disponível no mercado, Bis[3-(trietoxisilil)propil] Tetrassulfeto - TESPT (Chen, L. et al. 2017).

Desse modo, é válido analisar se a utilização de uma matriz lamelar como a de um hidroxissal, intercalada e/ou funcionalizada com ânion ditiocarbimato, pode melhorar a estabilidade, em outras palavras, retardar a deterioração do ânion e, conseqüentemente, aumentar a dispersão do ânion na superfície da borracha durante a reação de vulcanização e otimizar a interação entre o agente vulcanizador proposto neste estudo e a borracha, aprimorando o processo de vulcanização.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Sintetizar e caracterizar materiais híbridos constituídos por HSL de zinco e o ânion ditiocarbimato $[\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2]^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e estudar a influência da matriz na estabilidade do ânion.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e investigar a interação entre o ânion ditiocarbimato e hidroxissais de zinco, partindo dos compostos hidroxiacetato de zinco e hidroxinitrato de zinco;
- Caracterizar os produtos obtidos por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X pelo método do pó (DRXP), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Testar a estabilidade, em meio básico, do ânion ditiocarbimato puro e, posteriormente, a estabilidade dos materiais híbridos em meio aquoso por meio da técnica de espectroscopia da região do UV/Vis;
- Realizar testes dos materiais obtidos em processos de vulcanização de borracha.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados nas sínteses dos hidroxissais lamelares foram obtidos comercialmente e sem purificação prévia, com exceção do ditiocarbimato de potássio. O ditiocarbimato foi sintetizado e purificado no Laboratório Curie de Sínteses-LaCSin, na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), *campus* Itajubá.

3.2 Síntese dos hidroxissais

Os hidroxissais foram sintetizados pelo método de coprecipitação em pH variável. As soluções utilizadas foram nitrato de zinco hexahidratado, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, (Dinâmica, 96%), acetato de zinco dihidratado, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, e hidróxido de sódio, NaOH, (Dinâmica, 98%).

Todas as sínteses foram feitas utilizando variáveis padronizadas (rpm, velocidade de adição, volume de lavagem, temperatura, tempo de agitação, pH e concentração de reagentes). A reação ocorreu em um béquer, sob agitação magnética constante a 800 rpm. As concentrações dos sais de zinco foram de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ ou $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$, e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Um volume de 50 mL de solução de hidróxido de sódio foi acondicionado em uma bureta e gotejado lentamente a uma velocidade de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ sobre 50 mL da solução de sal, contida no béquer (Thomas, N., 2012).

As soluções aquosas dos sais de zinco foram preparadas com água destilada previamente aquecida até ebulição, para evitar a contaminação por carbonato. A adição de hidróxido de sódio foi feita até o pH atingir o valor 7. Esse controle foi feito com o auxílio de um pHmetro, marca Smart Sensor, modelo AS218. Após a adição de todo o volume da solução de hidróxido de sódio, o meio de reação permaneceu sob agitação magnética durante 2 horas, a temperatura ambiente, e o produto foi separado por filtração a vácuo e lavado com água destilada a temperatura ambiente com volume de 10 mL por lavagem, por 10 vezes. O produto obtido foi seco em estufa a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 48 horas. Por fim, os sólidos brancos obtidos foram macerados até formarem um pó fino. A Figura 10 e as Equações químicas (1) e (2) exemplificam as etapas de síntese descritas anteriormente.

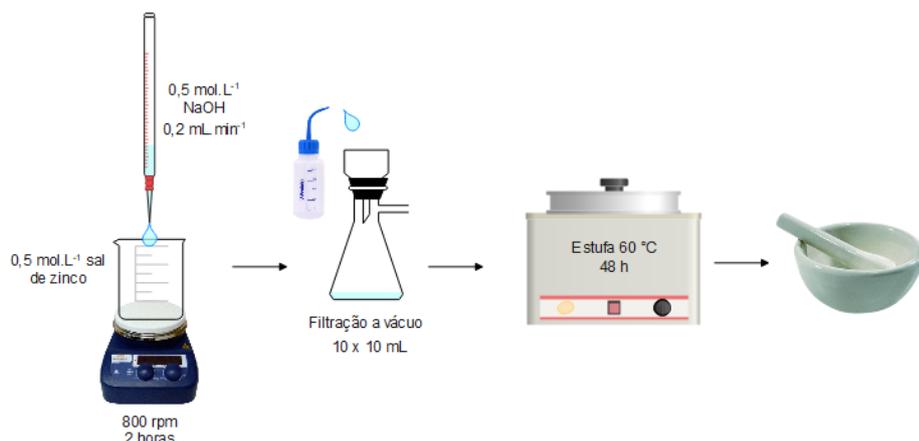
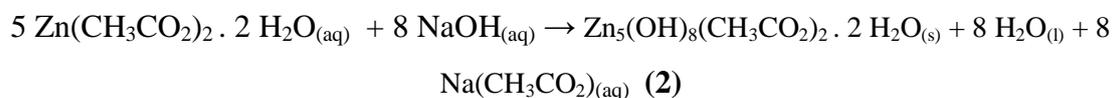
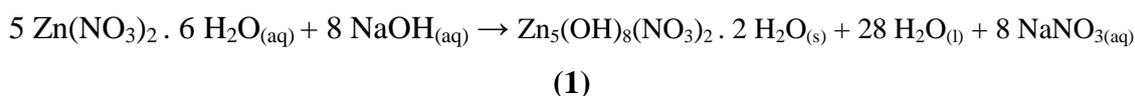


Figura 10 – Esquema para síntese dos hidroxissais.



3.3 Síntese do ditiocarbimato

O ânion ditiocarbimato de potássio foi sintetizado utilizando 15 mmol do precursor p-toluenosulfonamida (0,256 g), previamente preparado pelo grupo do professor coorientador Eder do Couto Tavares no Laboratório Curie de Sínteses - LaCSin, sendo que ele foi acondicionado em um balão de reação sob agitação magnética constante de 1800 rpm. Ao balão, dimetilformamida (DMF) (Sigma-Adrich, 99,8%) foi adicionada como solvente no decorrer da reação, totalizando um volume de 15 mL. Na sequência, dissulfeto de carbono (Sigma-Aldrich, 99%) foi adicionado gota a gota totalizando um volume de 0,90 mL. Posteriormente, 30 mmol (0,198 g) de hidróxido de potássio (ProQuímicos, 85%) foi adicionado no balão. A reação foi conduzida por 5 horas e o valor do pH era 12. Por fim, o sólido foi filtrado a vácuo e lavado com metanol (LSChemicals, 99,9%) gelado, por 3 vezes com volume de 10 mL cada. O sólido amarelo obtido foi levado para um dessecador por 3 dias para secagem e foi armazenado em geladeira (Tavares, E., et al. 2016). A Figura 11 e a Equação química (3) ilustram a rota de síntese.

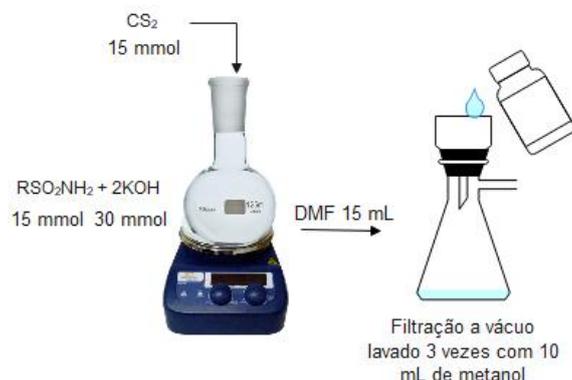
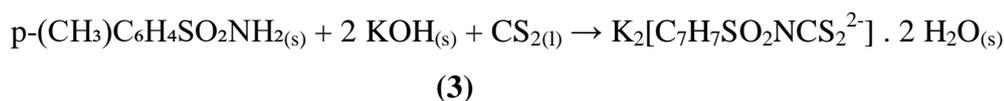


Figura 11 – Esquema para síntese do ditiocarbimato.

3.4 Intercalação do ditiocarbimato por síntese direta (HSL-iDCBI)

Para a síntese direta, a formação do hidroxissal (composto de intercalação) ocorreu concomitantemente à adição de ditiocarbimato. Para tal, soluções nas concentrações iguais a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de sal de zinco foram preparadas. A massa de ditiocarbimato utilizada foi de $1,00 \text{ g}$ ($4,07 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$). As soluções de sais de zinco foram feitas utilizando água destilada previamente aquecida até ebulição. A Figura 12 e as Equações químicas (4) e (5) resumem o procedimento a seguir: um volume de 50 mL de solução de sal de zinco foi acondicionado numa bureta e 50 mL de solução de hidróxido de sódio foi colocada em um béquer sob agitação magnética constante de 800 rpm . A massa de ditiocarbimato sólido foi adicionada à solução básica e a mistura permaneceu sob agitação magnética por 20 minutos antes da adição da solução do sal começar. Após o início da adição do sal a reação foi conduzida por um período de 2 horas, com fluxo constante de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ à temperatura ambiente, totalizando $2\text{h}20$ de tempo total de reação. Ao final da reação o valor do pH foi 8. O sólido obtido foi filtrado a vácuo e lavado com volume de 10 mL por 10 vezes com água destilada a temperatura ambiente. E, então, seco em estufa a temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas. Por fim, o sólido amarelo foi macerado.

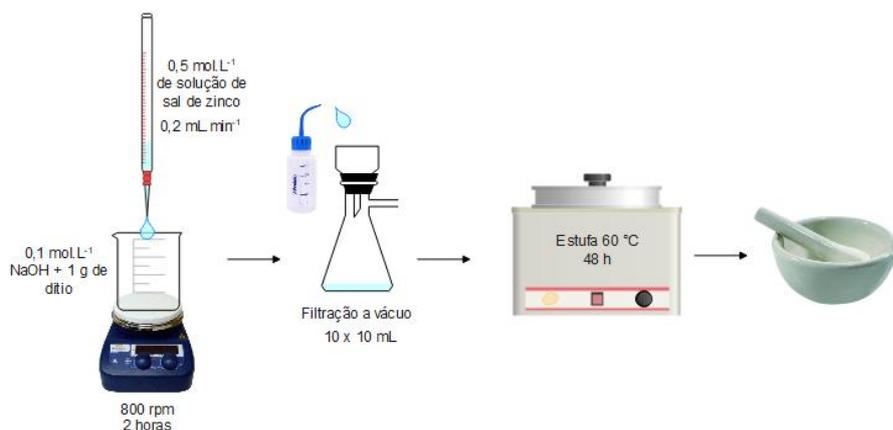
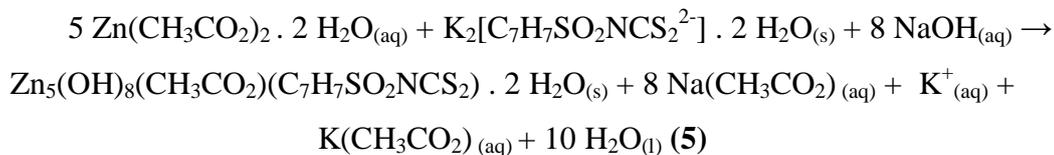
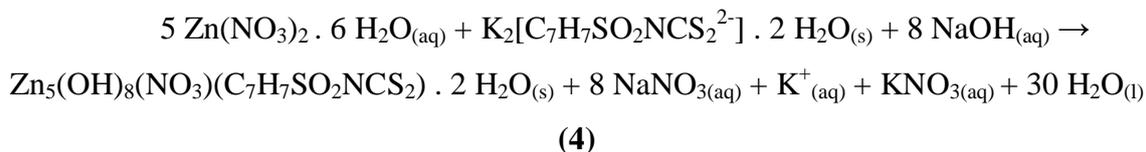


Figura 12 – Esquema de síntese para intercalação de forma direta.

3.5 Funcionalização do ditiocarbimato na matriz inorgânica (HSL-fDCBI)

Para a obtenção do composto funcionalizado, a adição da solução de ditiocarbimato, 50 mL, ocorreu simultaneamente à adição da solução de hidróxido de sódio, 100 mL, nas respectivas concentrações de 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mol L⁻¹ a uma velocidade de adição de 0,2 mL min⁻¹ sobre a solução de sal de zinco acondicionada em um béquer. A solução de sal de zinco preparada foi mantida sob agitação magnética constante de 800 rpm, seu volume era de 50 mL e concentração 0,5 mol L⁻¹. A reação foi conduzida por um período de 2 horas, até atingir pH 8. Todas as soluções de sal de zinco utilizadas foram preparadas utilizando água destilada previamente aquecida até ebulição. A Figura 13 e as Equações químicas (6) e (7) resumem o procedimento realizado. O sólido obtido foi filtrado a vácuo e lavado com volume de 10 mL por 10 vezes com água destilada a temperatura ambiente. E, então, seco em estufa a temperatura de 60 °C por 48 horas. Por fim, o sólido amarelo foi macerado.

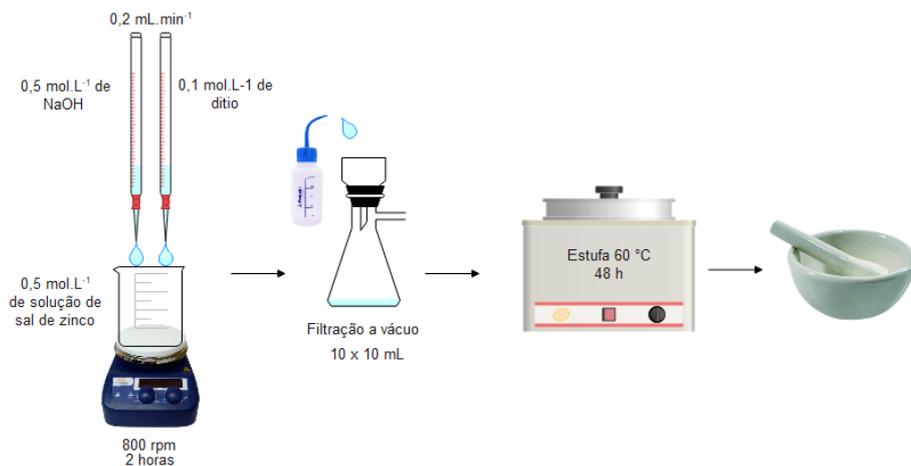
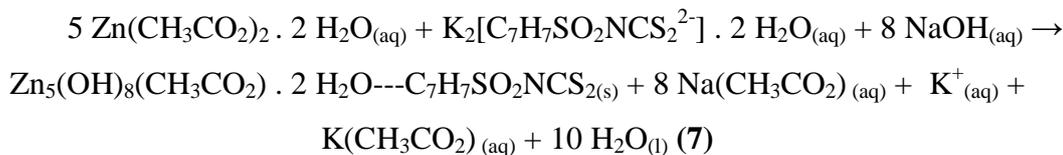
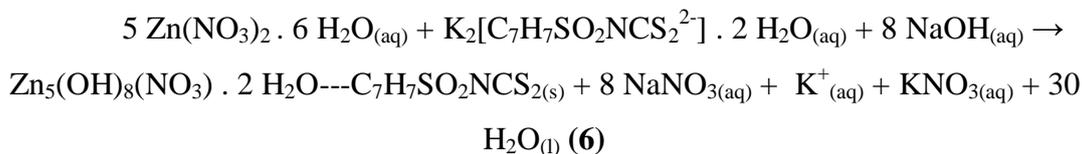


Figura 13– Esquema de síntese para a reação de funcionalização.

3.6 Técnicas e Métodos de caracterização

Para verificar a obtenção dos compostos de interesse, as seguintes técnicas de caracterização foram realizadas: difratometria de raios X pelo método do pó (DRXP), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). Os Testes de estabilidade do ânion ditiocarbimato foram feitos por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis). Os testes de vulcanização, incluindo análise de parâmetros reométricos, foram realizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

3.6.1 Difratometria de raios X pelo método do pó (DRXP)

Para a análise de difratometria de raios X utilizou-se um difratômetro da marca Malvern Panalytical, modelo X'Pert PRO nas condições: corrente de 30 mA, tensão de 40 kV, passo de 0,02°, tempo de 0,5 segundos por passo, na faixa de varredura de 3 a

70° de 2 θ . A fonte de radiação utilizada foi de CuK $_{\alpha}$ = 1,5404 Å. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) na Universidade Federal de Itajubá, *campus* Itajubá.

As informações obtidas com essa técnica são essenciais, uma vez que podem ser extraídos dados das distâncias basais das matrizes sintetizadas. Com ela, é possível declarar se a estrutura final foi intercalada ou funcionalizada.

3.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros na região do infravermelho foram registrados na região de 4000 a 650 cm $^{-1}$, com acumulação de 16 varreduras e resolução de 4 cm $^{-1}$, em espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, acoplado a um acessório para reflectância total atenuada (ATR). As amostras foram colocadas sobre um disco de diamante/ZnSe. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, *campus* Itajubá.

Esta técnica fornece dados sobre os modos vibracionais ativos nos compostos. Com ela, é possível saber quais são os grupos funcionais presentes em cada estrutura sintetizada e, ainda, ponderar sobre o modo de coordenação do contra íon na estrutura lamelar e afirmar a presença de espécies desejadas na estrutura.

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foram realizadas após a metalização dos compostos com ouro. Os dados foram obtidos utilizando um microscópio da marca Zeiss e modelo EVO MA15. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) na Universidade Federal de Itajubá, *campus* Itajubá.

As técnicas de MEV e EDS foram utilizadas para obter informações sobre a morfologia, aspecto superficial dos sólidos e análise semiquantitativa da composição de cada amostra.

3.6.4 Testes de estabilidade em solução básica

Os espectros na região do UV-vis foram registrados na região de comprimentos de onda de 200 a 800 nm, e obtidos utilizando um espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (UV-Vis), marca Varian, modelo Cary 50 Scan, do Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS), da Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, *campus* Itajubá. Os testes foram realizados utilizando cubetas de quartzo de 4 mL e 1 cm de caminho óptico para análise. As análises foram feitas em um período de 2 horas.

Para determinar a velocidade de degradação do DCBI em condições similares às de síntese foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ e 0,0035g do ânion ditiocarbimato, que foi solubilizado. A solução utilizada nesta análise tinha concentração de 2,64.10⁻⁶ mol L⁻¹ (0,00264 mmol L⁻¹).

Outro estudo realizado posteriormente foi a determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ). Para tal foi utilizada a lei de Lambert Beer. Foram feitos seis pontos de análise com concentrações entre 2,78.10⁻⁴ e 2,78.10⁻³ mol L⁻¹ e um ajuste linear com equação da reta. Neste caso as soluções de DCBI também foram preparados utilizando-se solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. O valor do coeficiente de absorvidade molar foi calculado a partir da equação da reta e, em seguida, substituído na equação de Lambert-Beer para que fosse possível calcular o valor da concentração de ânion DCBI em diferentes tempos, com absorbâncias conhecidas.

3.6.5 Testes de estabilidade em solução aquosa

Para verificar a estabilidade dos materiais híbridos em água foram utilizadas suspensões dos sólidos. Os testes foram realizados no mesmo equipamento. As análises foram feitas por um período de 16 horas, 960 minutos, a fim de se estudar a cinética de degradação do ditiocarbimato imobilizado na matriz lamelar. Os dados foram coletados de 5 em 5 minutos nos primeiros 60 minutos e de 10 em 10 minutos nos 900 minutos restantes.

A técnica de espectroscopia na região UV-Vis foi utilizada para estudar a cinética de degradação do ânion ditiocarbimato em água e comparar estes resultados com o DCBI interagindo com a matriz de modo funcionalizado ou intercalado, a fim de avaliar se a matriz iria conferir maior estabilidade em água ao ânion.

Assim como para o estudo em meio básico, foi realizada a determinação da velocidade de degradação do ânion e, posteriormente, o valor do coeficiente de absorvidade molar para DCBI em água foi calculado a partir da lei de Lambert-Beer como descrito anteriormente. Foram feitos cinco pontos de análise com concentrações entre $1,39 \cdot 10^{-4}$ e $3,47 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ e um ajuste linear com equação da reta.

3.6.6 Testes de vulcanização da borracha

Os testes de vulcanização da borracha foram realizados com os sólidos híbridos e matrizes lamelares sintetizadas atuando como aceleradores da reação. Os ensaios das propriedades reométricas e mecânicas das amostras vulcanizadas obtidas foram desenvolvidos no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

O elastômero utilizado foi a borracha natural coagulada (BN), marca Teadit Indústria e Comércio, Viscosidade Mooney 75 mL 1 + 4 (100°C). Os aditivos utilizados foram: ácido esteárico P.A., Irganox® (tetraquis[3-(3',5'-di-*terc*butil- 4'-hidroxifenil)]pentaeritritol- antioxidante Uniroyal Chemical), enxofre (VETEC) e óxido de zinco (Uniroyal Chemical). O acelerador comercial utilizado para comparação foi o bis(dietilditiocarbamato)zinco (ZDEC) obtido da Bann Química Ltda.

As misturas foram feitas em um misturador de rolos aberto Berstorff modelo 90-3-WO.1335/69. As propriedades reométricas foram medidas em um curômetro de disco oscilatório (ODR) RHEO-LINE. A cura do material elastomérico foi feita em uma prensa hidráulica aquecida Marconi modelo MA 098. As propriedades mecânicas foram medidas em uma máquina universal de ensaios Emic Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda modelo DL3000 com célula de carga de 30 kN e em uma máquina de Ensaio Universal Instron modelo 5569.

As composições foram preparadas segundo a formulação: borracha natural (100 g), ácido esteárico (2,50 g), óxido de zinco (3,50 g), enxofre (2,50 g) e irganox (2,0 g). A quantidade de acelerador utilizada nos testes corresponde a 0,60 mmol de cada acelerador testado, inclusive o comercial.

3.6.7 Testes mecânicos

Os ensaios de resistência à tração e alongamento na ruptura foram realizados na máquina universal de ensaios Instron. A velocidade de separação das garras foi de 200 mm/min e a faixa de carga utilizada de 50 N. As larguras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro e as espessuras, com o auxílio de um micrômetro.

Os ensaios de resistência ao rasgamento foram realizados com os parâmetros: Velocidade de separação das garras de 500 mm/min e faixa de carga utilizada de 100 N. As espessuras dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um micrômetro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Hidroxiacetato de zinco (HAcZ)

A análise por difratometria de raios X indicou que uma estrutura lamelar foi formada, pois os picos de ordem basal (001), (002) e (003) puderam ser observados.

O valor calculado do espaçamento basal, 13,60 Å, foi comparado com o reportado na literatura, 13,50 Å, sendo compatível com a formação de hidroxiacetato de zinco (Moezzi, A. et al. 2013). Na Figura 14 ainda é possível observar a presença de mais de um pico em baixo ângulo. Considerando que cada composto lamelar só pode apresentar um tipo de pico (001), segue-se que deve haver até dois materiais lamelares presentes nesta amostra. Provavelmente, o pico em baixo ângulo (4,3 °) com 20,28 Å é referente a uma bicamada de ânions acetato no espaço interlamelar. Picos desta natureza já foram relatados na literatura e, provavelmente, ocorrem devido às condições de síntese. É relatado que amostras obtidas entre 1 a 24 horas de reação, e secas durante a noite a 60 °C podem exibir múltiplos picos de baixo ângulo semelhantes ao observado na Figura 14. Isso mostra que a estrutura é bastante sensível à secagem, mesmo em temperaturas relativamente baixas (Moezzi, A. et al. 2013).

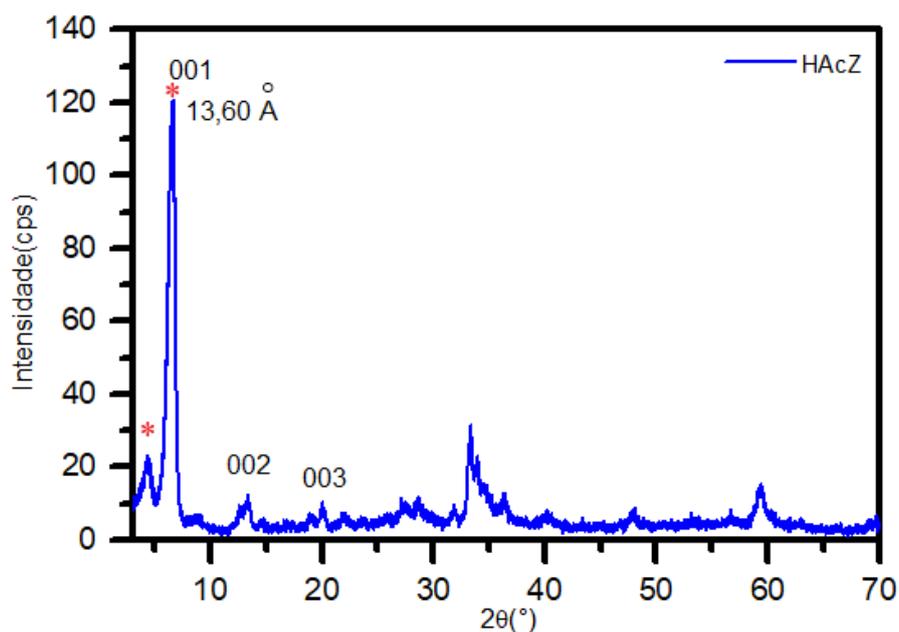


Figura 14 – Difratograma de raios X do sólido hidroxiacetato de zinco.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho está representada na Figura 15 e permitiu observar bandas típicas do grupo acetato em 1545 e 1389 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxílico do acetato, respectivamente. O espectro obtido foi compatível com a literatura (Reinoso, D. M. et al., 2012; Biswick, T., et al., 2009). Ele apresenta bandas de estiramento de ligações O-H envolvidas em ligações de hidrogênio em 3464 e 3359 cm^{-1} . As bandas em 1336 e 1017 cm^{-1} são referentes à deformação assimétrica do grupo C-H e deformação dos grupos OH, respectivamente. A banda em 2935 cm^{-1} é referente aos estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H presentes nos ânions acetato no espaço interlamelar (Reinoso, D. M. et al., 2012; Biswick, T., et al., 2009). A Tabela 1 resume os modos vibracionais observados.

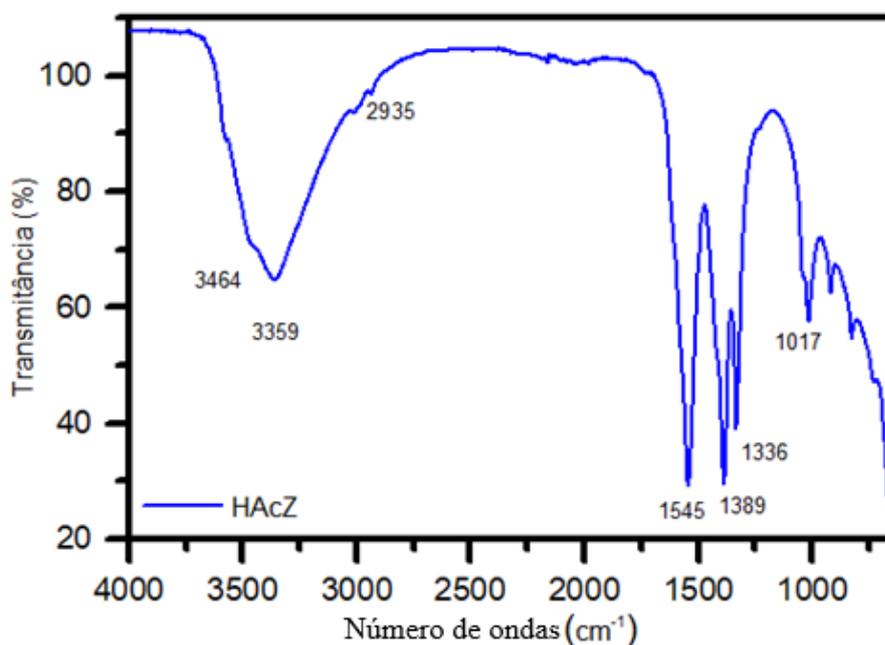


Figura 15 – Espectro na região do infravermelho do sólido hidroxiacetato de zinco.

Calculando a diferença entre os valores dos estiramentos assimétricos e simétricos ($\Delta\nu_{\text{as-s}}$) dos grupos carboxilatos pôde-se observar o modo de coordenação do ânion ao centro metálico da matriz. Neste caso, $\Delta\nu_{\text{as-s}} = 1545 - 1389 = 156 \text{ cm}^{-1}$, o que indica que o ânion está provavelmente coordenado na forma ponte bidentada à matriz (Doofan, I. et al. 2021). A Figura 16 mostra uma representação da estrutura do HAcZ.

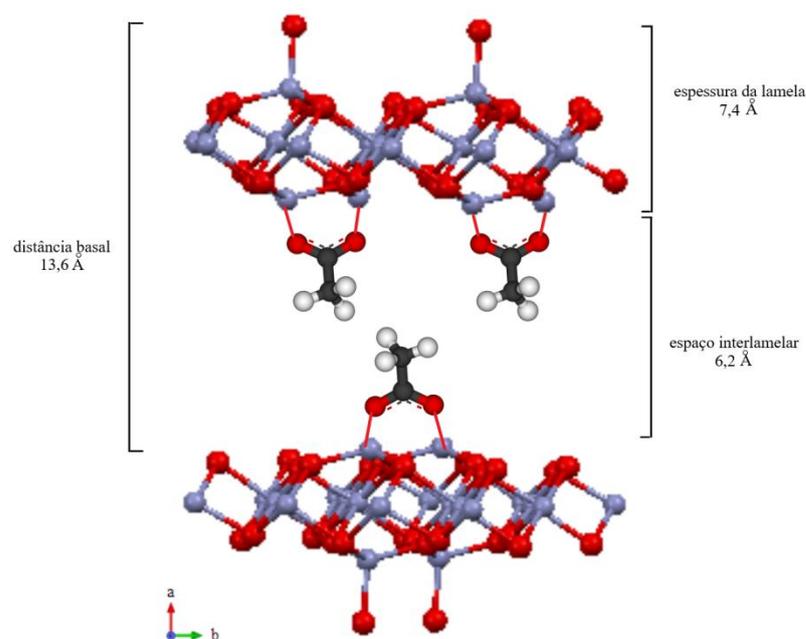


Figura 16 – Representação da estrutura HAcZ com os ânions acetato coordenados em forma de ponte bidentada.

Sabe-se, da literatura, que a espessura de uma lamela de hidróxiacetato de zinco possui 7,4 Å. Desse modo, a soma entre a distância do espaço interlamelar e a espessura da lamela resulta na distância basal, dado obtido por meio da técnica de DRX (Barahuie, Farahnaz et al., 2014; Cursino, A. 2010).

Tabela 1 – Modos vibracionais presentes no sólido hidróxiacetato de zinco (Reinoso, D. M. et al., 2012; Biswick, T. et al. 2009).

Modos vibracionais (cm^{-1})	ν_{OH}	ν_{CH}	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_{3\text{rock}}$
Valores obtidos no trabalho	3464 e 3359	2935	1545	1389	1336	1017
Valores da literatura	3570, 3473 e 3367	3000	1542	1390	1336	1018

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do sólido hidróxiacetato de zinco sintetizado revelou formas sem bordas bem definidas e de tamanhos não uniformes, algumas placas podem ser observadas, sendo o padrão

esperado que pertence a estruturas lamelares (Reinoso, D. M. et al., 2012). A morfologia dos cristais pode ser observada na Figura 17.

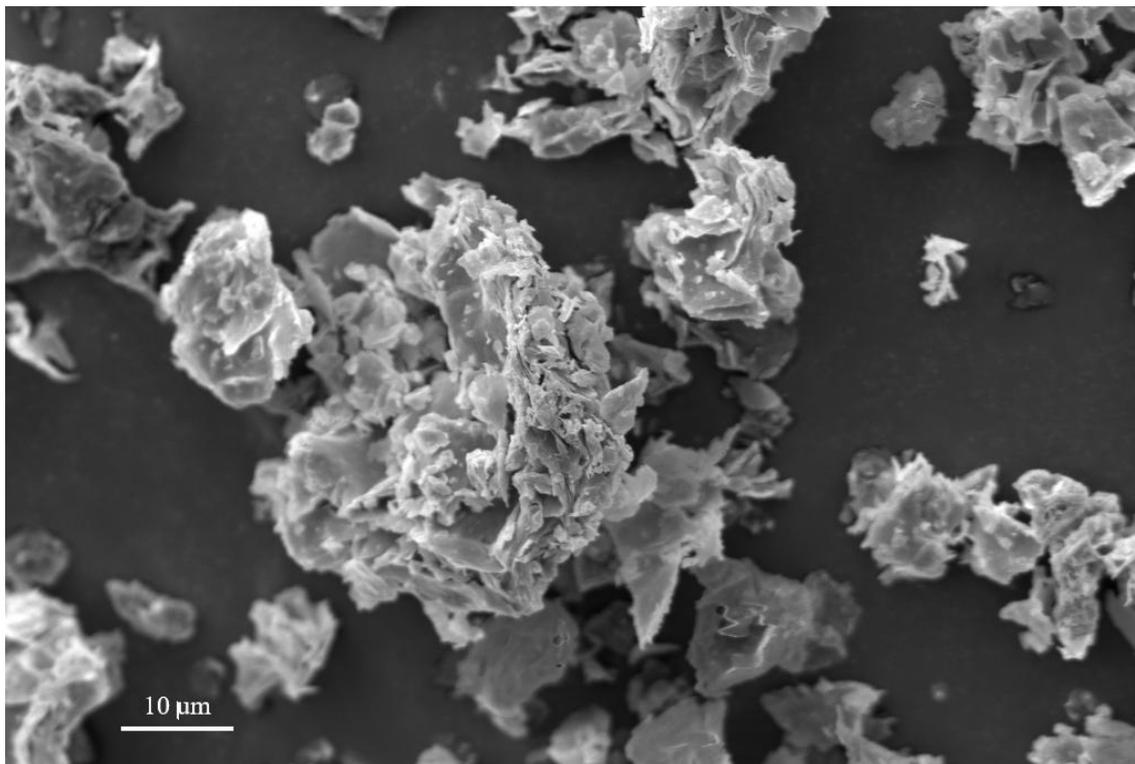


Figura 17 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxiaacetato de zinco com aproximação de 3.000 vezes.

A análise por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi feita pela abordagem de área total e pontual. Os valores médios reportados de oxigênio e zinco foram, respectivamente, 56,14 % at. ($\pm 2,70$) e 43,86 % at. ($\pm 1,72$). Com base na estrutura sintetizada, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 2 H_2O$, o valor obtido para zinco está próximo do esperado e o valor de oxigênio obtido está acima do esperado. A Tabela 2 mostra a comparação entre os valores teóricos calculados e os valores experimentais obtidos. Os pontos de dados coletados estão indicados na Figura 18(a), assim como o espectro da análise semiquantitativa em 18(b) e os mapas elementares em 18(c) e 18(d), sendo que estes apresentaram uma distribuição uniforme dos elementos Zn e O nos cristais.

Tabela 2 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HAcZ.

Elemento	Zn	O
Valor teórico (% at.)	52,99	36,31
Valor experimental (% at.)	56,14 ($\pm 2,70$)	43,86 ($\pm 1,72$)

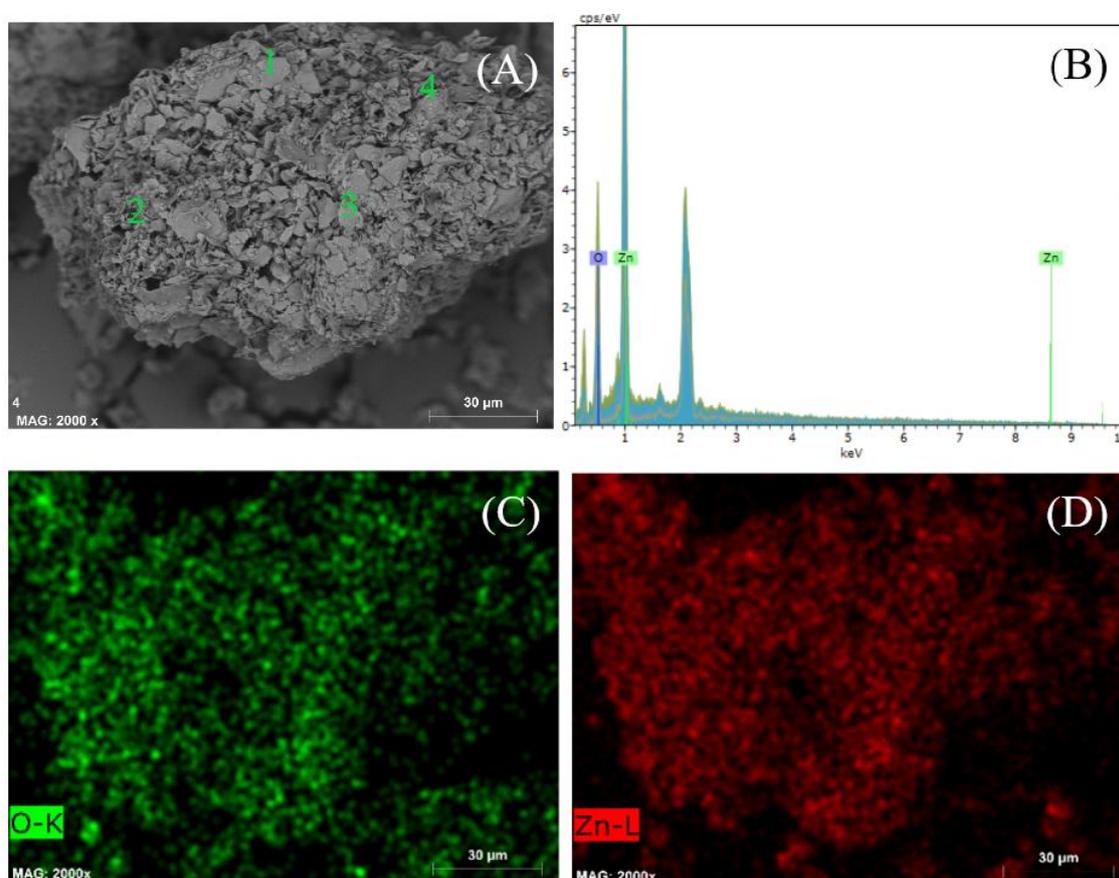


Figura 18 - Espectros de raiosX por energia dispersiva do sólido hidroxiacetato de zinco. (a) Imagem por MEV e análise pontual, (b) espectro de EDS obtido na análise semiquantitativa, (c) mapa elementar oxigênio e (d) mapa elementar zinco.

4.2 Hidroxinitrato de zinco (HNZ)

Para o sólido HNZ, assim como para o HAcZ, a técnica de DRX indicou a formação de uma estrutura lamelar, pois os picos de ordem basal (200) (400) e (600) foram observados, e estão representados na Figura 19. O valor obtido do espaçamento basal, 9,67 Å, foi comparado e é compatível com o reportado na literatura, 9,7 Å

(Thomas, N. 2012). O perfil de difração obtido apresenta a presença de uma única fase, diferente do observado para o HAcZ.

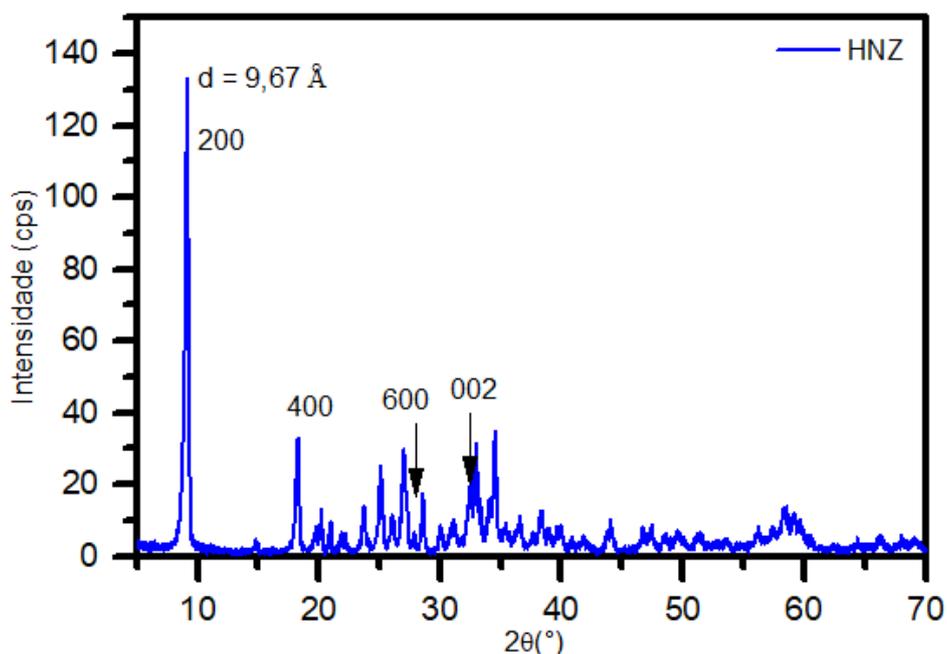


Figura 19 – Difratoograma de raios X do sólido hidroxinitrato de zinco.

Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho, apresentados na Figura 21, permitem observar bandas correspondentes a grupos OH envolvidos em ligações de hidrogênio na estrutura em 3451 cm^{-1} , grupos OH que não estão envolvidos em ligações de hidrogênio em 3574 cm^{-1} , e grupos OH presentes no espaço interlamelar em 3293 cm^{-1} . O espectro obtido é compatível com a literatura (Thomas, N. 2012). As bandas em 1365 e 1013 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico da ligação N-O presente no íon nitrato em simetria D_{3h} . A presença do grupo nitrato nesta simetria indica que ele não está diretamente ligado à lamela. A Figura 20 apresenta uma representação da simetria dos ânions no espaço interlamelar.

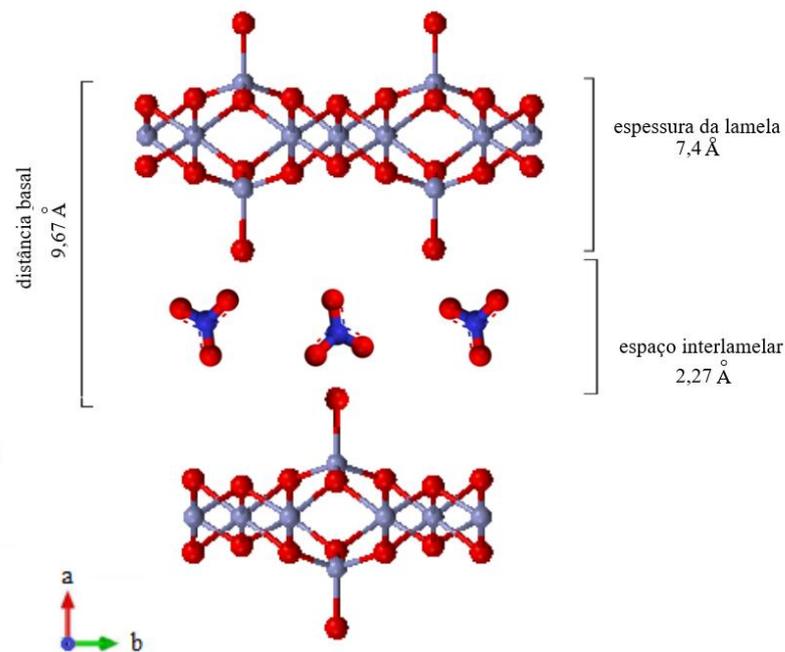


Figura 20 – Representação da estrutura HNZ com os ânions nitrato na simetria D_{3h} .

O espectro obtido mostrou que o HNZ não apresentou contaminação por carbonato, já que não há modos vibracionais ativos na região de 1500 cm^{-1} . A contaminação por carbonato em materiais lamelares é relativamente comum, visto que este ânion pode existir no meio reacional a partir da solubilização do dióxido de carbono da atmosfera. Além disso, o carbonato se liga fortemente às lamelas, o que pode dificultar o processo de troca iônica (Crepaldi, E., et al., 1998). A Tabela 2 resume os modos vibracionais observados.

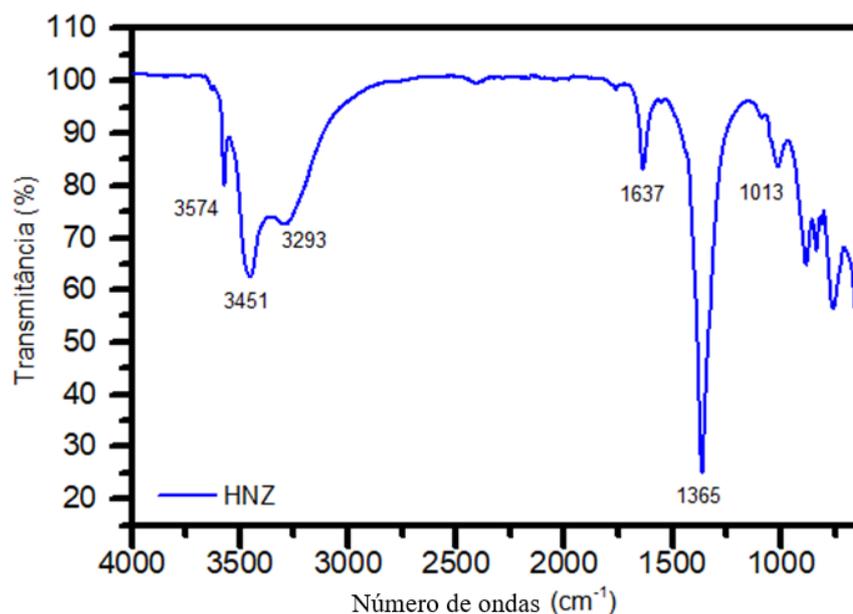


Figura 21 – Espectro obtido na região do infravermelho do sólido hidroxinitrato de zinco.

Tabela 3 – Modos vibracionais presentes no sólido hidroxinitrato de zinco (Thomas, N. 2012).

Modos vibracionais (cm ⁻¹)	ν_{OH}	$\nu_{OH \cdots O}$	$\nu_{OH_{int}}$	δ_{OH}	$\nu_s NO$
Valores obtidos no trabalho	3574	3451	3293	1637	1365 e 1013
Valores da literatura	3574	3465	3305	1630	1384 e 1020

A análise por MEV do sólido HNZ sintetizado apresentou formas de placas sem bordas bem definidas e de tamanhos não uniformes, como pode ser observado na Figura 22, com uma aproximação de 10.000 vezes.

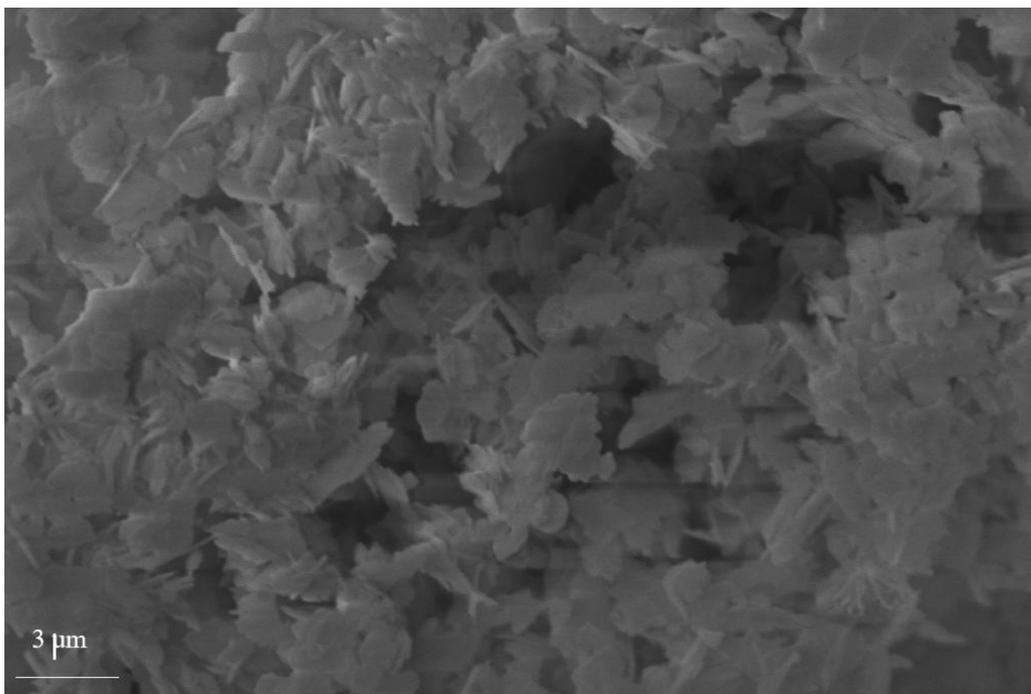


Figura 22 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxinitrato de zinco com aproximação de 10.000 vezes.

Os valores médios apresentados pela análise de EDS foram 10,05 % at. ($\pm 0,85$) para nitrogênio, 56,06 % at. ($\pm 2,70$) para oxigênio e 33,89 % at. ($\pm 1,72$) para zinco. De maneira geral, os elementos se apresentaram distribuídos de maneira uniforme pela superfície do sólido. Considerando a estrutura proposta, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$, o valor obtido para zinco está abaixo do esperado e os valores para oxigênio e nitrogênio estão acima do esperado, como pode ser observado na Tabela 4. Os pontos de dados coletados estão indicados na Figura 23, assim como o espectro da análise semiquantitativa em (b) e os mapas elementares em (d), (e) e (f).

Tabela 4 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HNZ.

Elemento	Zn	O	N
Valor teórico (% at.)	52,48	41,09	4,49
Valor experimental (% at.)	33,89 ($\pm 1,72$)	56,06 ($\pm 2,70$)	10,05 ($\pm 0,85$)

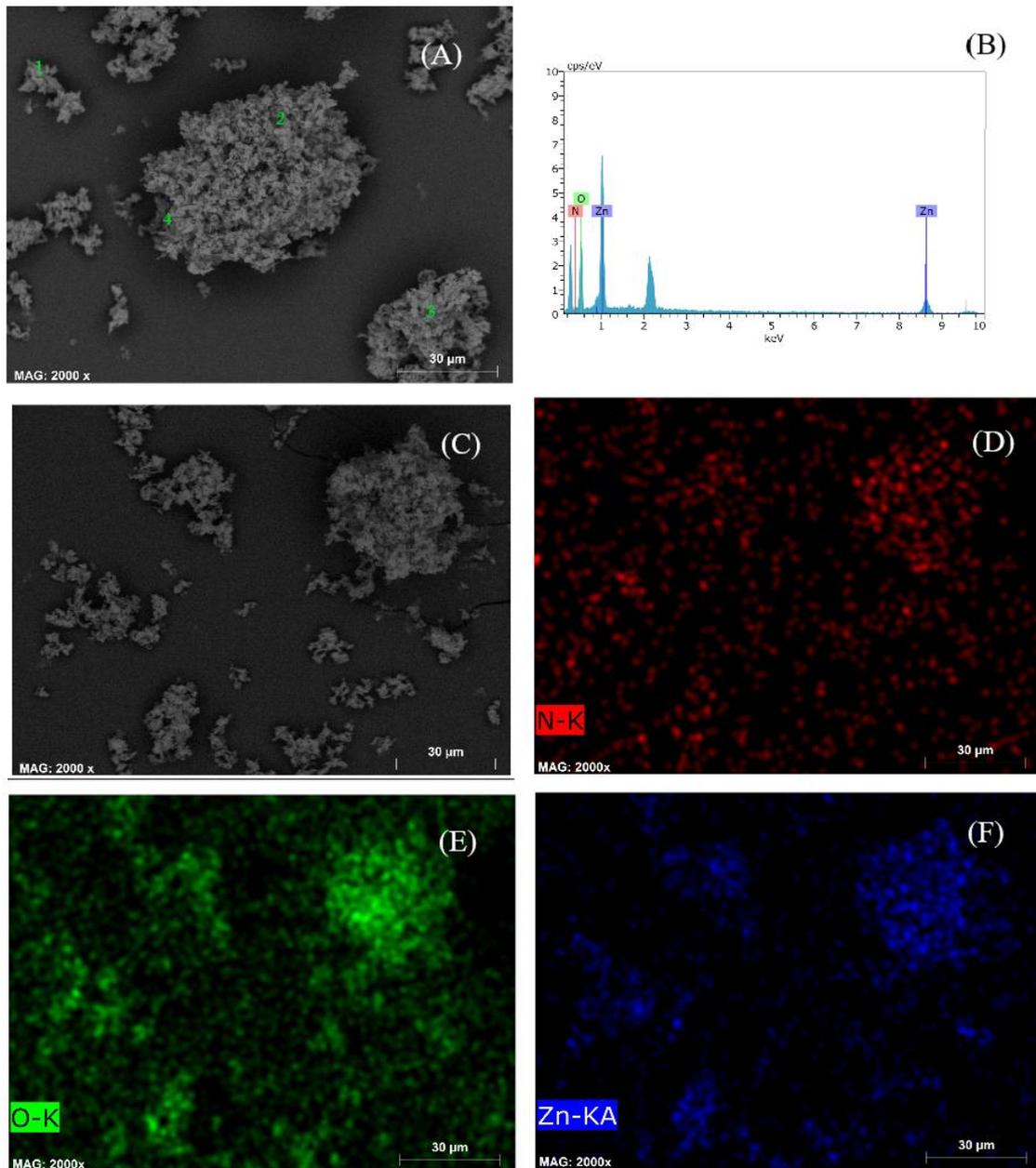


Figura 23 - Espectros de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxinitrato de zinco. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) espectro de EDS obtido na análise semiquantitativa, (C) mapa da análise elemental, (D) mapa elemental nitrogênio, (E) mapa elemental oxigênio, e (F) mapa elemental zinco.

4.3 Ditiocarbimato (DCBI)

A técnica FTIR-ATR permitiu observar bandas características do ânion ditiocarbimato, que estão representadas na Figura 24. A Tabela 3 resume as principais bandas observadas e que serão utilizadas posteriormente para comparação com os compostos híbridos sintetizados. A banda em 3452 cm^{-1} corresponde a grupos OH comprometidos em ligações de hidrogênio. A banda em 1260 cm^{-1} é associada ao estiramento νCN e aparece como um ombro na banda 1250 cm^{-1} referente ao $\nu\text{SO}_{2\text{as}}$.

A banda associada ao estiramento simétrico de SO_2 é observada em 1130 cm^{-1} . A banda em 971 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu\text{CS}_{2\text{as}}$ (Franca, E. et al. 2006; Oliveira, M. et al. 1999).

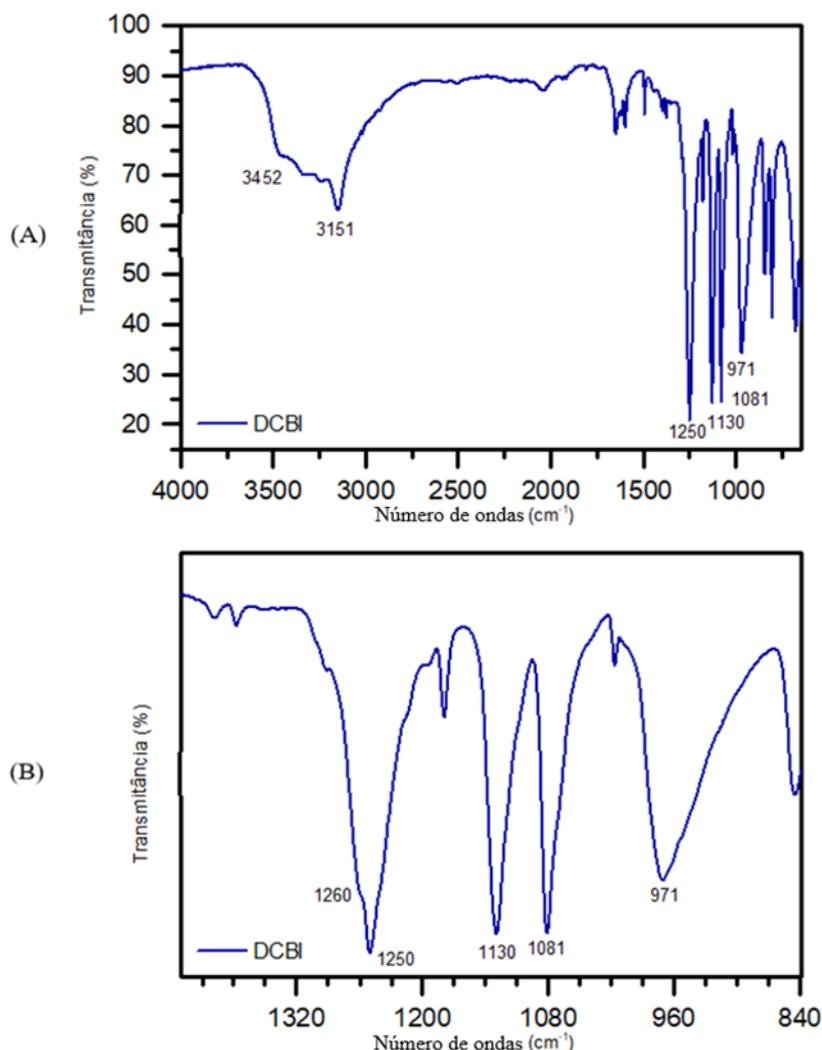


Figura 24 – Espectro na região do infravermelho do ditiocarbimato de potássio $\text{K}_2[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2^{2-}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 5 – Modos vibracionais presentes no ditiocarbimato de potássio (Franca, E. et al. 2006; Oliveira, M. et al. 1999).

Modos vibracionais (cm^{-1})	νOH	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}
Valores obtidos no trabalho	3452	1260	1130	1250	971
Valores da literatura	3430	1260	1125	1245	975

4.3.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em meio básico

O estudo acerca da cinética de degradação do ânion foi realizado para conferir sua velocidade de degradação em meio básico, a fim de analisar a integridade do ânion no espaço interlamelar. As condições de síntese como concentração e tempo de reação foram reproduzidas neste estudo. Conhecendo o tempo de degradação do DCBI é possível prever o tempo de reação ótimo.

O estudo se deu em um período de 2 horas e pode ser observado na Figura 25. O espectro está apresentado no intervalo de 290 a 448 nm para melhor visualização das bandas de interesse, é importante ressaltar que o equipamento não conseguiu registrar bandas de menores comprimentos de onda, uma vez que a concentração da solução de NaOH escolhida para síntese, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, estava muito concentrada.

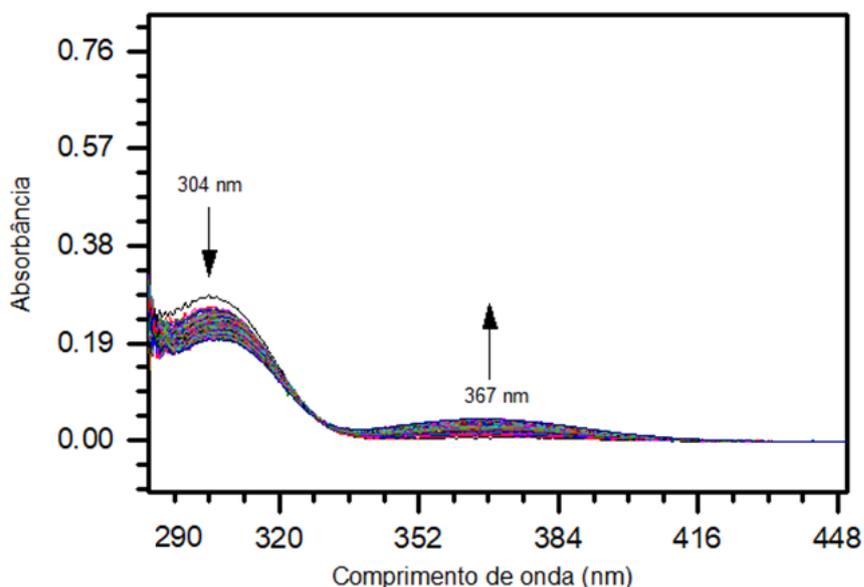


Figura 25 – Espectros coletados na região UV-Vis, em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, do ânion ditiocarbimato ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2^{2-}$).

Na Figura 25 é possível notar duas bandas de absorção nos respectivos comprimentos de onda 304 e 367 nm, que têm suas absorbâncias diminuídas e aumentadas com o tempo, respectivamente. O que denota uma degradação do composto e possível surgimento de uma espécie proveniente desta degradação. O comportamento de degradação já era esperado (Freitas, A. et al, 2021) e este resultado será utilizado para posteriores comparações, a fim de averiguar o comportamento do DCBI em interação com as matrizes lamelares.

A banda em 304 nm corresponde a transições $n \rightarrow \pi^*$ dos átomos de enxofre ligados a carbono da porção CS_2 (Garcia, C. 2013). E, por isso, esta foi escolhida para análise da degradação, já que esta é a parte do DCBI que interage com as lamelas, como será discutido posteriormente com base nos resultados de FTIR. Não foi possível atribuir a transição eletrônica à banda em 367 nm, visto que não é relatado na literatura o possível produto de degradação em meio básico do DCBI.

A Figura 26 apresenta o perfil de degradação do DCBI a partir da banda em 304 nm. É possível observar a degradação do DCBI com a diminuição da absorbância no decorrer do tempo, contudo, é importante ressaltar que esta não chega a zero, o que indica a presença de DCBI no meio durante todo o período de estudo. Em outras palavras, possivelmente, durante as reações de intercalação ou funcionalização havia ânion íntegro no meio e, concomitantemente, seu produto de degradação.

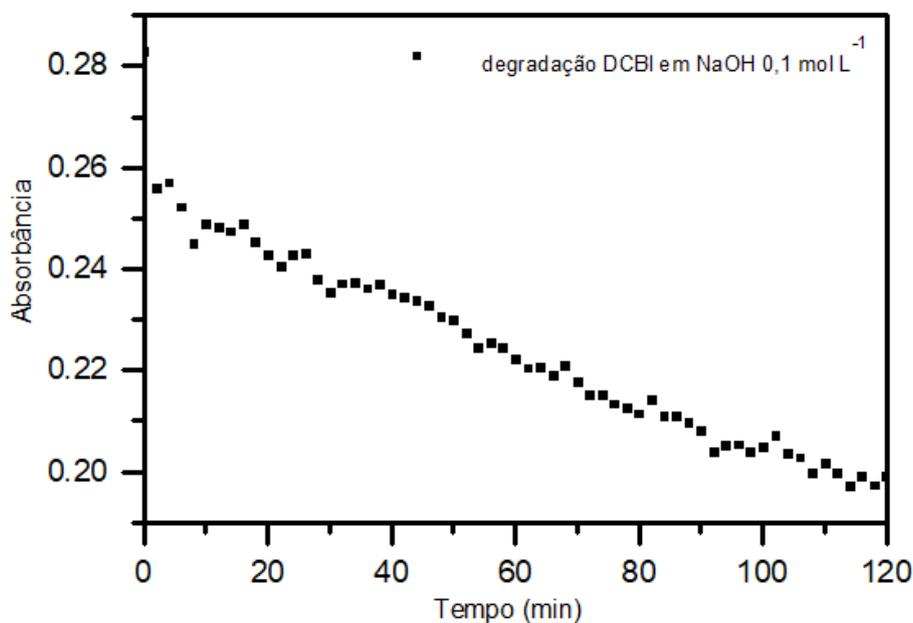


Figura 26 – Curva da cinética de degradação do DCBI em NaOH obtida a partir da banda em 304 nm.

Outro dado importante estudado foi o valor do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) do DCBI solubilizado em hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹. É válido ressaltar que estes resultados não partiram do estudo de degradação, soluções distintas foram preparadas. Foram feitos seis pontos de análise com concentrações entre 2,78.10⁻⁴ e 2,78.10⁻³ mol L⁻¹ e por meio dos resultados obtidos foi possível fazer o ajuste linear dos pontos, que pode ser observado na Figura 27. É possível observar que, para este caso, a equação da reta é

$$y = ax + b$$

$$y = 3.933,06x + 0,04$$

Partindo da equação da reta é possível calcular o valor do coeficiente de absorvidade molar para o DCBI em meio alcalino utilizando a relação:

$$\epsilon = \frac{a}{b}$$

$$\text{Desse modo, } \epsilon = 98.325 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Com este valor é possível calcular as concentrações de DCBI em diferentes momentos. Com base na lei de Lambert-Beer, que descreve a relação entre a intensidade de absorção de luz, a concentração e o comprimento do caminho da luz de certa substância para um determinado comprimento de onda (Huang, G. et al. 2021). Cujas equação matemática é expressa pela equação (8):

$$\text{Sabe-se que } A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (8)$$

Sendo A = absorvância

ϵ = coeficiente de absorvidade molar (L cm⁻¹ mol⁻¹)

b = caminho ótico (cm)

c = concentração (mol L⁻¹)

De início, pode-se afirmar que em 2 horas de estudo o ânion se degrada, mas não totalmente. Ao observar a Figura 26 é possível notar uma absorvância mínima próxima de 0,20. Substituindo o valor da absorvância na equação (8) tem-se o valor da concentração de DCBI, que corresponde a 2,84.10⁻⁶ mol L⁻¹ no final do tempo de estudo. Uma variação pequena, se comparado a 2,03.10⁻⁶ mol L⁻¹ do começo.

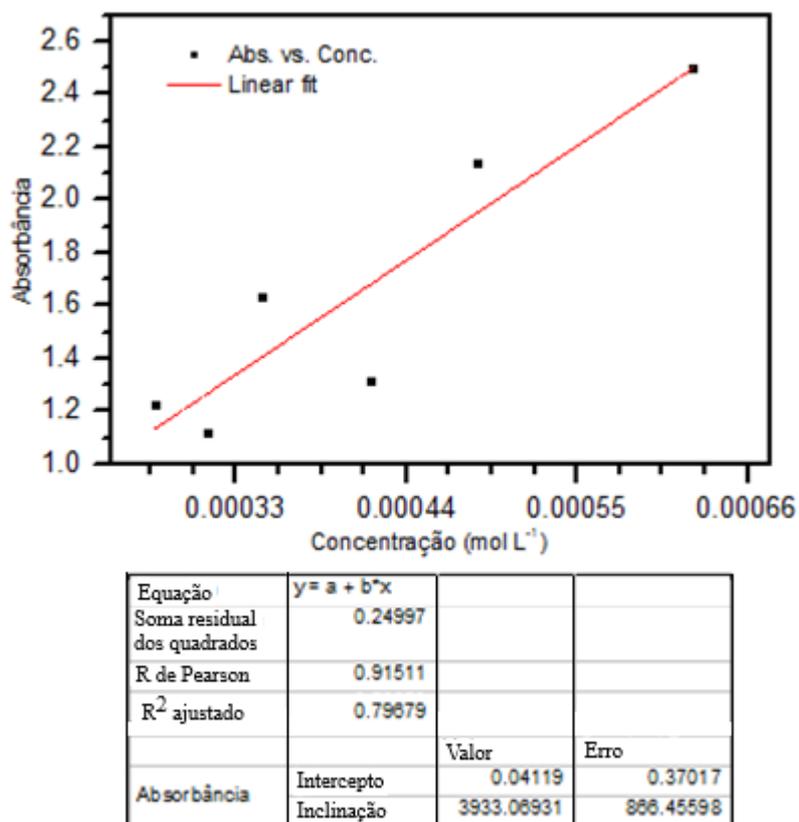


Figura 27 – Ajuste linear de seis pontos, com concentrações diferentes, obtidos a partir da banda em 304 nm.

4.3.2 Cinética da degradação do ânion DCBI em meio aquoso

O estudo de degradação do DCBI em meio aquoso foi feito para comparar os dados obtidos com os estudos de degradação dos materiais híbridos e avaliar se as matrizes oferecem algum tipo de vantagem ou retardamento no processo.

O estudo se deu em um período de 16 horas e pode ser observado na Figura 28. Os espectros estão apresentados no intervalo de 200 a 400 nm para melhor visualização das bandas de interesse, é importante ressaltar que não há bandas de absorção fora desse intervalo. Nele é possível notar quatro bandas de absorção nos respectivos comprimentos de onda 225, 252, 266 e 306 nm, que têm suas absorvâncias diminuídas com o tempo, o que denota uma degradação do composto em água. O comportamento de degradação já era esperado (Freitas, A., et al, 2021) e este resultado será utilizado para posteriores comparações, a fim de averiguar o comportamento do DCBI em interação com as matrizes lamelares.

As bandas em 225, 252 e 266 nm são atribuídas a transições $\pi \rightarrow \pi^*$, dos grupos C_6H_4 (anel aromático do DCBI), NCS e CSS, respectivamente, esperadas nessa região. A banda em 306 nm corresponde a transições $n \rightarrow \pi^*$ dos átomos de enxofre (Garcia, C. 2013).

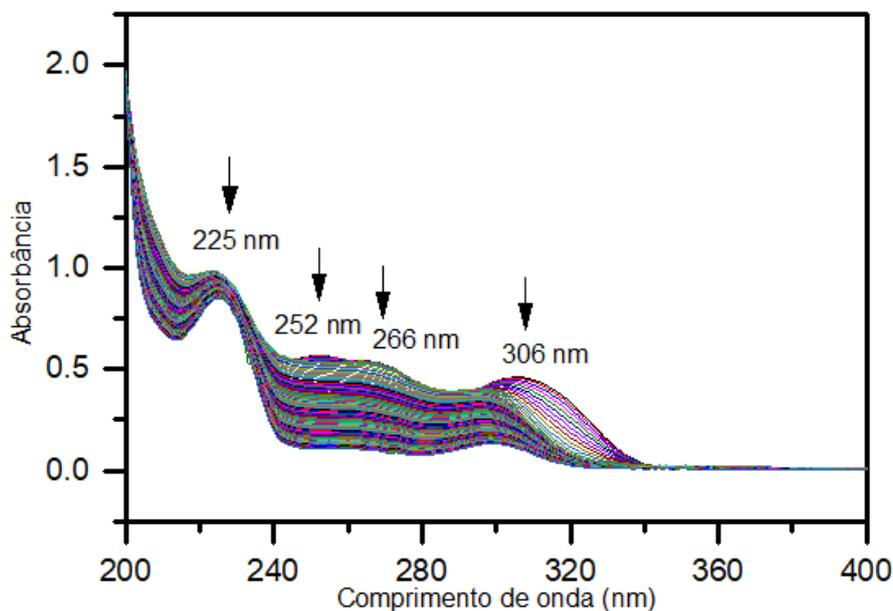


Figura 28 – Espectros coletados na região no UV-Vis, em solução aquosa, do ânion ditiocarbimato ($C_7H_7SO_2NCS_2^{2-}$).

A banda em 306 nm foi escolhida para análise, pois é referente às transições eletrônicas dos enxofres que interagem com as lamelas. A Figura 29 apresenta o perfil de degradação do DCBI a partir da banda em 306 nm. É possível observar a diminuição da absorvância com o decorrer do tempo de estudo. Ao comparar a degradação do DCBI em meio básico e aquoso é possível notar que, em meio aquoso ocorre uma queda abrupta dos valores de absorvância nos primeiros 120 minutos de estudo, de 0,45 para 0,27, uma diminuição de 0,18. Enquanto que em meio básico não há mudança brusca nesses valores, que vão de 0,28 a 0,20, uma diminuição de 0,08.

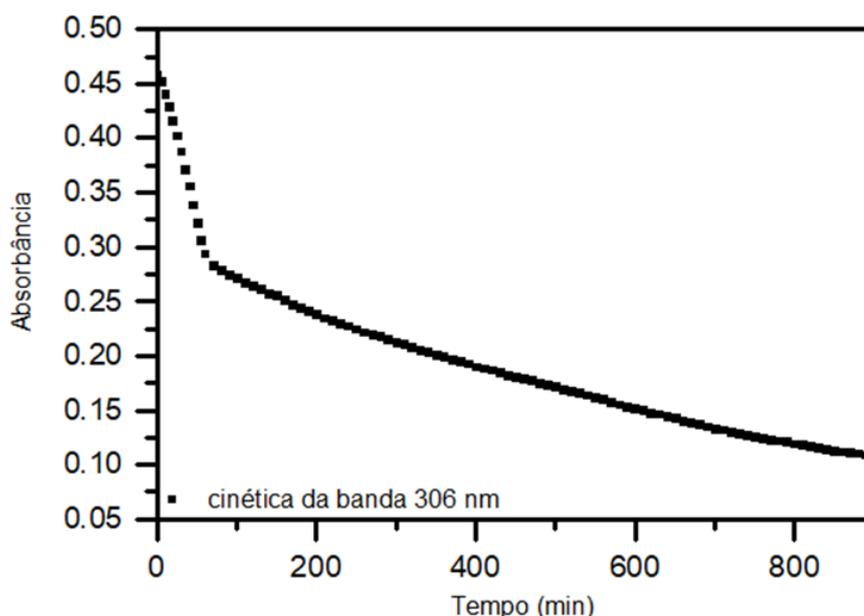


Figura 29 – Curva da cinética de degradação do DCBI em água obtida a partir da banda em 306 nm.

Assim como para a degradação de DCBI em meio básico, para compreender melhor a degradação do DCBI em meio aquoso foi realizado o estudo sobre o valor do seu coeficiente de absorvidade molar (ϵ) em água. É válido ressaltar que o estudo do coeficiente ϵ e o estudo de degradação são independentes, ou seja, um não partiu do outro, soluções distintas foram preparadas. Cinco pontos com concentrações entre $1,39 \cdot 10^{-4}$ e $3,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ foram analisados e por meio dos resultados obtidos foi possível fazer o ajuste linear dos pontos, que pode ser observado na Figura 30. É possível observar que, para este caso, a equação da reta é

$$y = ax + b$$

$$y = 4.050,84x + 0,25$$

Partindo da equação da reta é possível calcular o valor do coeficiente de absorvidade molar para o DCBI em meio aquoso utilizando a relação:

$$\epsilon = \frac{a}{b}$$

$$\text{Obtemos } \epsilon = 16.203 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Com este valor é possível calcular e acompanhar os valores de concentração de DCBI durante sua degradação, substituindo o valor de coeficiente na equação (8). Para a Figura 26, por exemplo, pode ser observado que o valor da concentração inicial era de $2,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e que o valor da concentração ao final de 120 minutos era de $1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

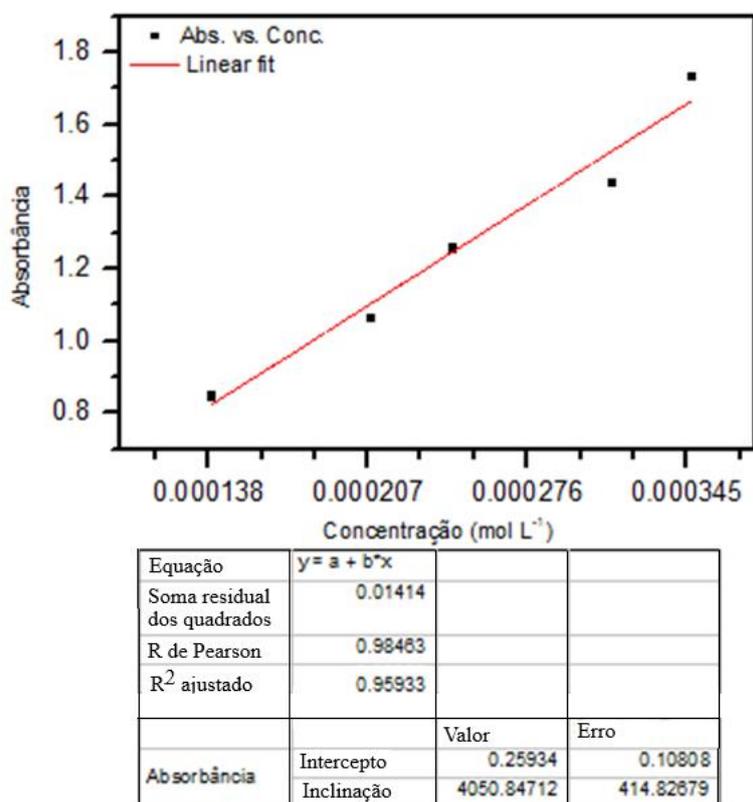


Figura 30 – Ajuste linear de cinco pontos, com concentrações diferentes, obtidos a partir da banda em 306 nm.

4.4 Hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato (HAcZ-iDCBI)

Por meio de comparação dos resultados obtidos com a técnica de difração de raios X entre os sólidos HAcZ (curva em azul) e HAcZ-iDCBI (curva em vermelho) é possível argumentar que o produto de intercalação foi obtido. Foi observado um deslocamento dos picos de ordem basal (001), (002) e (003) para um maior valor de distância basal no composto HAcZ-iDCBI, se comparado ao hidroxiacetato de zinco (HAcZ) sem a presença do ânion orgânico (Figura 31 A).

Na Figura 31(B) é possível notar como os picos 19,29 e 20,28 Å são diferentes. É importante enfatizar que o pico em baixo ângulo da curva em azul não é referente a uma intercalação. Como já foi explicado anteriormente, corresponde a outra fase (Moezzi, A. et al. 2013).

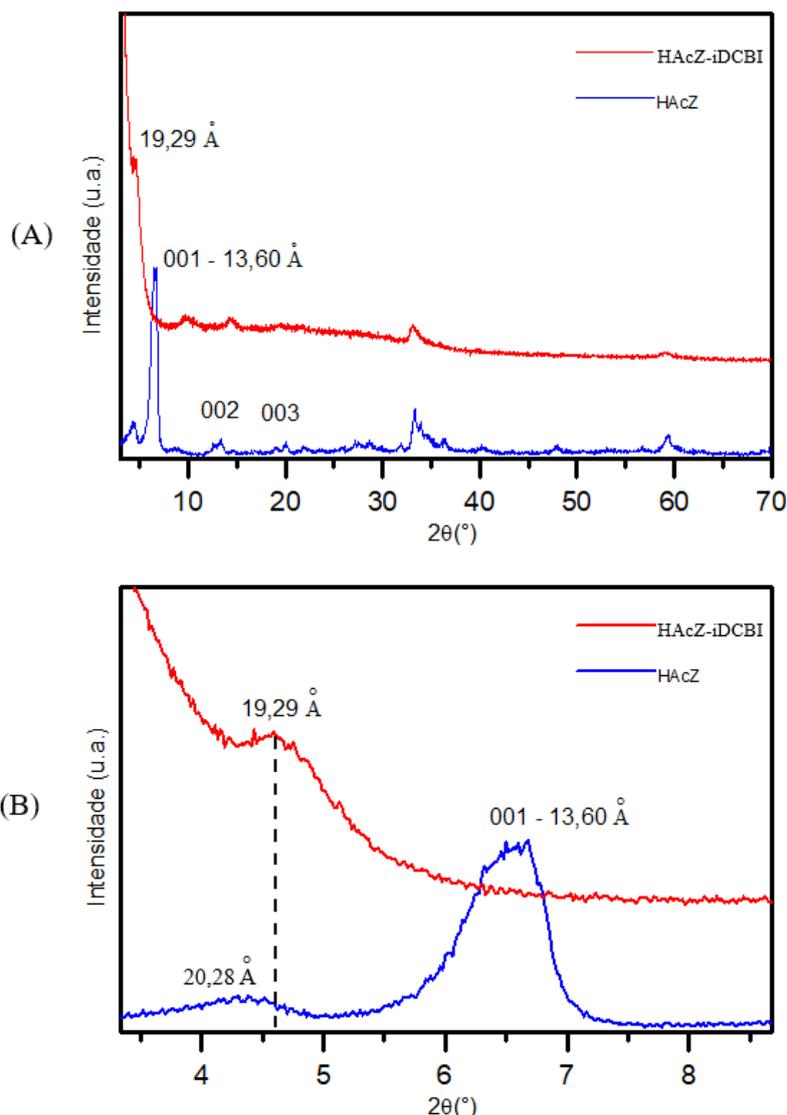


Figura 31 – Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxacetato de zinco (curva em azul) e hidroxacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato (curva em vermelho). (A) de 3 a 70° e (B) ampliação da região de 3 a 9° de 2θ .

A curva correspondente ao hidroxacetato de zinco sintetizado foi a base para comparações. A curva em vermelho é referente ao sólido intercalado com ditiocarbimato e, como já foi dito anteriormente, apresenta um deslocamento dos picos basais de $13,60$ para $19,29 \text{ \AA}$, um aumento de $5,69 \text{ \AA}$ (Ballesteros, M., et al., 2008). Desse modo, provavelmente houve a intercalação. É importante citar o fato de que o DCBI não precisa estar necessariamente ocupando o espaço interlamelar na direção vertical, perpendicular às lamelas, este pode assumir posição horizontal ou diagonal (inclinado). A Figura 32 representa o possível modo de intercalação.

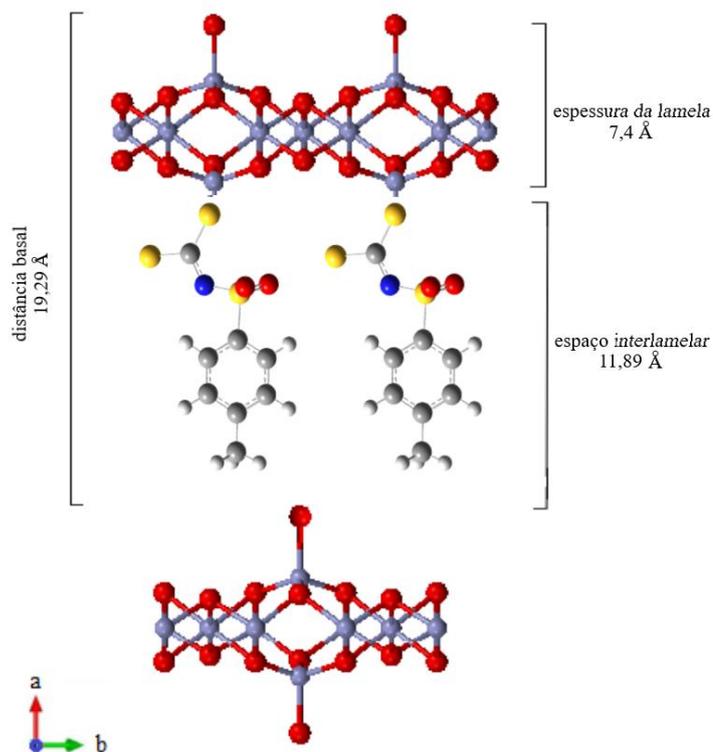


Figura 32 – Representação da estrutura de intercalação HAcZ-iDCBI proposta.

Para melhor visualização das bandas, os espectros na região do infravermelho do ânion ditiocarbimato (curva em preto), hidroxiacetato de zinco (curva em azul) e do produto de intercalação (curva em vermelho) foram plotados juntos e comparados. A Figura 33 ilustra em (A) os espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e em (B) uma ampliação da região de 1670 a 630 cm^{-1} . Nesta foi possível notar a presença de bandas correspondentes ao ânion na estrutura do produto de intercalação. Elas não estão presentes na matriz inorgânica do hidroxissal sem o ditiocarbimato (HAcZ), e a existência desses modos vibracionais indica a presença do ditiocarbimato no produto de intercalação sintetizado.

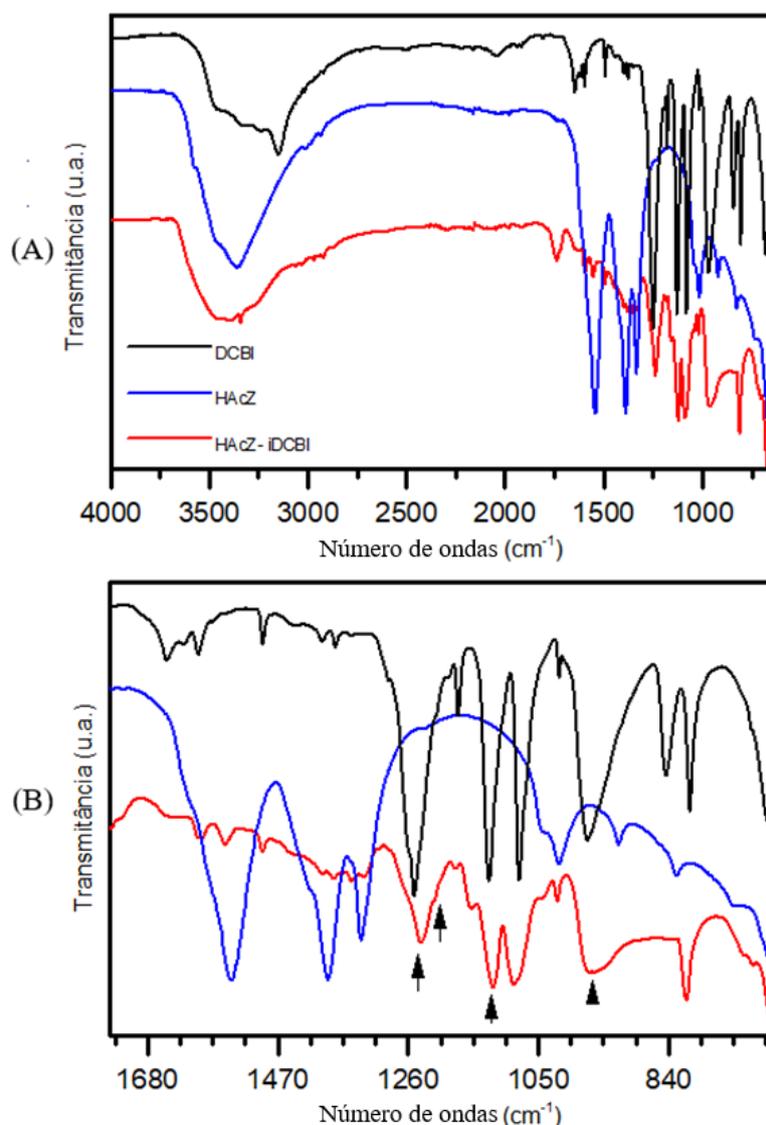


Figura 33 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva preta), hidroxiaacetato de zinco (curva azul) e produto de intercalação (curva vermelha). Em (A) estão os espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e em (B) uma ampliação da região de 1670 a 630 cm^{-1} .

Para resumir, na Tabela 4 estão descritos todos os modos vibracionais observados nos compostos sintetizados que são convenientes para comparação. É possível notar mudanças nos números de onda das bandas do DCBI quando comparadas às bandas do sólido intercalado, isso se deve ao fato de o ânion ter interagido de forma intermolecular à estrutura lamelar.

Calculando a diferença entre os valores dos estiramentos assimétricos e simétricos ($\Delta\nu_{\text{as-s}}$) dos grupos carboxilatos pôde-se inferir o modo de coordenação do ânion ao centro metálico da matriz. Neste caso, $\Delta\nu_{\text{as-s}} = 1555 - 1398 = 157 \text{ cm}^{-1}$, o que

indica que o ânion está provavelmente coordenado na forma de ponte bidentada à matriz (Doofan, I. et al. 2021). Desse modo, provavelmente os ânions acetatos estão ocupando o espaço interlamelar concomitantemente com ânions DCBI, o que pode diminuir a quantidade de zinco disponível para interação.

O número de ondas (por centímetro) referentes ao DCBI corresponde ao ânion livre, e uma vez que este se liga à lamela é esperada tal mudança, pois ao interagir com a lamela as ligações CS₂ assumem caráter simples e a ligação N=C assume caráter de dupla. Por isso, é possível observar diferenças nos números de onda do DCBI livre e interagindo com as lamelas. Neste caso, observa-se um deslocamento batocrômico do número de onda do grupo CS₂, de 971 para 967 cm⁻¹. E um deslocamento hipsocrômico do número de onda no estiramento assimétrico do grupo CN, de 1260 para 1331 cm⁻¹, uma diferença de 71 cm⁻¹. Esses resultados indicam uma interação intermolecular dos átomos de enxofre do grupo CS₂ à lamela (Freitas, A., et al, 2021).

Tabela 6 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HAcZ, DCBI e HAcZ-iDCBI.

Composto/ Modo vibracional (cm ⁻¹)	$\nu(\text{OH})$	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}	$\nu_{as}(\text{COO})^-$	$\nu_s(\text{COO})^-$
HAcZ	3359	-	-	-	-	1545	1389
DCBI	3452	1260	1130	1250	971	-	-
HAcZ-iDCBI	3341	1331	1123	1240	967	1555	1398

Por meio da análise por microscopia eletrônica de varredura da amostra HAcZ-iDCBI é possível observar o aspecto do sólido sintetizado. O produto da intercalação possui formas irregulares sem borda bem definida e de tamanhos não uniformes. Como pode ser observado na Figura 34, com uma aproximação de 1.500 vezes.

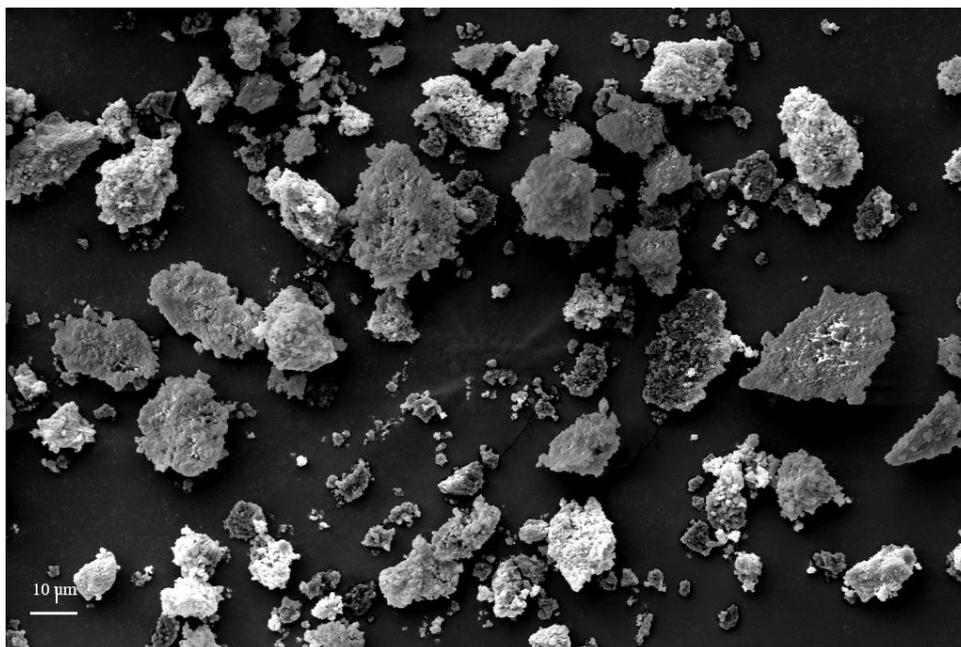


Figura 34 – Imagem obtida por MEV do sólido hidróxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato com aproximação de 1.500 vezes.

Na Figura 35 estão ilustrados os dados obtidos por EDS. Os pontos de análise são mostrados em 35(A). A análise semiquantitativa do método expressou quantidades médias de 11,13 % at. ($\pm 0,25$) para nitrogênio, 31,62 % at. ($\pm 0,97$) para oxigênio, 12,41 % at. ($\pm 0,14$) para enxofre e 44,84 % at. ($\pm 1,33$) para zinco. Para comparação, foi realizado um cálculo com as porcentagens atômicas esperadas para cada elemento, a Tabela 7 apresenta estes valores. A estrutura proposta para este caso é $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)(C_7H_7SO_2NCS_2) \cdot 2 H_2O$, visto que o resultado da técnica de FTIR apresentada na Figura 33 indica a presença de ânions acetato ainda intercalados. De forma geral, os valores teóricos encontram-se próximos dos valores experimentais obtidos, com exceção do valor obtido para nitrogênio, que apresentou-se maior do que o esperado. A identificação dos elementos N e S indicam a presença de DCBI no sólido final, o que corrobora as análises anteriores.

Tabela 7 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HAcZ-iDCBI.

Elemento	Zn	O	N	S
Valor teórico (% at.)	40,70	27,89	1,74	11,97
Valor experimental (% at.)	44,84 ($\pm 1,33$)	31,62 ($\pm 0,97$)	11,13 ($\pm 0,25$)	12,41 ($\pm 0,14$)

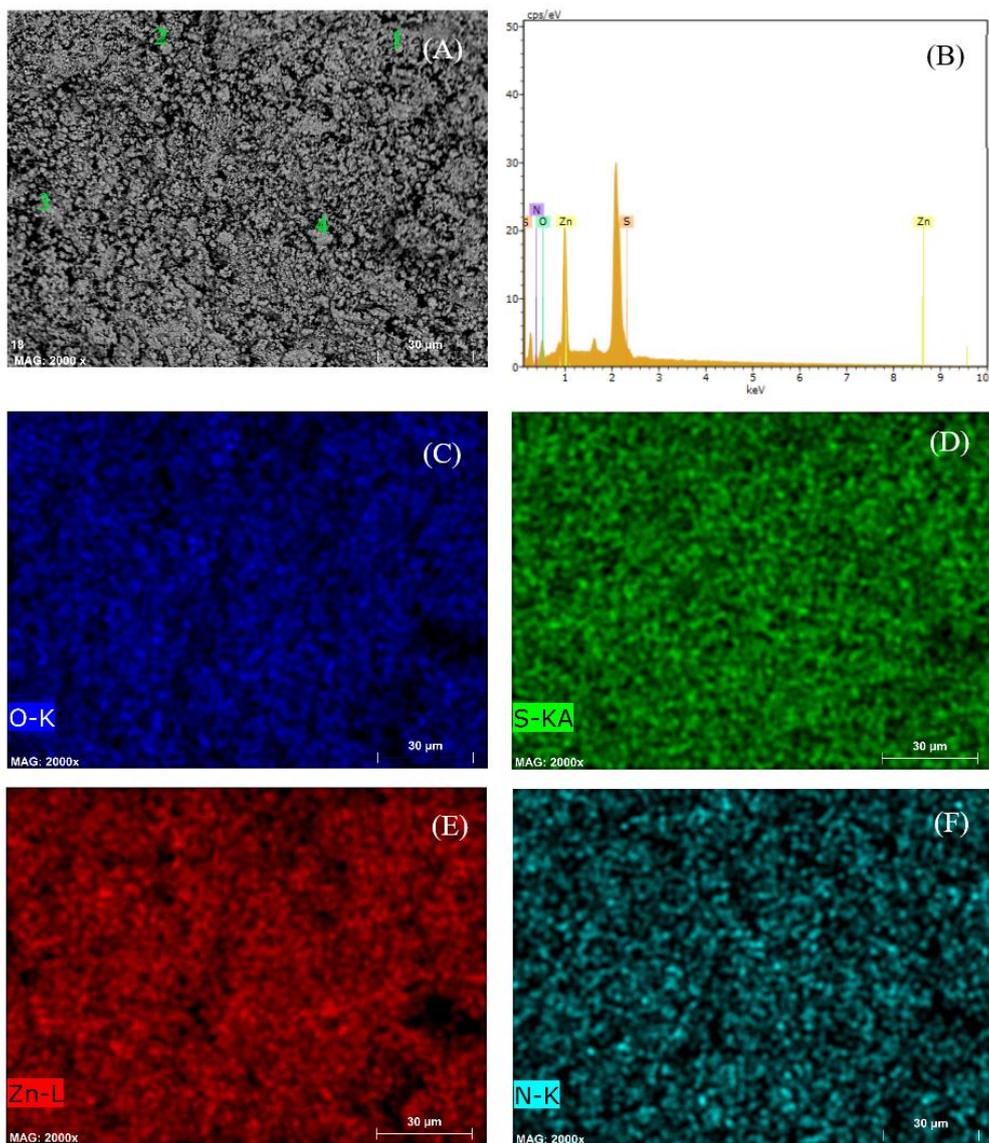


Figura 35 – Micrografia e Espectro de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxiacetato de zinco intercalado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) espectro de EDS para a análise semiquantitativa, (C) mapa elementar oxigênio, (D) mapa elementar enxofre, (E) mapa elementar zinco e (F) mapa elementar nitrogênio.

4.4.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HAcZ-iDCBI

A Figura 36 apresenta o estudo da cinética de degradação do sobrenadante contendo o material HAcZ-iDCBI. É possível observar a banda de absorção em 225 nm e na região entre 240 e 280 nm algumas bandas de menor intensidade. O espectro não

apresentou a banda observada para o DCBI puro, na região de 306 nm, desse modo, foi escolhida a banda em 225 nm para análise.

A diferença entre os espectros da Figura 28 e Figura 36 está baseada na presença da estrutura lamelar. Para os testes dos compostos com o DCBI na estrutura lamelar uma pequena quantidade de sólido foi inserida na cubeta com água destilada. Não foi possível pesar a massa de sólido utilizado, pois estaria dentro do erro da balança e o sólido não pôde ser solubilizado, uma vez que as estruturas lamelares são insolúveis em água.

A quantidade de massa colocada permaneceu sob análise por 16 horas. No início da análise nenhuma banda de absorção era observada, já que o DCBI presente na estrutura leva algum tempo para ser liberado em meio aquoso e então se degradar. Com o tempo, é notável o aumento da absorbância das bandas, o que significa que o DCBI que é liberado para o meio aquoso se degrada.

Na Figura 37 está representada a curva da cinética de degradação referente à banda em 225 nm. Na qual, é possível observar que a absorbância aumenta com relação ao tempo, o que possivelmente indica a liberação do DCBI para o meio.

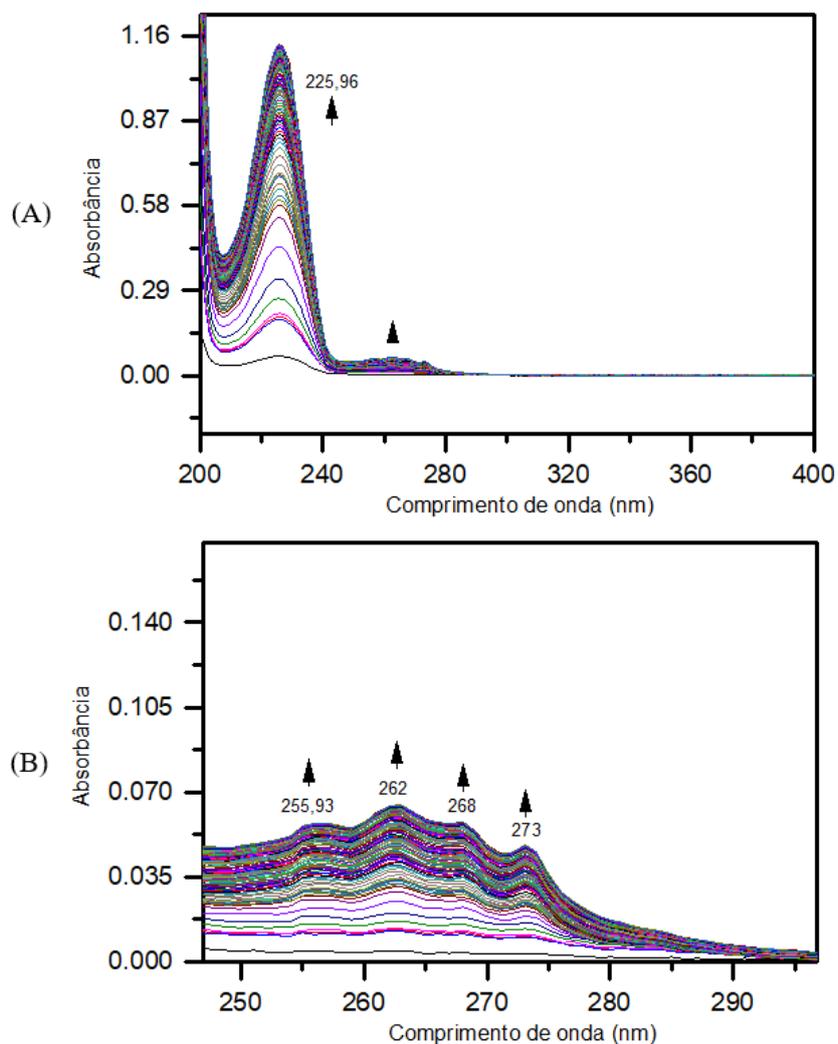


Figura 36 - Espectro na região no UV-Vis do sobrenadante contendo o material HAcZ-iDCBI de 200 a 400 nm (A) e 245 a 295 nm (B).

O perfil da banda em 225 nm apresenta aumento de absorvância, o que denota a liberação do ânion DCBI que estava interagindo com as lamelas para o meio, como já foi citado. Para este caso, foi utilizado o valor do coeficiente de absorvância molar para meio aquoso para acompanhar a variação da concentração de DCBI durante o tempo de análise. É possível notar o aumento do valor de concentração, que vai de $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ no início da análise, para $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ao final da análise. Este resultado mostra que, possivelmente, as lamelas são capazes de fornecer proteção ao ânion. Ao comparar o resultado do sólido intercalado HAcZ-iDCBI com o DCBI em meio aquoso fica clara a diferença de comportamentos. Enquanto o DCBI em meio aquoso apresenta um perfil de degradação (diminuição dos valores de absorvância e concentração com relação ao tempo), o sólido HAcZ-iDCBI apresenta perfil de

liberação (aumento dos valores de absorbância e concentração com relação ao tempo), o que indica que provavelmente, o ânion que foi intercalado e está interagindo com as matrizes é liberado dos espaços interlamelares para o meio aquoso.

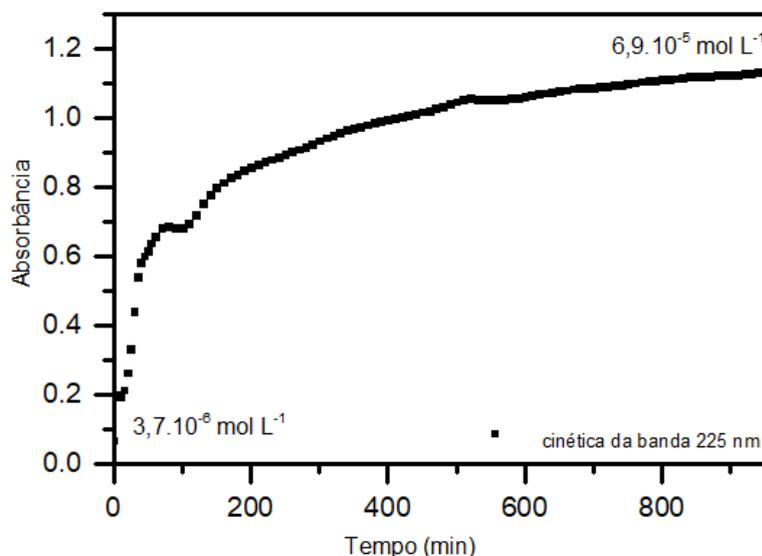


Figura 37– Curva da cinética de degradação do HAcZ-iDCBI obtida a partir da banda em 225 nm.

O material residual do estudo de degradação foi analisado por meio da técnica FTIR. O espectro está apresentado na Figura 38, no qual é possível notar modos vibracionais referentes a estrutura do DCBI. A tabela 8 apresenta a comparação entre os modos vibracionais convenientes para comparação.

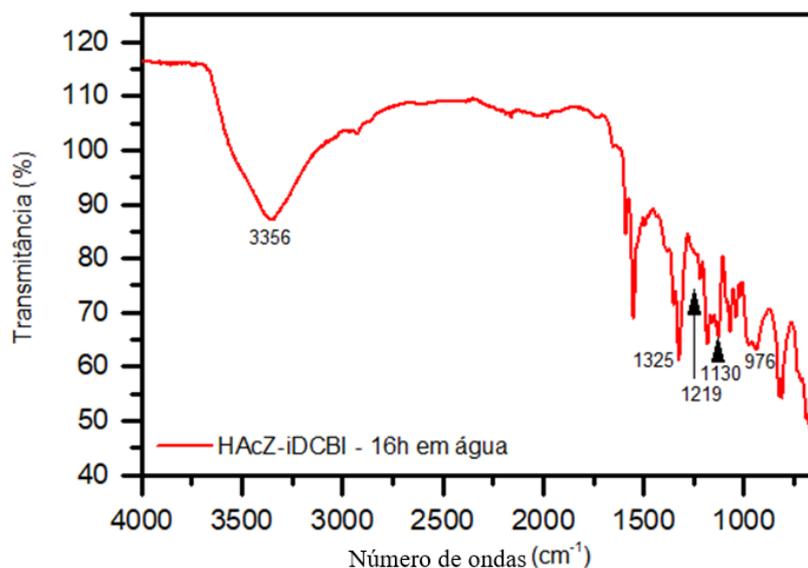


Figura 38 – Espectro na região do infravermelho do composto HAcZ-iDCBI após 16h em água.

Tabela 8 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI e HAcZ-iDCBI e HAcZ-iDCBI após 16 horas em água.

Composto/ Modo vibracional (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}
DCBI	3452	1260	1130	1250	971
HAcZ-iDCBI	3341	1331	1123	1240	967
HAcZ-iDCBI _{16h}	3356	1325	1130	1219	976

O valor do estiramento da ligação νCN , em 1325 cm^{-1} , sugere que parte do DCBI ainda está ligado as lamelas, porém não a porção CS_2 , em 976 cm^{-1} , já que houve aumento do número de onda do νCS_{2as} . Os estiramentos νSO_{2as} , em 1219 cm^{-1} , e νCS_{2as} são próximos dos valores para o ânion livre. Provavelmente, parte do DCBI é liberado para o meio aquoso. A literatura sugere que a degradação do DCBI se inicia pela porção CS_2 , com um ataque aos enxofres e a quebra da molécula com formação das frações $\text{N}=\text{CS}_2$ e $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$, dando origem a dois produtos de degradação, que são ilustrados na Figura 39 (Freitas, A. 2018).

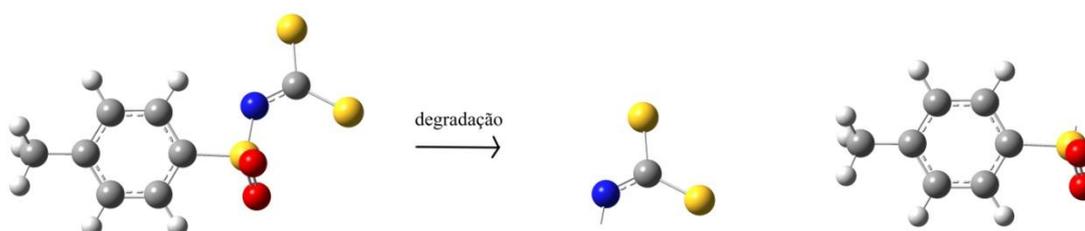


Figura 39 – Representação dos produtos de degradação do DCBI em meio aquoso.

Desse modo, certamente a presença dos modos vibracionais no espectro da Figura 36 indica que, parte da quantidade inicial do ânion ainda está interagindo com as lamelas e parte foi liberada para o meio.

4.5 Hidroxiacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (HAcZ-fDCBI)

A Figura 40 apresenta a comparação entre os difratogramas dos sólidos HAcZ-fDCBI (curva em vermelho) e HAcZ (curva em azul) e indica que o DCBI está funcionalizado no sólido HAcZ, pois é possível observar que não houve mudança

significativa no espaçamento basal dos sólidos, de 13,60 Å do HAcZ para 13,44 Å do HAcZ-fDCBI, o que difere do observado para o composto HAcZ-iDCBI.

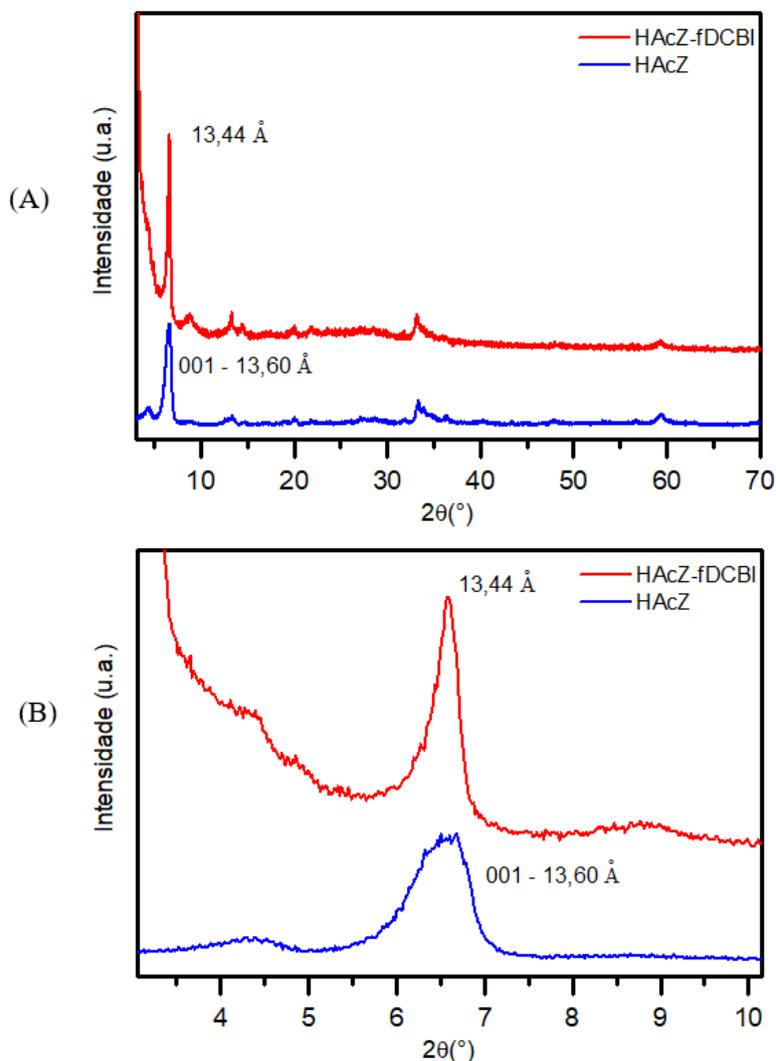


Figura 40 – Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidróxiacetato de zinco (curva em azul) e hidróxiacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (curva em vermelho). (A) 10 a 70° (B) ampliação de 3 a 10°.

Pela técnica de FTIR-ATR, apresentada na Figura 41, foram observadas bandas referentes a modos vibracionais ativos do grupo acetato e do DCBI. A banda em 1391 cm^{-1} é referente aos estiramentos simétricos do grupo carboxilato do acetato. Em 3342 cm^{-1} é observada uma banda referente aos grupos OH envolvidos em ligações de hidrogênio. A banda em 1551 cm^{-1} corresponde aos estiramentos assimétricos do grupo carboxilato do acetato (Reinoso, D. M. et al., 2012). As bandas em 1240, 1123, 1337 e 920 cm^{-1} correspondem a modos vibracionais do ditiocarbimato (Franca, E. et al., 2006).

A Tabela 6 resume as bandas observadas para o sólido HAcZ-fDCBI que são importantes para comprovação da presença do ânion na estrutura.

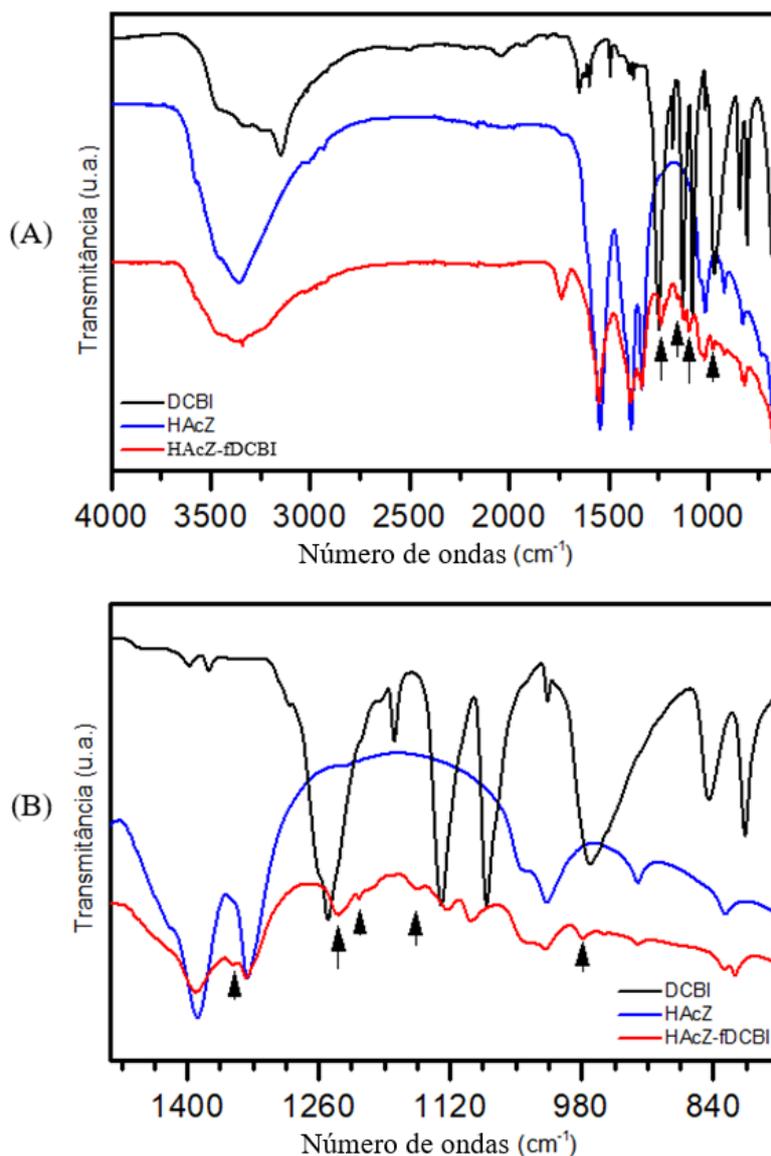


Figura 41 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva preta), hidroxiaacetato de zinco (curva azul) e produto funcionalizado (curva vermelha). (A) espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e (B) ampliação da região de 1350 a 750 cm^{-1} .

Neste caso, a técnica de FTIR-ATR corrobora com o resultado obtido por DRXP, pois ainda é possível observar na Figura 41(A), curva em vermelho, estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos carboxílicos do acetato. Para o HAcZ-fDCBI tem-se $\Delta\nu_{\text{as-s}} = 1551 - 1391 = 160 \text{ cm}^{-1}$, ou seja, o ânion está interagindo

com a matriz na forma de ponte bidentada (Doofan, I. et al. 2021). Portanto, pode-se inferir que ainda há ânions acetato intercalados. Além disso, os deslocamentos de números de onda do ν_{CN} e do $\nu_{\text{CS}_{2\text{as}}}$ indicam que o DCBI está interagindo com a lamela (Freitas, A., et al, 2021).

Tabela 9 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HAcZ, DCBI e HAcZ-fDCBI.

Composto/ Modo vibracional (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$	ν_{CN}	$\nu_{\text{SO}_{2\text{s}}}$	$\nu_{\text{SO}_{2\text{as}}}$	$\nu_{\text{CS}_{2\text{as}}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})^-$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})^-$
HAcZ	3464 e 3359	-	-	-	-	1545	1389
DCBI	3452	1260	1130	1250	971	-	-
HAcZ-fDCBI	3342	1337	1123	1240	920	1551	1391

Por meio da análise de MEV da amostra HAcZ-fDCBI foi possível observar o aspecto do sólido sintetizado. O produto da funcionalização apresenta blocos de tamanhos não uniformes, algumas placas podem ser observadas. Como pode ser observado na Figura 42, com uma aproximação de 2.000 vezes.

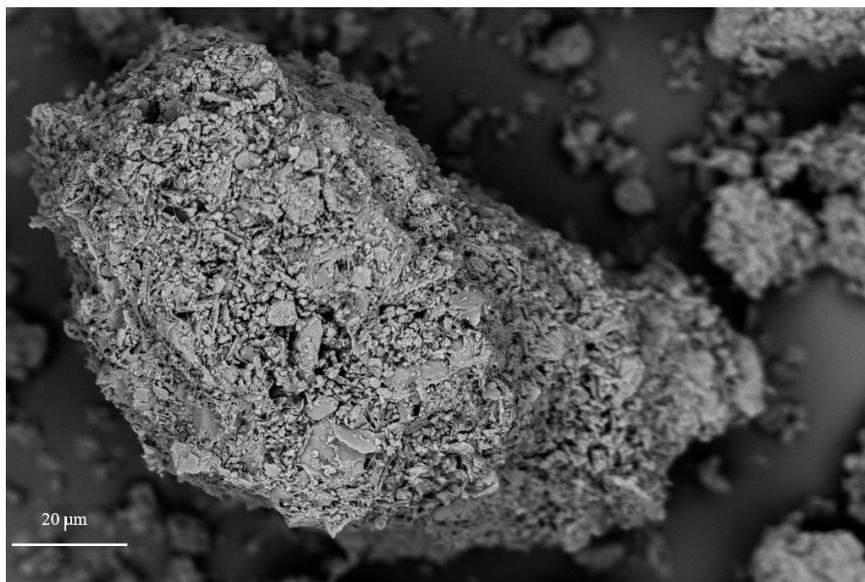


Figura 42 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxiacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato com aproximação de 2.000 vezes.

A análise por EDS foi feita pela abordagem total e pontual. Os valores médios reportados dos elementos nitrogênio, oxigênio, enxofre e zinco são, respectivamente, 6,35 % at. ($\pm 0,25$); 49,74 % at. ($\pm 0,97$); 3,45 % at. ($\pm 0,14$) e 40,45 % at. ($\pm 1,33$). Para este caso, a estrutura proposta foi $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2) \cdot 2 H_2O$ ----- $C_7H_7SO_2NCS_2$. A técnica de FTIR indica que há DCBI interagindo com as lamelas, porém, não nos espaços interlamelares. Apesar de o sólido não ter sido intercalado, a interação do ânion com as lamelas faz com que haja menos acetato na estrutura, já que os pontos de interação das lamelas são limitados. Tendo isso em vista, a estrutura proposta apresenta apenas um ânion acetato no espaço interlamelar e o tracejado indica a interação superficial entre as lamelas e o DCBI. Foi realizado o cálculo de porcentagem atômica para cada elemento, os valores teóricos e experimentais obtidos estão apresentados na Tabela 10. O valor experimental obtido para zinco apresentou-se próximo do esperado, enquanto que os valores para oxigênio e enxofre apresentaram-se abaixo do esperado e o valor para nitrogênio apresenta-se acima do esperado. É importante enfatizar que a técnica de EDS faz uma análise semiquantitativa, ou seja, os valores apresentados são uma indicação aproximada. Os pontos de dados coletados estão indicados na Figura 43(A).

Tabela 10 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HAcZ-fDCBI.

Elemento	Zn	O	N	S
Valor teórico (% at.)	40,70	27,89	1,74	11,97
Valor experimental (% at.)	40,45 ($\pm 1,33$)	49,74 ($\pm 0,97$)	6,35 ($\pm 0,25$)	3,45 ($\pm 0,14$)

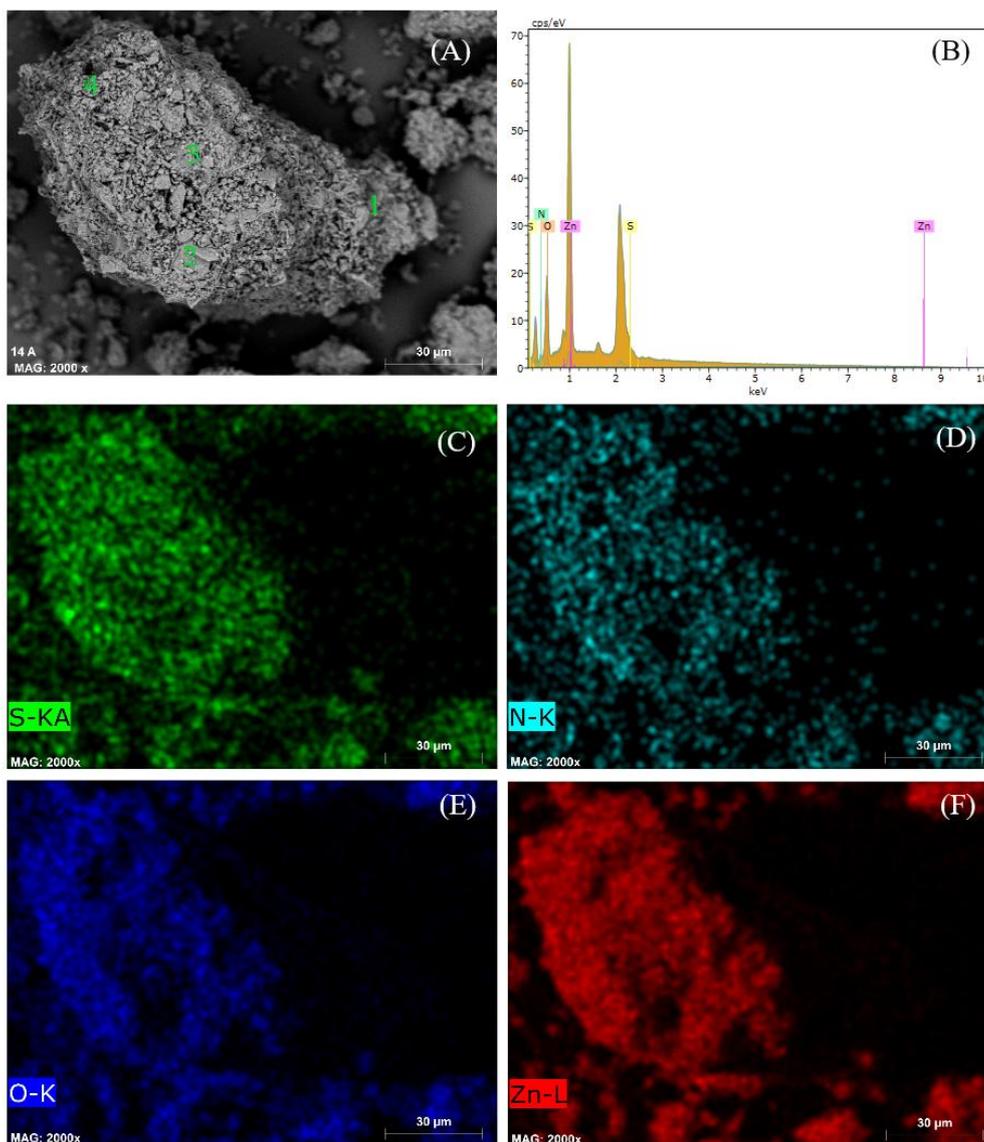


Figura 43 – Micrografia e Espectro de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxiacetato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) análise semi quantitativa, (C) mapa elementar enxofre, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar oxigênio e (F) mapa elementar zinco.

4.5.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HACZ-fDCBI

Assim como os outros sólidos analisados, o HACZ-fDCBI apresentou uma banda de absorção em 225 nm e outras menos evidentes na região entre 247 e 280 nm, que podem ser observadas na Figura 44. Todas apresentam aumento da absorbância com o decorrer do tempo, o que aponta a liberação do DCBI em meio aquoso. O espectro da

Figura 44 não apresentou a banda observada para o DCBI puro, na região de 306 nm, desse modo, foi escolhida a banda em 225 nm para análise, visto que esta é a única que não apresenta valores de absorbância negativos.

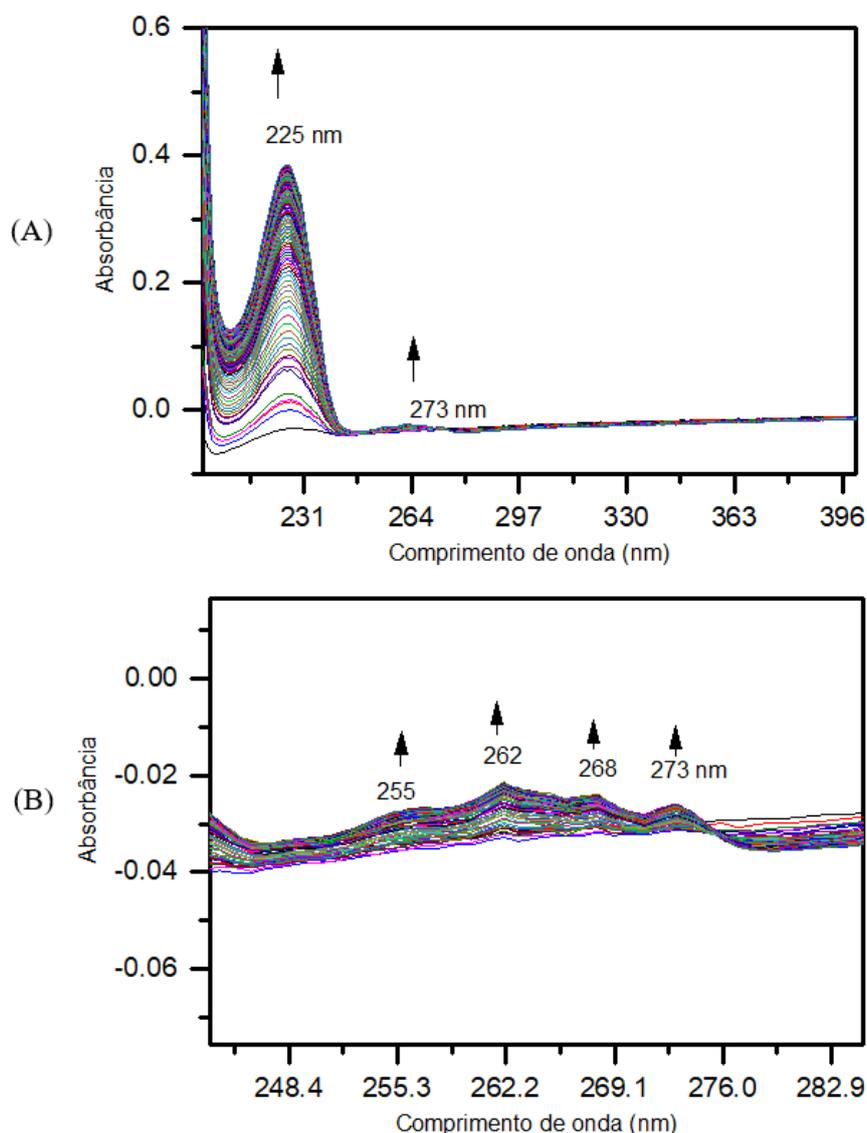


Figura 44 - Espectro na região no UV-Vis do material HAcZ-fDCBI (A) de 200 a 400 nm e (B) de 240 a 282 nm.

O estudo da cinética de degradação da banda em 225 nm foi realizado e pode ser observado na Figura 45. É possível observar a absorbância aumentando com o decorrer do tempo. Isso se deve ao fato de o ditiocarbimato que estava interagindo com a lamela ser liberado no meio aquoso. A liberação ocorreu até 900 minutos do estudo.

A partir do valor do coeficiente de absorvidade molar para meio aquoso calculado é possível saber os valores de concentração com relação ao tempo de estudo.

A concentração inicial de DCBI foi de $6,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e final de $2,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, houve aumento de concentração.

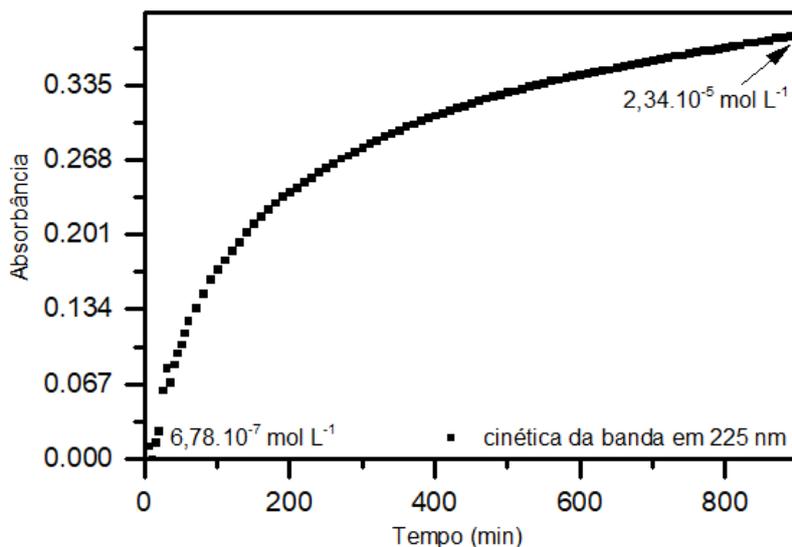


Figura 45 - Curva da cinética de degradação do material HAcZ-fDCBI obtida a partir da banda em 225 nm.

O material residual do estudo de degradação foi analisado por meio da técnica FTIR. O espectro está apresentado na Figura 46, no qual é possível notar modos vibracionais referentes ao DCBI. A Tabela 11 apresenta a comparação entre os modos vibracionais convenientes para comparação.

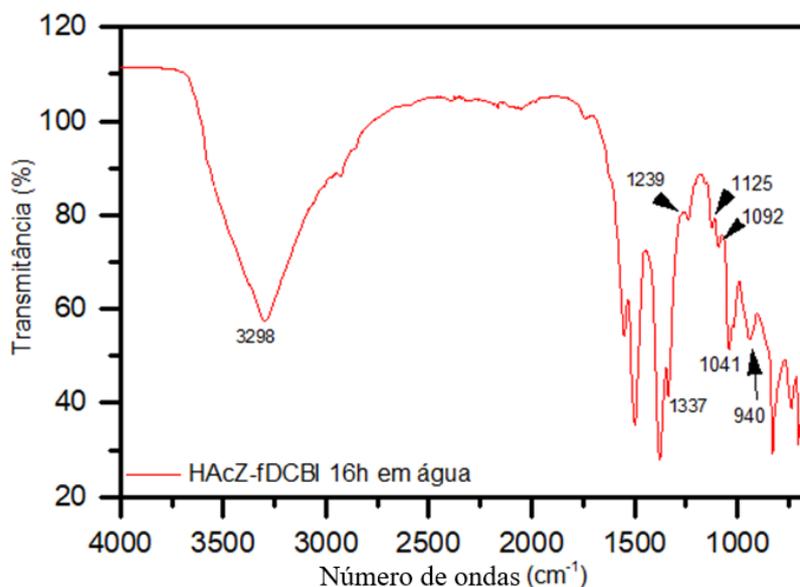


Figura 46 – Espectro na região do infravermelho do composto HAcZ-fDCBI após 16h em água.

Tabela 11 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI e HAcZ-fDCBI e HAcZ-fDCBI após 16 horas em água.

Composto/ Modo vibracional (cm ⁻¹)	$\nu(\text{OH})$	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}
DCBI	3452	1260	1130	1250	971
HAcZ-fDCBI	3342	1337	1123	1240	920
HAcZ-fDCBI _{16h}	3298	1337	1125	1239	940

Os valores de estiramento das ligações νCN , em 1337 cm⁻¹, e νCS_{2as} , em 940 cm⁻¹, sugerem que parte do DCBI ainda está ligado as lamelas. Desse modo, supõe-se que apenas parte da quantidade inicial de ânion foi liberado para o meio, o que corrobora com o aumento de absorvância na Figura 45.

4.6 Hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato (HNZ-iDCBI)

A comparação entre os difratogramas dos sólidos HNZ e HNZ-iDCBI está apresentada na Figura 47. Na qual é possível observar um deslocamento de picos e perda de cristalinidade da estrutura. Na curva em vermelho, correspondente ao sólido HNZ-iDCBI, o pico com distância basal calculada de 13,81 Å é o primeiro que pode ser observado, pois a intensidade dos ruídos atrapalha a visualização na região de baixo ângulo. Comparando com as distâncias basais da matriz HNZ o valor aumentou significativamente, de 9,69 Å para 13,81 Å, um aumento de 4,12 Å, mesmo considerando a distância basal do pico (400), o segundo pico de ordem basal da estrutura (que também leva $n = 2$).

Uma característica dos compostos lamelares é que, ao calcular a distância basal, pode-se utilizar qualquer pico de ordem basal, desde que, ao aplicar a lei de Bragg o número n seja mudado respeitando a ordem basal. Desse modo, pode-se inferir, comparando os valores calculados, que o sólido sintetizado HNZ-iDCBI foi intercalado.

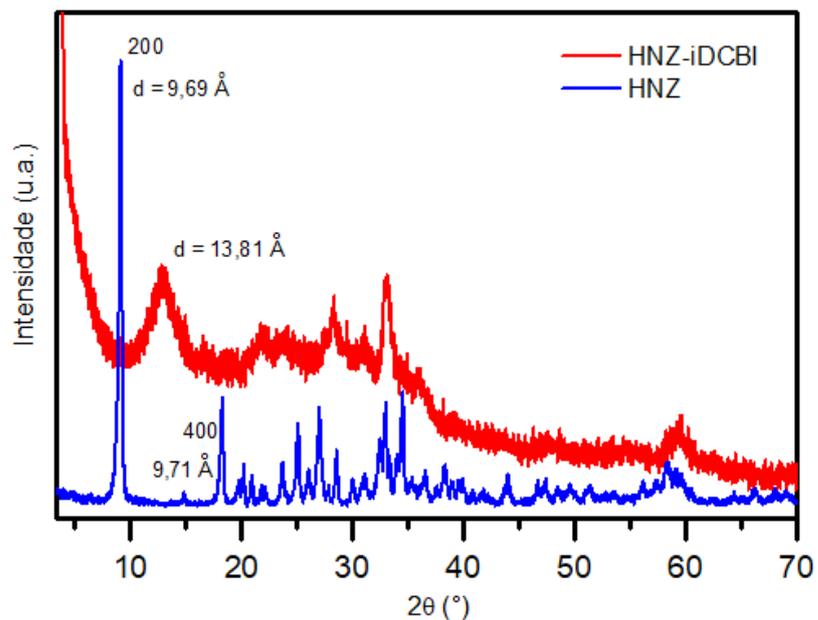


Figura 47 – Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato (curva em vermelho).

Com esse aumento do espaçamento basal possivelmente o DCBI ocupou o espaço interlamelar inclinado, visto que o tamanho do ânion corrobora com este argumento. A Figura 48 apresenta uma representação do modo de intercalação.

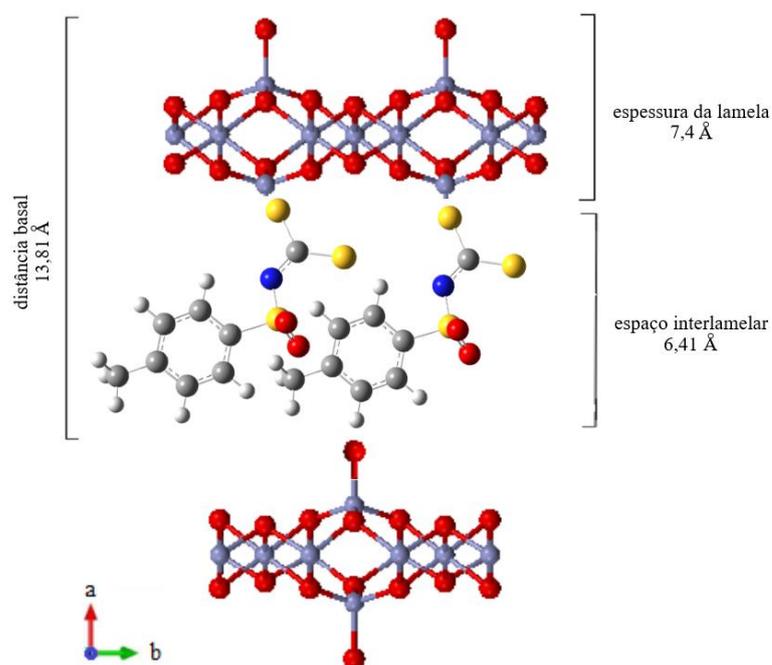


Figura 48 – Representação da estrutura de intercalação HNZ-iDCBI proposta.

A Figura 49 apresenta os dados coletados por meio da técnica de FTIR-ATR. Neste caso, assim como para o sólido HAcZ-iDCBI pode ser observado um deslocamento batocrômico do número de onda do grupo CS_2 , de 971 para 940 cm^{-1} , uma diferença de 31 cm^{-1} , e um deslocamento hipsocrômico do número de onda no estiramento assimétrico do grupo CN que aparece como um ombro na banda do $\nu_3\text{NO}$, de 1260 para 1353 cm^{-1} , uma diferença de 93 cm^{-1} . Esses resultados indicam uma coordenação dos átomos de enxofre do grupo CS_2 à lamela (Freitas, A., et al, 2021).

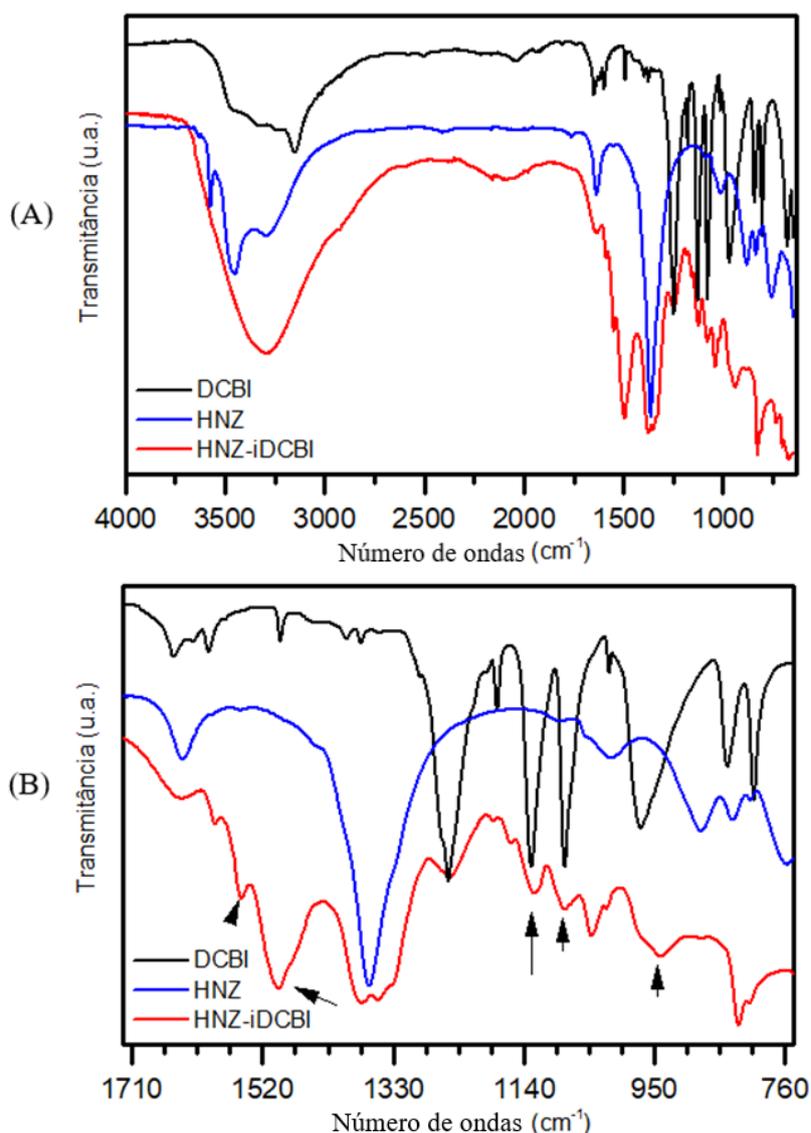


Figura 49 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva em preto), hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e produto de intercalação (curva em vermelho). Em (A) espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e em (B) ampliação da região de 1710 a 760 cm^{-1} .

A Tabela 12 apresenta, resumidamente, os modos vibracionais dos compostos HNZ, DCBI e HNZ-iDCBI importantes para comparação.

Tabela 12 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HNZ, DCBI e HNZ-iDCBI.

Composto/ Modo vibracional (cm ⁻¹)	$\nu(\text{OH})$	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}	$\nu_s\text{NO}$
HNZ	3574, 3451 e 3293	-	-	-	-	1365 e 1013
DCBI	3452	1260	1130	1250	971	-
HNZ-iDCBI	3356	1353	1126	1249	940	1376 e 1042

A Figura 50 apresenta a imagem obtida por MEV da estrutura HNZ-iDCBI, na qual podem ser observadas formas aglomeradas e de tamanhos irregulares.

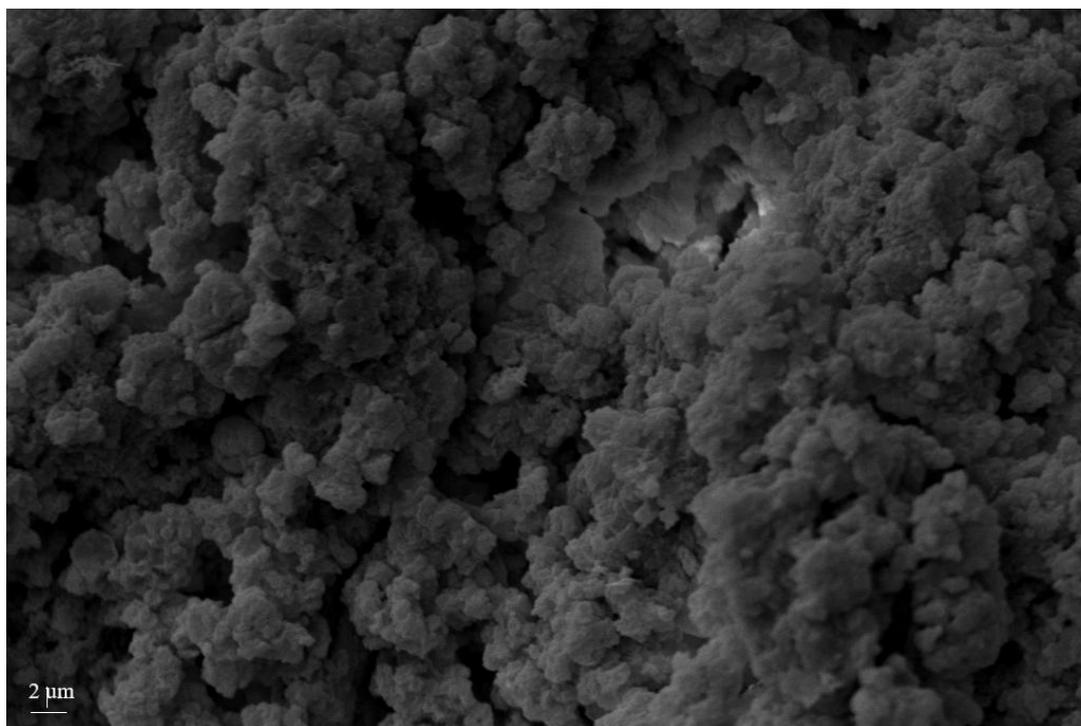


Figura 50 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato com aproximação de 5.000 vezes.

Por sua vez, a Figura 51 apresenta os resultados obtidos por EDS. O equipamento apontou 49,57 % ($\pm 1,33$) para zinco, 37,51 % ($\pm 0,97$) para oxigênio, 5,68 % ($\pm 0,25$) para nitrogênio e 7,24 % ($\pm 0,14$) para enxofre, os valores de zinco, oxigênio e enxofre encontram-se abaixo do valor teórico de porcentagem atômica calculado, enquanto que o valor de nitrogênio está acima do esperado. A estrutura proposta deve estar de acordo com a técnica de FTIR e para este caso é $Zn_5(OH)_8(NO_3)(C_7H_7SO_2NCS_2) \cdot 2 H_2O$, com um ânion DCBI substituindo um ânion nitrato no espaço interlamelar. A Tabela 13 apresenta os valores teóricos e experimentais discutidos.

Tabela 13 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HNZ-iDCBI.

Elemento	Zn	O	N	S
Valor teórico (% at.)	40,55	29,77	3,47	11,93
Valor experimental (% at.)	49,57 ($\pm 1,33$)	37,51 ($\pm 0,97$)	5,68 ($\pm 0,25$)	7,24 ($\pm 0,14$)

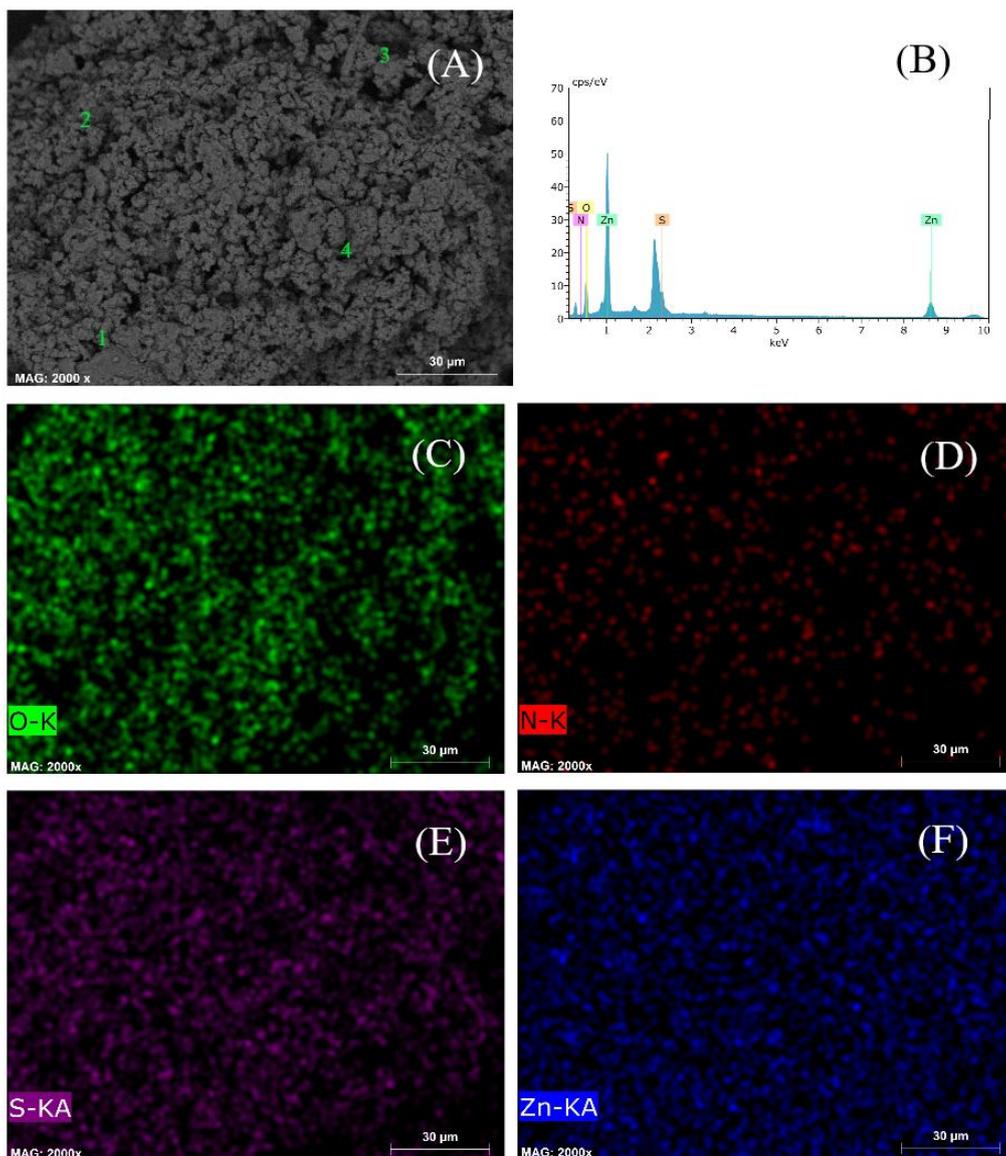


Figura 51 - Espectros de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxinitrato de zinco intercalado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) análise semiquantitativa, (C) mapa elementar oxigênio, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar enxofre e (F) mapa elementar zinco.

4.6.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HN*Z*-iDCBI

O espectro na região no UV-Vis do material HN*Z*-iDCBI está ilustrado na Figura 52 e apresenta três bandas de absorção, 225, 263 e 301 nm. As duas primeiras bandas são referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$, dos grupos C_6H_4 (anel aromático do DCBI), e CSS, respectivamente. A banda em 301 nm corresponde a transições $n \rightarrow \pi^*$ dos átomos

de enxofre (Garcia, C. 2013). Todas as bandas observadas apresentam aumento de absorbância, o que indica a liberação de DCBI para o meio.

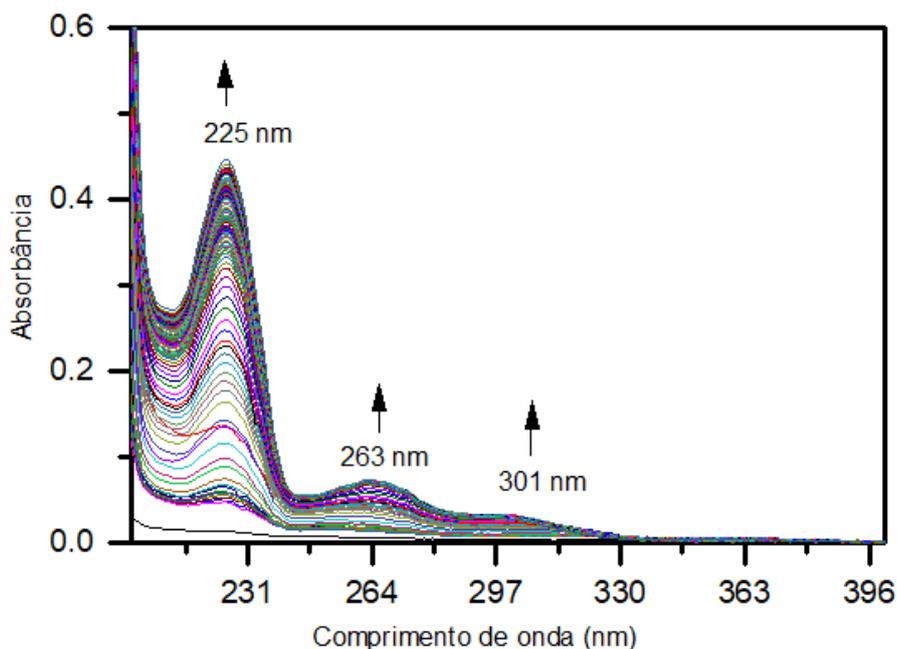


Figura 52 - Espectro na região do UV-Vis do material HNZ-iDCBI.

A Figura 53 apresenta o estudo da cinética de degradação para a banda em 301 nm. Esta foi escolhida por ser referente às transições da porção CS_2 do DCBI e permitir observar a liberação de DCBI no meio aquoso durante 270 minutos. Próximo do tempo zero é possível observar dois picos de maior taxa de liberação. O comportamento analisado demonstra um máximo de absorção em 270 minutos de valor 0,0315 que decresce lentamente e de forma não linear até 900 minutos. O que indica um desempenho diferente quando comparado à degradação do DCBI. Neste caso, ao calcular a concentração de DCBI no meio em tempos diferentes, foi observado que em 5 minutos de estudo a concentração era de $1,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em 30 minutos era de $1,11 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em 120 minutos era de $1,04 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, atinge seu máximo em 270 minutos com $1,85 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e começa a decrescer.

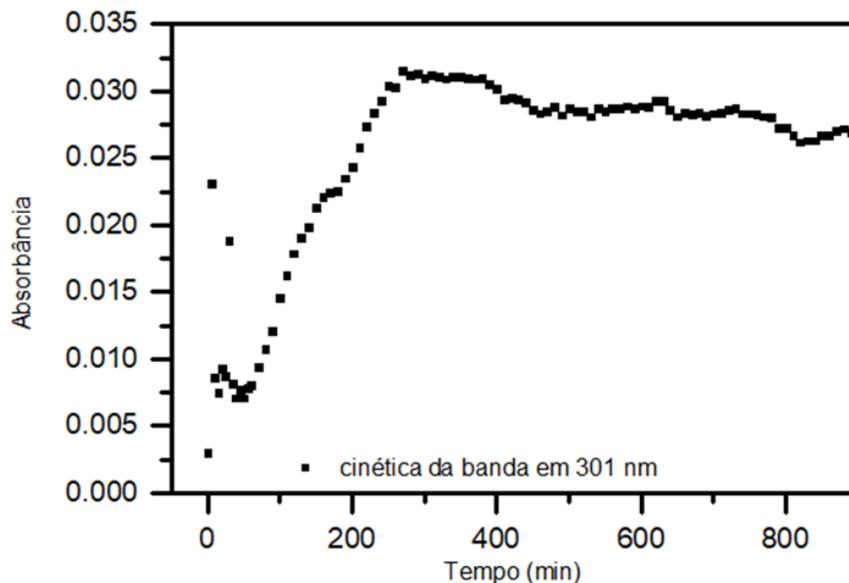


Figura 53- Curva da cinética de degradação da banda em 301nm do material HNZ-iDCBI.

O material residual do estudo de degradação foi analisado por meio da técnica FTIR. O espectro está apresentado na Figura 54, no qual é possível notar modos vibracionais referentes a estrutura do DCBI. A tabela 14 apresenta a comparação entre os modos vibracionais convenientes para comparação.

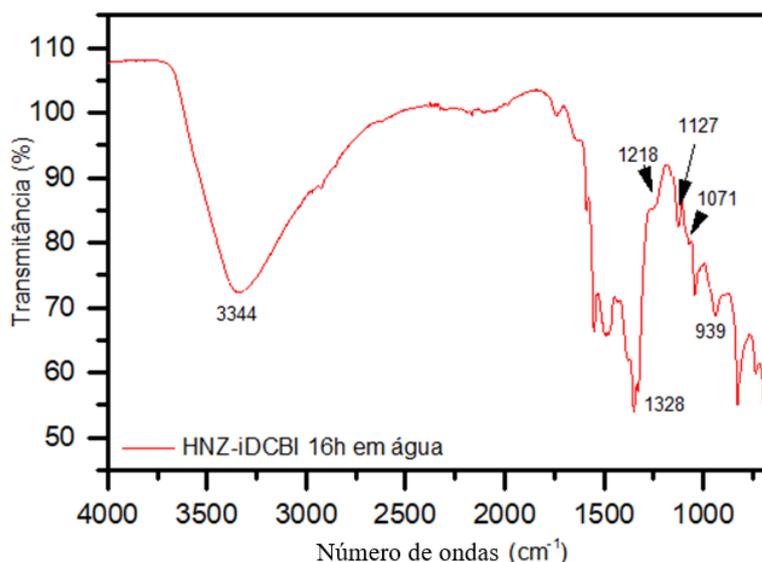


Figura 54 – Espectro na região do infravermelho do composto HNZ-iDCBI após 16h em água.

Os valores de estiramento das ligações ν_{CN} , em 1328 cm^{-1} , e CS_2 , 939 cm^{-1} , sugerem que parte da quantidade inicial de ânion ainda está ligada as lamelas. Os

estiramentos simétricos e assimétricos νSO_2 ainda estão presentes no sólido remanescente após 16 horas de degradação em água. Assim, supõe-se que se o DCBI pode não ter sido liberado por completo das lamelas.

Tabela 14 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI, HN*Z*-iDCBI e HN*Z*-iDCBI após 16 horas em água.

Composto/ Modo vibracional (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}
DCBI	3452	1260	1130	1250	971
HN <i>Z</i> -iDCBI	3356	1353	1126	1249	940
HN <i>Z</i> -iDCBI _{16h}	3344	1328	1127	1218	939

4.7 Hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (HN*Z*-fDCBI)

Com base no difratograma da Figura 55 pode-se afirmar que a estrutura lamelar não foi intercalada com o ânion ditiocarbimato, pois não há mudança no valor do espaçamento basal, de 9,77 Å quando comparado ao hidroxinitrato puro. Desse modo, pode-se inferir, com a ajuda das análises por FTIR, que a estrutura foi funcionalizada.

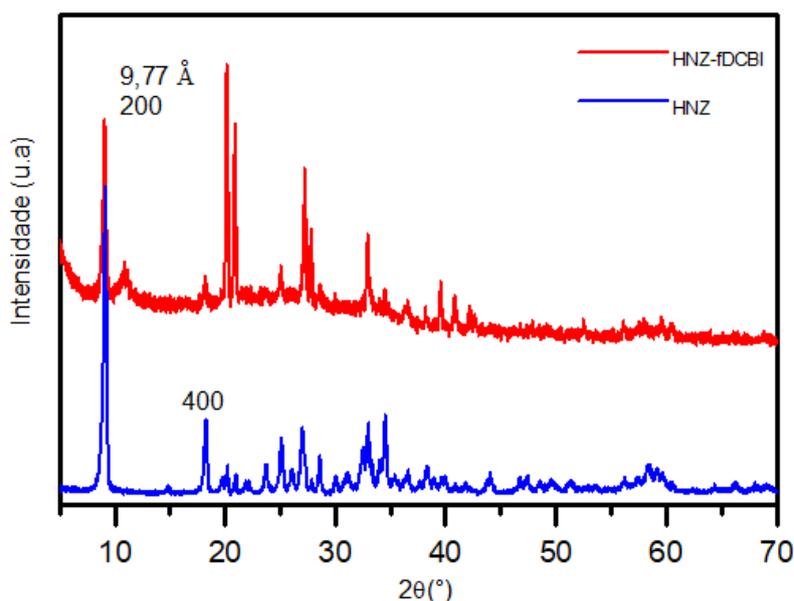


Figura 55 - Comparação dos difratogramas de raios X dos sólidos hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato (curva em vermelho).

A análise por espectroscopia na região do infravermelho dá embasamento à afirmação de que a estrutura HNZ-fDCBI foi funcionalizada, pois modos vibracionais pertencentes aos grupamentos nitrato e ditiocarbimato estão presentes no espectro do sólido final (curva em vermelho). Assim como os espectros anteriores, este é compatível com a literatura (Thomas, N. 2012; Franca, E. et al. 2006), as bandas em 1367 e 1032 cm^{-1} correspondem a estiramentos simétricos para nitrato em simetria D_{3h} da ligação N-O. Com base nas bandas presentes em 1329, 1230, 1160, 1088, e 933 cm^{-1} é possível argumentar que há a presença de ditiocarbimato na estrutura, pois ao comparar o espectro do HNZ (curva em azul) com o espectro do HNZ-fDCBI (curva em vermelho) são observados, neste composto, modos vibracionais que antes não estavam presentes. A Figura 56(A) mostra os espectros na região de 4000 a 630 cm^{-1} e 56 (B) uma aproximação da região de interesse entre 1710 a 760 cm^{-1} para melhor visualização.

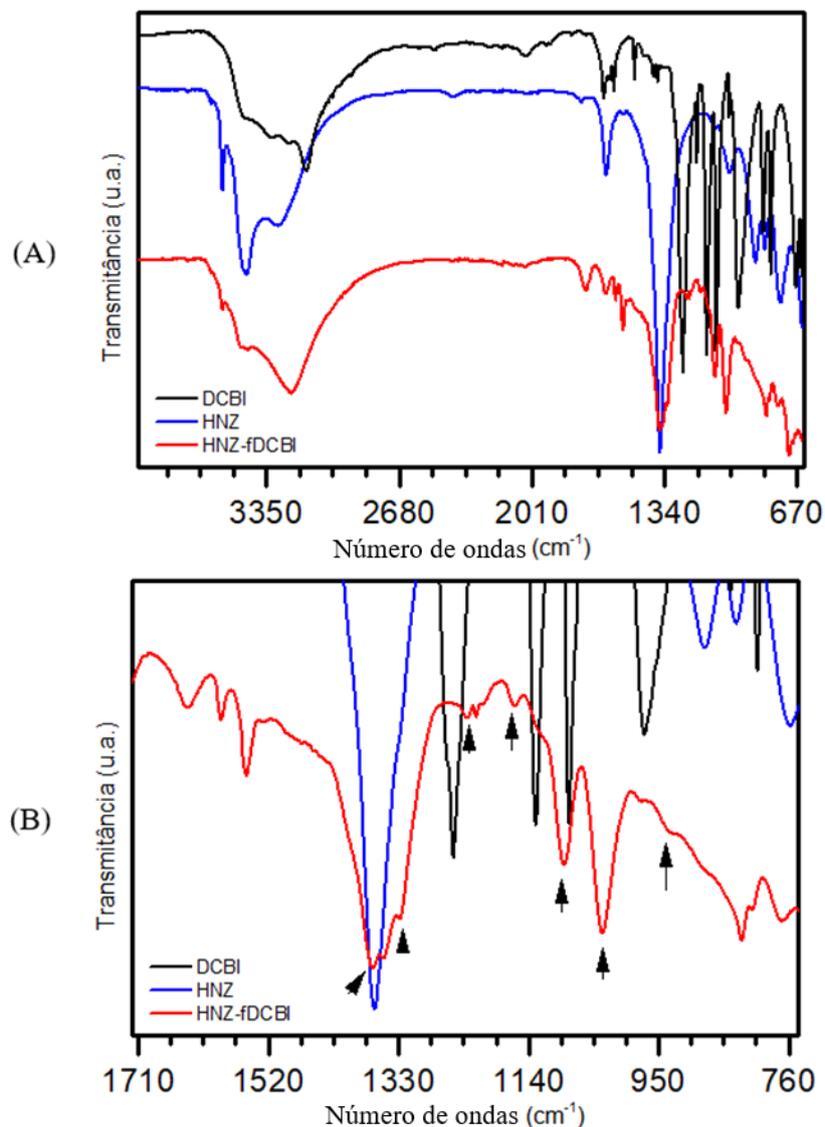


Figura 56 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho das estruturas ditiocarbimato (curva em preto), hidroxinitrato de zinco (curva em azul) e produto funcionalizado (curva em vermelho). Em (A) espectros na região de 4000 a 650 cm^{-1} e em (B) ampliação da região de 1710 a 760 cm^{-1} .

A Tabela 15 resume os modos vibracionais dos compostos HNZ, DCBI e HNZ-fDCBI importantes para comparação. Assim como para os sólidos anteriores podem ser observados deslocamentos. Um deslocamento batocrômico do grupo CS_2 , de 971 para 933 cm^{-1} , uma diferença de 38 cm^{-1} , e um deslocamento hipsocrômico do estiramento assimétrico do grupo CN, de 1260 para 1329 cm^{-1} , uma diferença de 69 cm^{-1} . Esses resultados indicam uma interação dos átomos de enxofre do grupo CS_2 à lamela (Freitas, A., et al, 2021).

Tabela 15 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras HNZ, DCBI e HNZ-fDCBI.

Composto/ Modo vibracional (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$	νCN	νSO_{2s}	νSO_{2as}	νCS_{2as}	$\nu_s\text{NO}$
HNZ	3574, 3451 e 3293	-	-	-	-	1365 e 1013
DCBI	3452	1260	1130	1250	971	-
HNZ-fDCBI	3227	1329	1160	1230	933	1367 e 1032

A imagem obtida por meio do MEV está apresentada na Figura 57 com aproximação de 1.000 vezes e demonstra partículas aglomeradas e formas de placas sem grande definição e de tamanhos variados.

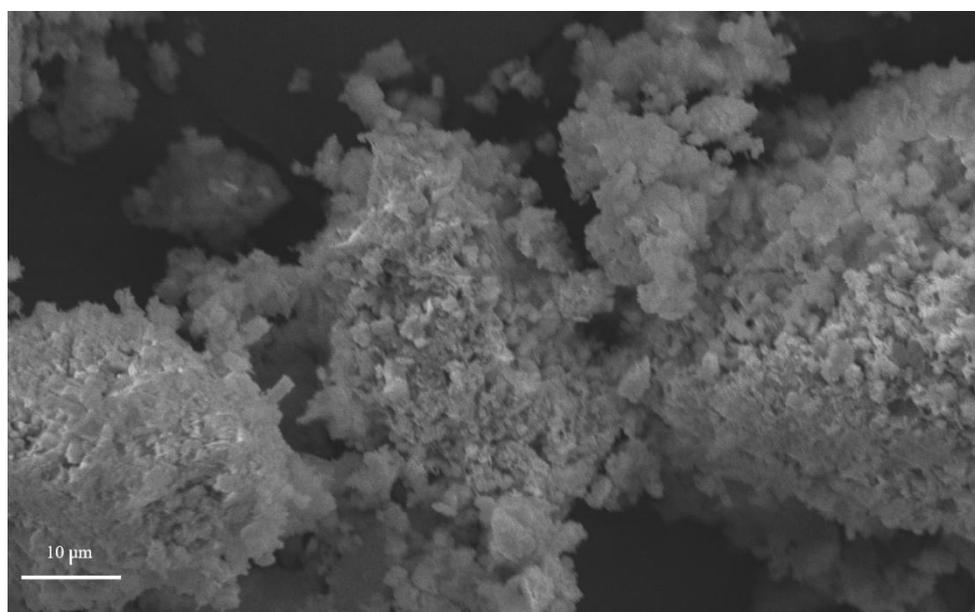


Figura 57 – Imagem obtida por MEV do sólido hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato com aproximação de 1.000 vezes.

A Figura 58 mostra a análise pontual semiquantitativa. Os dados obtidos foram 44,88 % ($\pm 1,04$) para zinco, 7,82 % ($\pm 0,30$) para nitrogênio, 4,56 % ($\pm 0,08$) para enxofre e 42,74 % ($\pm 1,05$) para oxigênio. Os valores experimentais obtidos para zinco, oxigênio e nitrogênio encontram-se acima do esperado, de acordo com a fórmula estrutural utilizada para os cálculos de valores teóricos de porcentagem atômica. E, o valor para enxofre encontra-se abaixo do esperado. A fórmula estrutural para este caso

foi $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3) \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \text{---} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCS}_2$. A Tabela 16 apresenta os valores obtidos.

Tabela 16 – Valores teóricos e experimentais de porcentagem atômica obtidos pela técnica de EDS para o sólido HNZ-fDCBI.

Elemento	Zn	O	N	S
Valor teórico (% at.)	40,55	29,77	3,47	11,93
Valor experimental (% at.)	44,88 ($\pm 1,04$)	42,74 ($\pm 1,05$)	7,82 ($\pm 0,30$)	4,56 ($\pm 0,08$)

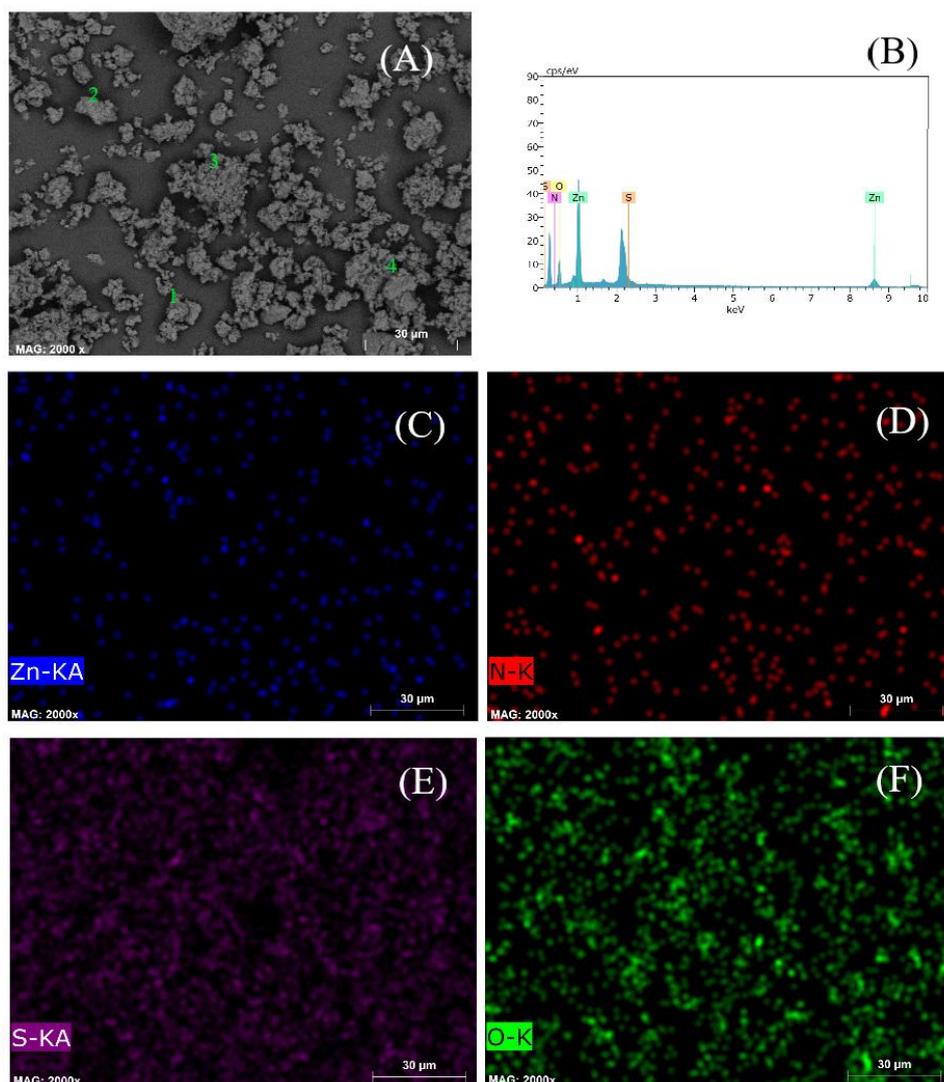


Figura 58 - Espectros de raios X por energia dispersiva do sólido hidroxinitrato de zinco funcionalizado com ditiocarbimato. (A) Imagem por MEV e análise pontual, (B) análise semiquantitativa, (C) mapa elementar zinco, (D) mapa elementar nitrogênio, (E) mapa elementar enxofre e (F) mapa elementar oxigênio.

4.7.1 Cinética da degradação do ânion DCBI em água, presente na estrutura do composto HNZ-fDCBI

O espectro do sólido HNZ-fDCBI, apresentado na Figura 59, não foi passível de ser estudado como o dos compostos anteriores. A amostra foi solubilizada em água na mesma proporção das anteriores e, ainda apresentou absorbância elevada. E, diferente das outras amostras, não apresentou nenhuma banda passível de ser analisada. Desse modo, não foi possível realizar o estudo da cinética de degradação VS. Tempo.

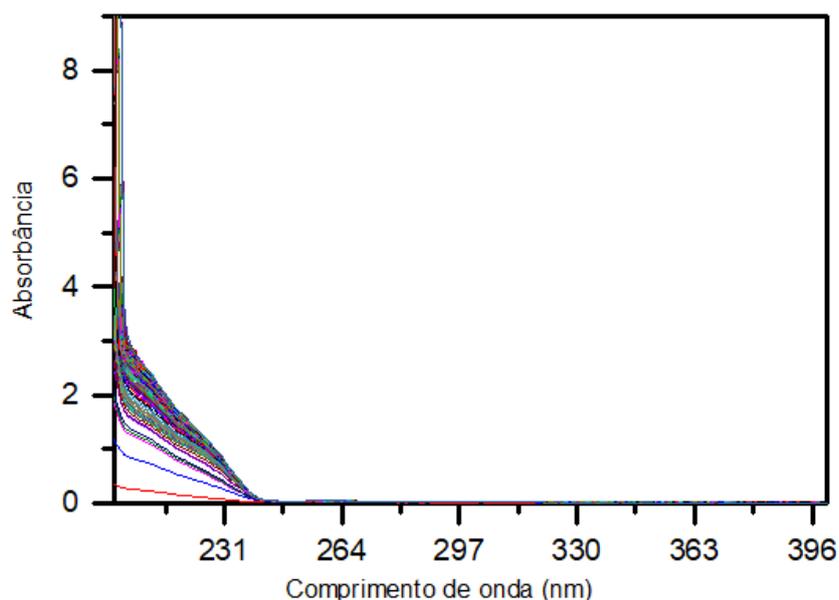


Figura 59 - Espectro na região do UV-Vis do material HNZ-fDCBI.

Neste caso, não foi possível calcular a concentração de DCBI no meio, já que nenhuma banda foi observada. Mesmo sem o estudo da cinética de degradação o material residual foi analisado por meio da técnica FTIR. O espectro está apresentado na Figura 60, no qual é possível notar modos vibracionais referentes a estrutura do DCBI. A tabela 17 apresenta a comparação entre os modos vibracionais convenientes para comparação.

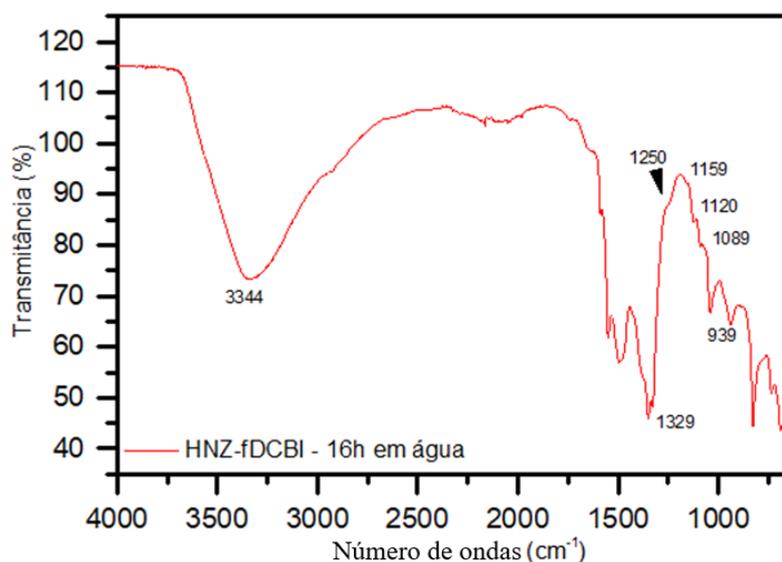


Figura 60 – Espectro na região do infravermelho do composto HNZ-fDCBI após 16h em água.

Os valores de estiramento das ligações ν_{CN} , em 1329 cm^{-1} , e CS_2 , 939 cm^{-1} , sugerem que ainda existe ânion ligado as lamelas. Assim, supõe-se que o DCBI pode não ter se desprendido por completo das lamelas.

Tabela 17 – Comparação dos modos vibracionais entre as amostras DCBI, HNZ-fDCBI e HNZ-fDCBI após 16 horas em água.

Composto/ Modo vibracional (cm^{-1})	$\nu(\text{OH})$	ν_{CN}	$\nu_{\text{SO}_{2s}}$	$\nu_{\text{SO}_{2as}}$	$\nu_{\text{CS}_{2as}}$
DCBI	3452	1260	1130	1250	971
HNZ-fDCBI	3227	1329	1160	1230	933
HNZ-fDCBI _{16h}	3344	1329	1120	1250	939

4.8 Testes de vulcanização da borracha

A vulcanização das composições foi feita a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir das curvas reométricas apresentadas na Figura 61 foram obtidos os parâmetros:

t_{90} : tempo ótimo de cura ou vulcanização, aquele no qual a amostra possui 90% de ligações cruzadas.

t_{s1} : tempo de pré cura ou de segurança, aquele em que a amostra é depositada em um molde, antes do início da reação, indica quanto tempo foi necessário para a amostra escoar pelo molde.

M_L : torque mínimo (ponto mínimo da curva reométrica).

M_H : torque máximo (ponto máximo da curva reométrica).

A partir dos dados reométricos, foram calculados a Variação no Torque (ΔM), e do Índice de Velocidade de Cura (CRI), por meio das equações:

$$\Delta M = M_H - M_L$$

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}}$$

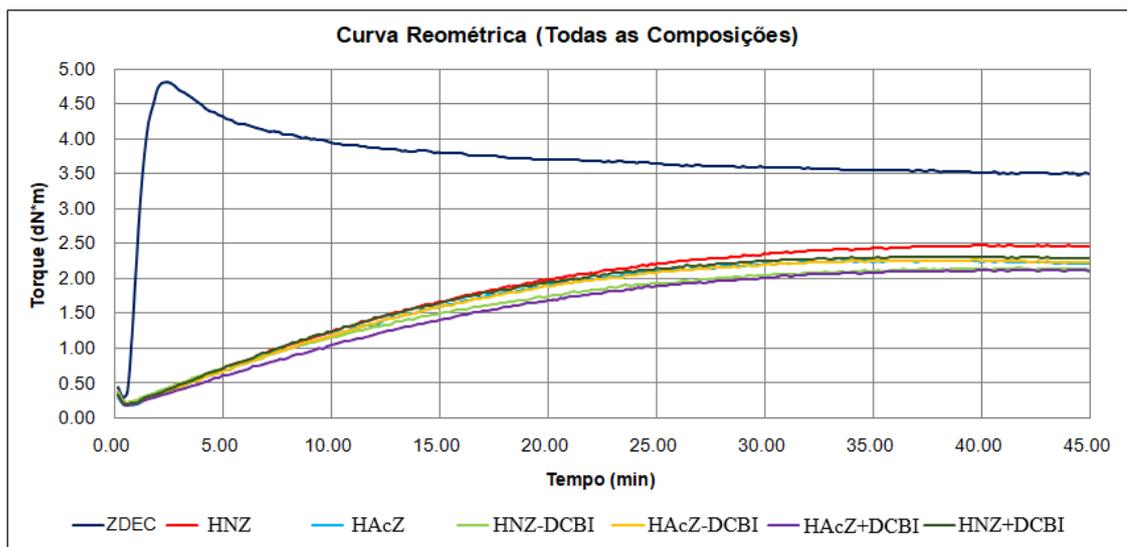


Figura 61– Curvas reométricas para todas as composições.

Ao observar a Figura 61 é possível notar a diferença entre as curvas reométricas dos novos aceleradores (sólidos sintetizados) e do acelerador comercial (ZDEC). O ZDEC apresenta aumento abrupto do torque seguido por uma diminuição, enquanto os novos aceleradores possuem curvas similares entre si, mas sem mudança drástica dos valores de torque. A Tabela 18 resume os dados obtidos por meio das curvas reométricas. Os resultados obtidos por meio dos testes de vulcanização da borracha demonstram que todas as amostras foram ativas como aceleradores.

Tabela 18 – Parâmetros reométricos das amostras HNZ, HAcZ, HNZ-fDCBI, HAcZ-fDCBI, HNZ-iDCBI, HAcZ-iDCBI e vulcanizador comercial ZDEC.

Acelerador	Torque (dN*m)					
	t _{s1} (min)	t ₉₀ (min)	CRI (min ⁻¹)	M _L (dN*m)	M _H (dN*m)	ΔM (dN*m)
ZDEC	0.84	1.67	120.48	0.29	4.82	4.52
HNZ	9.82	26.01	6.18	0.22	2.49	2.26
HAcZ	9.73	23.52	7.25	0.17	2.27	2.10
HNZ-DCBI	10.84	26.15	6.53	0.22	2.16	1.94
HAcZ-DCBI	10.13	24.25	7.08	0.19	2.27	2.08
HNZ+DCBI	9.45	24.15	6.80	0.20	2.33	2.13
HAcZ+DCBI	11.80	26.54	6.78	0.19	2.14	1.95

De acordo com a Tabela 18, observa-se que, o acelerador comercial, ZDEC fornece menores valores de t₉₀ (1,67 min) e t_{s1} (0,84 min), sendo classificado como um acelerador ultra-rápido (Bottega, F. C. et al. 2016). Quando se comparam os sólidos sintetizados com o acelerador comercial, em relação ao tempo de cura, os novos aceleradores são mais lentos. Observa-se que o melhor resultado em termos de t₉₀ foi apresentado por HAcZ (23,52 min), e em termos de t_{s1} foi apresentado por HNZ-iDCBI (9,45 min). É importante enfatizar que, existe uma vantagem em fornecer tempos de pré-cura (t_{s1}) mais longos, visto que os valores para o tempo de pré-cura (t_{s1}) indicam o tempo disponível para a modelagem das composições. Desse modo, quanto maior o t_{s1} mais tempo a amostra leva para escoar, podendo assim preencher por inteiro moldes mais complexos.

Com relação ao índice de velocidade de cura (CRI), para a vulcanização dos novos aceleradores o CRI apresentou valores significativamente menores quando comparados ao ZDEC. Conforme a expressão utilizada para o cálculo desse parâmetro reométrico ($CRI = 100 / (t_{90} - t_{s1})$), quanto menor o índice de velocidade de cura, maior a diferença entre os tempos de vulcanização e de pré-vulcanização (Mariano, R. et. al. 2008). É importante observar que nem sempre uma velocidade de vulcanização alta é desejável. Por exemplo, se o artefato a produzir apresentar zonas com geometrias muito variadas são necessários sistemas de vulcanização mais lentos, e com maiores valores de t_{s1}.

O torque mínimo (M_L) está relacionado com a viscosidade da composição não vulcanizada. A Tabela 18 mostra que os valores de M_L para todas as amostras sintetizadas foram menores do que ao valor de M_L do acelerador comercial, ou seja, a viscosidade é menor do que a do acelerador comercial. Isto também indica que as

composições com os novos aceleradores apresentam boa processabilidade (Bottega, F. C. et al. 2016).

O torque máximo (M_H) está associado ao grau de vulcanização, isto é, ao número de ligações cruzadas formadas durante a vulcanização. Observa-se que os novos aceleradores são mais lentos e alcançam menores valores de densidade de ligações entre as cadeias poliméricas, o que é indicado pelo parâmetro ΔM , este expressa a diferença entre os torques máximo e mínimo, resultante das ligações cruzadas formadas durante a vulcanização. Pode-se concluir que, os novos aceleradores fornecem vulcanizados com níveis de reticulação inferiores ao comercial (Bottega, F. C. et al. 2016).

Um resultado interessante foi a atividade como aceleradores das matrizes HNZ e HAcZ, já que estas não possuíam o ânion DCBI em sua estrutura. Isso pode ser explicado pela presença dos aditivos ácido esteárico, óxido de zinco, enxofre e irganox, que são utilizados de acordo com o processo padrão.

Existe um fator estrutural atrelado à atividade de aceleradores de vulcanização. A solubilidade na matriz polimérica que é favorecida por grupos maiores e menos polares, que aumentam a afinidade com a massa polimérica, tornando o acelerador mais solúvel na borracha natural. Neste caso, o grupo em questão é a porção C_7H_8 do DCBI (Tavares, E. 2013).

É importante ressaltar que o processo de vulcanização, no entanto, é quantitativo. Apesar de informar a quantidade de ligações cruzadas e tempo necessário não é possível prever a qualidade das ligações.

4.9 Testes mecânicos

Uma das principais características da borracha vulcanizada é sua capacidade de voltar ao seu estado original após sofrer uma deformação imposta mecanicamente. Essa capacidade é medida através de testes mecânicos de resistência à tração e resistência ao rasgamento.

4.9.1 Rasgamento

Os resultados dos ensaios foram expressos como a média dos valores obtidos a partir dos cinco corpos de prova testados para cada composição. A Tabela 19 expressa

os valores obtidos de força/espessura necessárias para o rasgamento dos corpos de prova e a Figura 62 expressam estes dados em forma de gráfico para melhor visualização.

Tabela 19 – Propriedades mecânicas de rasgamento das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC.

Amostra	Força/espessura. Força Max. (N/mm)
HAcZ	10.31 (± 1.403)
HNZ	10.98 (± 0.5847)
HAcZ-iDCBI	10.69 (± 0.7601)
HAcZ-fDCBI	10.02 (± 0.7188)
HNZ-iDCBI	12.16 (± 1.162)
HNZ-fDCBI	11.12 (± 0.5845)
ZDEC	24.45 (± 3.064)

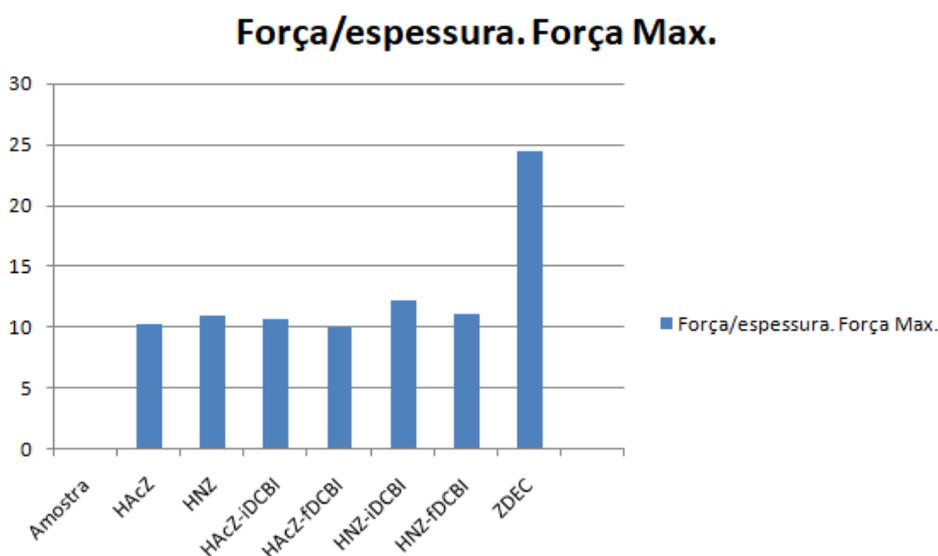


Figura 62 – Propriedades mecânicas de rasgamento das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC.

Pôde-se observar que o acelerador comercial apresentou maior resistência ao rasgamento, ou seja, mais força foi necessária para rasgar o corpo de prova quando

comparado aos novos aceleradores. Isso indica que a borracha vulcanizada pelo ZDEC é mais resistente ao rasgamento, porém isso não significa que os aceleradores sintetizados não terão aplicação, mas sim podem ser utilizados para fins alternativos, nos quais a borracha precisa ser menos resistente.

As amostras que apresentaram melhores resultados depois do ZDEC foram HNZ, HNZ-fDCBI e HNZ-iDCBI, o que continua a tendência de resultados obtidos na vulcanização.

4.9.2 Tração

O resultado dos ensaios foi expresso como a média de cinco corpos de prova testados para cada composição.

A resistência à tração pode ser definida como a força por unidade de área da seção original do corpo de prova, necessária para esticá-lo a um determinado alongamento (Coran, A. 1964). Os módulos a 100 e 300 % são a resistência à tração quando a borracha alcança um comprimento uma e três vezes maior que seu tamanho original, respectivamente (Bottega, F. C. et al. 2016). A Tabela 20 apresenta todos os dados obtidos para as propriedades mecânicas de tração.

É possível observar que o ZDEC mostrou melhores resultados para as propriedades módulo 100 e 300 %, tensão a ruptura (Figura 65) e energia de ruptura (Figura 63), no sentido de que os corpos de prova que foram vulcanizados por ele apresentam maior resistência. Porém, para a propriedade alongamento, os novos aceleradores mostraram resultados interessantes, visto que possuem maiores valores, o que pode ser favorável para aplicações nas quais a borracha necessita ser alongada. A Figura 64 representa o resultado obtido na forma de gráfico de barras.

Um dos fatores que podem afetar a resistência à tração é o grau de ligações formadas. Portanto, todos os resultados encontrados para esta propriedade corroboram os valores de ΔM , obtidos das curvas reométricas e indicam todos os novos aceleradores, promove uma menor densidade de ligações cruzadas (Bottega, F. C. et al. 2016).

Tabela 20 - Propriedades mecânicas de tração das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC.

Amostra	Comprimento base (mm)	Área (mm ²)	Módulo 100% (MPa)	Módulo 300% (MPa)	Tensão ruptura (MPa)	Alongamento ruptura (%)	Energia ruptura (N.mm)
HAcZ	20.00	8.462	0.3914	0.7457	3.434	668.2	1179
HNZ	20.00	8.786	0.4604	0.7990	4.114	719.5	1527
HAcZ-iDCBI	20.00	8.665	0.4180	0.7297	3.205	716.5	1306
HAcZ-fDCBI	20.00	8.421	0.4409	0.7643	3.270	705.4	1273
HNZ-iDCBI	20.00	8.695	0.3990	0.7457	3.646	677.7	1285
HNZ-fDCBI	20.00	8.561	0.4233	0.7102	3.479	753.9	1400
ZDEC	20.00	8.520	0.6489	1.497	14.07	643.5	3211

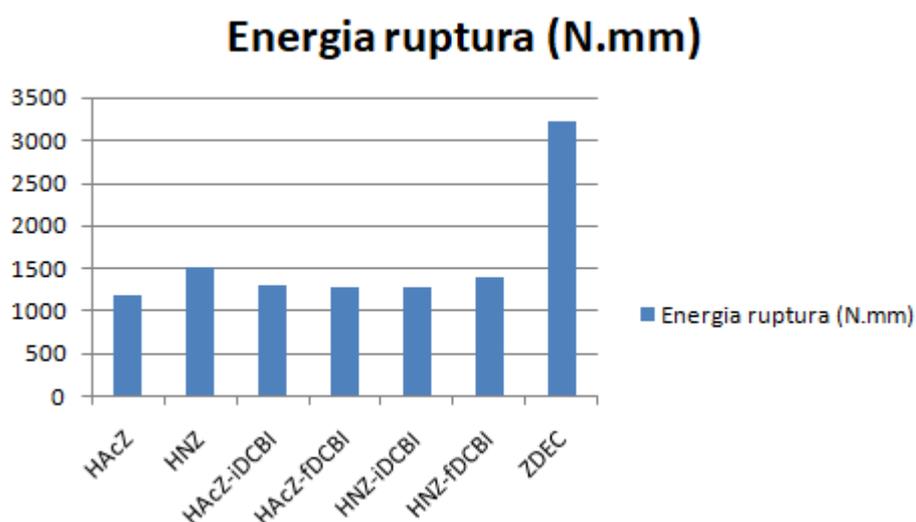


Figura 63 - Propriedade mecânica de energia de ruptura das composições vulcanizadas com os aceleradores HAcZ, HNZ, HAcZ-fDCBI, HAcZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC.

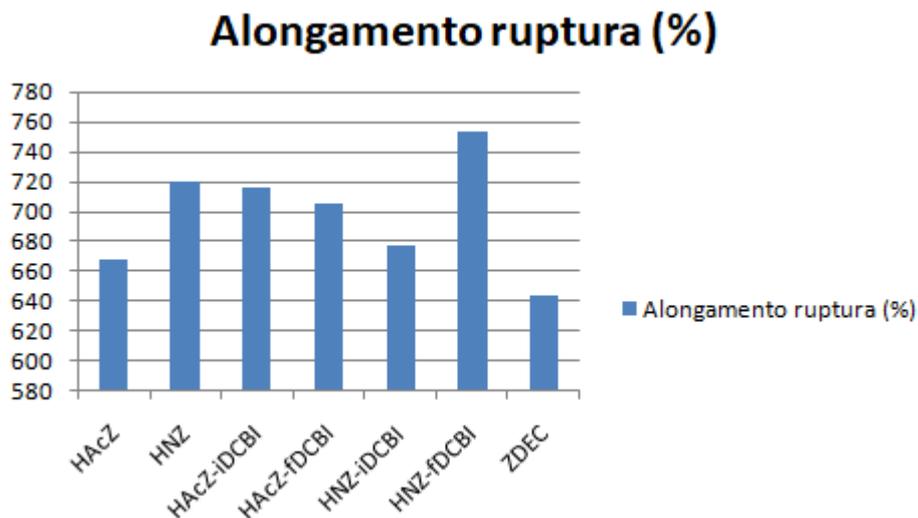


Figura 64 - Propriedade mecânica de alongamento à ruptura das composições vulcanizadas com os aceleradores HACZ, HNZ, HACZ-fDCBI, HACZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC.

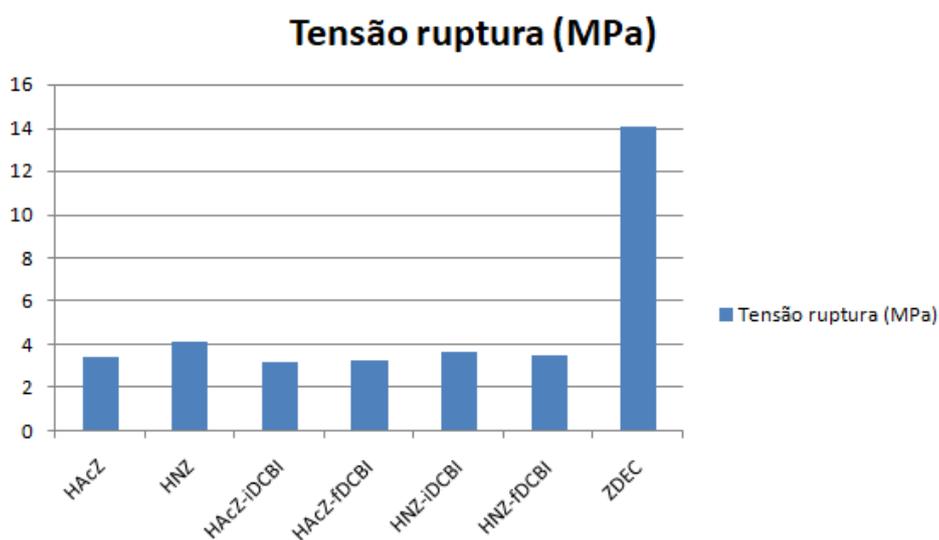


Figura 65 - Propriedade mecânica de tensão à ruptura das composições vulcanizadas com os aceleradores HACZ, HNZ, HACZ-fDCBI, HACZ-iDCBI, HNZ-fDCBI, HNZ-iDCBI e comercial ZDEC.

Os testes mecânicos demonstram concordância com os de vulcanização no sentido de que as amostras que obtiveram melhores resultados são HNZ, HNZ-fDCBI e HNZ-iDCBI. O acelerador comercial apresentou maior resistência ao rasgamento, porém na propriedade alongamento a ruptura os aceleradores sintetizados apresentaram

valores superiores, indicando a possibilidade de produção de artefatos para fins distintos, como borrachas mais maleáveis.

Um fato importante a ser discutido é porque as amostras contendo o material lamelar com nitrato apresentaram melhores resultados, ou seja, valores de parâmetros reométricos e mecânicos mais próximos dos valores do acelerador comercial. Alguns fatores podem explicar os resultados obtidos. O primeiro ponto a ser discutido é a falta de cristalinidade do material híbrido HNZ-iDCBI, que pôde ser observada na Figura 47. Supõe-se que a maior desorganização da estrutura lamelar tenha aumentado sua área superficial e favorecido a interação com o DCBI, aumentando a quantidade de ânion na amostra.

O segundo ponto a ser discutido é a diferença entre os ânions acetato e nitrato que ocupavam os espaços interlamelares. Uma diferença foi notada nos resultados quando se variou o ânion intersticial. Sendo que, quando na presença de nitrato, as amostras mostraram maior atividade vulcanizadora e melhores parâmetros mecânicos. Supõe-se que a mobilidade do ânion esteja diretamente relacionada com esses resultados, uma vez que o ânion nitrato não apresentou estar ligado diretamente às lamelas, mas sim em uma simetria D_{3h} “livre” no espaço interlamelar. Enquanto que a ligação do acetato com as lamelas pode ter dificultado a entrada de DCBI e sua interação com os pontos disponíveis de zinco.

5. CONCLUSÃO

As estruturas lamelares propostas hidroxiacetato de zinco e hidroxinitrato de zinco foram sintetizadas. Ao analisar as técnicas de difratometria de raios X e espectrometria na região do infravermelho combinadas pôde-se inferir tal conclusão.

Os compostos funcionalizados e intercalados propostos também foram sintetizados, o que pode ser provado, principalmente, pela técnica de DRXP ao analisar os espaçamentos basais. O tamanho do DCBI obtido por meio da otimização da estrutura corrobora com os espaçamentos basais das estruturas intercaladas, indicando que provavelmente o ânion foi intercalado integro.

Um fator importante que mostra a presença do ânion ditiocarbimato nas matrizes lamelares submetidas a processos de funcionalização ou intercalação são os resultados das técnicas de FTIR e EDS. Todas as amostras foram lavadas com quantidade substancial de água destilada ao final das sínteses, e ainda assim, apresentam modos vibracionais ativos que correspondem à estrutura do ânion em seus espectros. Com isso, deduzimos que há DCBI nas amostras que não foram intercaladas. Levando à conclusão de que estas estão funcionalizadas, ou seja, certa quantidade de ditiocarbimato ficou aderida na superfície da estrutura lamelar.

A técnica FTIR indica que, provavelmente, o ânion DCBI interage com a matriz lamelar pelos átomos de enxofre do grupo CS_2 e, ao se coordenar, há o aumento de densidade de elétrons na porção CN. Além disso, por meio desta é possível afirmar que os ânions acetato nos espaços interlamelares dos sólidos HAcZ e HAcZ-fDCBI estão coordenados à matriz de modo bidentado e que os ânions nitrato não estão coordenados à matriz nos sólidos HNZ, HNZ-iDCBI e HNZ-fDCBI.

O aspecto final dos sólidos sintetizados pode ser observado por meio das imagens de MEV e, em geral, podem ser notadas algumas placas e formas sem borda e tamanho muito bem definidos.

Os resultados das análises pontuais semiquantitativas demonstraram porcentagens maiores de enxofre e nitrogênio para os compostos que foram intercalados, quando comparados aos compostos funcionalizados. Com exceção da quantidade de nitrogênio do sólido HNZ funcionalizado. Sendo que os valores foram de 11,13 % de nitrogênio e 12,41 % de enxofre para HAcZ intercalado e 6,35 % de nitrogênio e 3,45 % de enxofre para HAcZ funcionalizado e 5,68 % de nitrogênio e 7,24

% de enxofre para HNZ intercalado e 7,82 % de nitrogênio e 4,56 % de enxofre para HNZ funcionalizado.

Os estudos de estabilidade realizados demonstraram que a matriz inorgânica não oferece a estabilidade esperada, uma vez que o DCBI ainda é liberado em meio aquoso e se decompõe. Ao analisar a variação total das concentrações de DCBI entre 5 e 270 minutos em solução para as amostras DCBI e HNZ-iDCBI, é possível perceber uma diminuição na concentração de DCBI puro, que foi de $2,77 \cdot 10^{-5}$ para $1,35 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ enquanto que a solução de HNZ-iDCBI apresentou aumento da concentração, que foi de $1,23 \cdot 10^{-6}$ para $1,85 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹. Esses dados indicam que a interação com a lamela faz com que o ânion demore mais para ser liberado. Portanto, pode ser concluído que a presença da matriz lamelar e sua interação com DCBI garante a liberação mais lenta da espécie. Além disso, os testes de estabilidade em solução básica oferecem apoio ao argumento de que o DCBI nos espaços interlamelares está íntegro até entrar em contato com água, quando é liberado. Foi possível observar que a concentração de DCBI no meio reacional cai com o tempo, porém as sínteses ocorreram no período de 2 horas, o que garante a existência de DCBI no meio reacional.

Ao comparar a degradação do DCBI em meio aquoso e básico é possível notar que, em meio aquoso ocorre uma queda abrupta dos valores de absorvância nos primeiros 120 minutos de estudo, de 0,45 para 0,27, uma diminuição de 0,18. Enquanto que em meio básico não há mudança brusca nesses valores, que vão de 0,28 para 0,20, uma diminuição de 0,08.

Os dados obtidos por meio dos testes de vulcanização da borracha indicaram que todos os sólidos sintetizados atuaram como aceleradores. Os parâmetros reométricos foram comparados com os do acelerador comercial ZDEC e todas as amostras apresentaram tempo de pré cura superior, tempo ótimo de vulcanização superior, índice de velocidade de cura inferior, torque mínimo, torque máximo e ΔM inferiores, ou seja, são aceleradores mais lentos e com menor nível de reticulação. Contudo, não são descartados para tal finalidade, visto que a escolha dos parâmetros depende da aplicação final da borracha vulcanizada.

Os testes mecânicos de rasgamento e tração indicaram que os novos aceleradores são menos resistentes ao rasgamento quando comparados ao ZDEC, contudo apresentaram valores superiores de alongamento da borracha vulcanizada, o que pode ser interessante para a aplicação do artefato com fins alternativos.

Algumas suposições podem ser feitas acerca da atividade das matrizes e dos materiais híbridos como aceleradores na vulcanização da borracha, são elas quantidade de DCBI nos materiais híbridos, mobilidade das amostras na superfície da borracha e disponibilidade de zinco. O fato de o DCBI utilizado no estudo possuir o grupo tolueno que é volumoso e apolar confere mobilidade às amostras híbridas testadas. E, a questão da diferença de atividade entre amostras híbridas que possuíam íons nitrato e acetato que pôde ser explicado pela ligação direta dos íons acetato no espaço intersticial enquanto os íons nitrato não estavam diretamente ligados às lamelas e, por consequência, havia mais pontos livres para a ligação com DCBI.

Referências bibliográficas

ALEMÁN, J. V. ET AL. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials'. **Pure Applied Chem**, v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007.

ARIZAGA, G. ET AL. Electrical properties of polycrystalline GaN films functionalized with cysteine and stabilization of GaN nanoparticles in aqueous media. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 98, p. 63–71, 2012.

ARIZAGA, G. ET AL. Functionalization of surfaces in layered Double hydroxides and hydroxide salt nanoparticles. Em: FARRUKH, M. A. (Ed.). **Functionalized Nanomaterials**. London, SW7 2QJ, UNITED KINGDOM: InTech, 2016. p. 69–88.

BALLESTEROS, M. ET AL. Optimum conditions for intercalation of lacunary tungstophosphate(V) anions into layered Ni(II)–Zn(II) hydroxyacetate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 3086–3094, 2008.

BARAHUIE, F. ET AL. Anticancer nanodelivery system with controlled release property based on protocatechuate-zinc layered hydroxide nanohybrid. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, n. 1, p. 3137–3149, 2014.

BISWICK, T. ET AL. Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, $Zn_5(OH)_8(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ to ZnO. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 330–335, 2009.

BOTTEGA, F. C. ET AL. Síntese e caracterização de novos organometálicos de estanho (iv) com ligantes ditiocarbimatos e sua ação aceleradora na vulcanização de borracha nitrílica. **Química Nova**, v. 39, n. 7, p. 801–806, 2016.

CAMARGOS, J. ET AL. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017.

CHEN, L. ET AL. Novel functional silica nanoparticles for rubber vulcanization and reinforcement. **Composites Science and Technology**, v. 144, p. 11–17, 2017.

CHOUILLET, C. ET AL. Characterization of zinc hydroxynitrates by diffuse reflectance infrared spectroscopy - Structural modifications during

thermaltreatment. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 3, p. 505–511, 2004.

CORAN, A. Y. Vulcanization. Part V. The Formation of Crosslinks in the System: Natural Rubber-Sulfur-MBT-Zinc Ion. **Rubber Chem. Technol**, v. 37, p. 679–688, 1964.

CREPALDI, E. ET AL. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

CURSINO, A. **Compostos lamelares intercalados com ânions possuindo função de proteção solar**. 107f. Universidade Federal do Paraná – UFPR, 2010.

DIAS, L. ET AL. Syntheses, crystal structure, spectroscopic characterization and antifungal activity of novel dibutylbis(N-R-sulfonyldithiocarbimato)stannate(IV) complexes. **Polyhedron**, v. 47, p. 30–36, 2012.

DOOFAN, I. ET AL. Synthesis and Spectrophotometric Properties of Sodium Metal Carboxylates. **Science Journal of Chemistry**, v. 9, n. 5, p.113-120, 2021.

FRANCA, E. ET AL. Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of nickel(II) complexes with dithiocarbimatoederivated of sulfonamides. **Polyhedron**, v. 25, n. 10, p. 2119–2126, 2006.

FREITAS, A. **Síntese e caracterização de complexos de In⁺³ com ligantes Ditiocarbimato**. 104f. Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, 2018.

FREITAS, A. ET AL. Electronic and thermodynamic study of Indium (III) complex with N- ethyl - sulfonyldithiocarbimate. **Journalof Molecular Structure**, v. 1237, p. 130364, 2021.

GARCIA, C. **Complexos de metais de transição com ligantes ditio e tritiocarbimatos: síntese, atividades antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural**. 177f . Universidade Federal de Viçosa – UFV, 2013.

HEARD, P. J. ET AL. The coordination chemistry of imidomethanedithiolate di-anions: A structural comparison with their dithiocarbamate analogs. **Inorganics**, v. 9, n. 71, 2021.

HUANG, G. ET AL. Applications of Lambert-Beer law in the preparation and performance evaluation of graphene modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 273, n. 121582, 2021.

MAHJOUBI, F. ET AL. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions: Synthesis, characterization and dye removal properties. **Journal of Taibah University for Science**, v. 11, n. 1, p. 90–100, 2017.

MARIANO, R. M. ET AL. Avaliação de bis(4-metilfenilditiocarbimato)zincato(II) de tetrabutilamônio como acelerador em composições de borracha natural. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 297–301, 2008.

MARTIN-MARTINEZ, J. M. Rubber base adhesives. Em: **Adhesion Science and Engineering**. v. 2. p. 573–675, 2002.

MOEZZI, A. ET AL. Zinc Hydroxyacetate and Its Transformation to Nanocrystalline Zinc Oxide. **Inorg. Chem**, v. 52, p. 95–102, 2013.

MORENO, P. ET AL. Breakage of sulfur crosslinks in styrene-butadiene rubber by zinc(II) dithiocarbamate derivative. **Colloid Polym. Sci.**, v. 295, p. 2041–2050, 2017.

MOZZAQUATRO, J. ET AL. Dithiocarbamate Residues in Fruits and Leaves of Passion Fruit (*Passiflora edulis*) from Different Brazilian Regions. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 30, n. 9, p. 1834–1840, 2019.

MULLER, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 5, p. 1077–1184, 1994.

NAIR, A. B. ET AL. Eco-friendly bio-composites using natural rubber (NR) matrices and natural fiber reinforcements. **Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber**, p. 249–283, 2014.

NOGUEIRA, T. ET AL. Effect of layered hydroxide salts, produced by two different methods, on the mechanical and thermal properties of poly(methyl methacrylate). **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. 5, p. 1065–1074, 2019.

OLIVEIRA, I. ET AL. Efeito de um novo acelerador de vulcanização nas propriedades reométricas de composições de borracha nitrílica com diferentes teores de NA. **Polímeros**, v. 20, p. 366–370, 2010.

OLIVEIRA, M. ET AL. Synthesis of a Novel Nickel (II) Complex with Dithiocarbamate from Sulfonamide. **Structural Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 41–45, 1999.

PRESTOPINO, G. ET AL. Emerging switchable ultraviolet photoluminescence in dehydrated Zn/Al layered Double hydroxide nanoplatelets. **Scientific Reports**, v. 9, n. 11498, 2019.

REINOSO, D. M. ET AL. Study of zinc hydroxy acetate as catalyst in the esterification reaction of fatty acids. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 7, p. 348–356, 2012.

RUIZ, C. V. ET AL. Hybrid materials based on a layered zinc hydroxide solid and gallic acid: Structural characterization and evaluation of the controlled release behavior as a function of the gallic acid content. **Applied Clay Science**, v. 181, n. 105228, 2019.

SAIFULLAH, B. ET AL. Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 5609–5633, 2015.

TAVARES, E. C. **Síntese e caracterização de derivados de sulfonamidas e de adutos de morita-baylis-hillman e sua atividade antifúngica e aceleradora da vulcanização da borracha natural**. f. 267. Universidade Federal de Viçosa-UFV, 2013.

TAVARES, E. C. ET AL. Tetraphenylphosphonium allyldithiocarbimates derived from Morita-Baylis-Hillman adducts: Synthesis, characterization, crystal structure and antifungal activity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1106, p. 130–140, 2016.

THOMAS, N. ET AL. Near 100% selectivity in anion exchange reactions of layered zinc hydroxy nitrate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 493–496, 2011.

THOMAS, N. Mechanochemical synthesis of layered hydroxy salts. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3568–3572, 2012.