

NANOCOMPÓSITOS DE PSEUDOBOEMITAS MODIFICADAS

MARCO AURÉLIO DE SOUZA VASCONCELOS (IC) e ANTONIO HORTENCIO MUNHOZ JUNIOR (orientador)

Apoio: PIBIC CNPq

RESUMO

O estudo de compósitos desperta a cada dia mais interesse devido a possibilidade de se mesclar propriedades de materiais muito diferentes. A obtenção do material compósito pseudoboemita liofilizada com poliestireno de alto impacto foi realizada. Os corpos de prova do compósito e do polímero puro utilizado na fabricação do compósito foram caracterizados por: ensaio de impacto Izod, ensaio de flexão em 3 pontos em uma máquina de ensaios universal Zwick Roell, índice de fluidez obtido em um equipamento Tinius Olsen – MP993a, temperatura de deflexão térmica, dureza Shore D utilizando um Durômetro digital Mitutoyo, e ensaios de análises térmicas (análise térmica diferencial e análise termogravimétrica) utilizando um equipamento Netzsch modelo STA 449F3-Jupiter. A tensão de ruptura a flexão em 3 pontos mostrou uma melhora no compósito em relação ao polímero puro. A dureza shore D também apresentou um aumento considerável quando comparada a dureza shore D do poliestireno de alto impacto puro.

Palavras-chave: pseudoboemita, compósito, poliestireno.

ABSTRACT

The study of composites arouses every day more interest due to the possibility of mixing very different material properties. Obtaining the lyophilized pseudoboehmite composite material with high impact Polystyrene was carried out. The specimens of the composite and the pure polymer used in the manufacture of the composite were characterized by: Izod impact test, 3 point bending test in a universal Zwick Roell testing machine, fluidity index obtained in an equipment Tinius Olsen - MP993a, thermal deflection temperature, Shore D hardness using a Mitutoyo digital durometer, and thermal analysis tests (differential thermal analysis and thermogravimetric analysis) using Netzsch model STA 449F3-Jupiter equipment. The tensile strength at flexion showed an improvement in the composite in relation to the pure polymer. Shore D hardness also showed a considerable increase when compared to shore D hardness of pure high impact polystyrene.

Keywords: pseudoboemite, composite, polystyrene.

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia e a química supramolecular vieram para revolucionar as áreas da química, biologia, física, a engenharia, indústria e centros de pesquisa. A utilização de materiais nanoestruturados de alto desempenho é uma realidade iminente. Entre as vantagens dos nanomateriais, podemos citar: controle das características desejáveis; otimização do uso de recursos; menor impacto ambiental; desenvolvimento de compósitos com melhores propriedades térmicas e mecânicas (RING, 1996).

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas (ESTEVES, TIMMONS & TRINDADE, 2004). Estes compostos tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais. Entre os polímeros utilizados na produção de nanocompósitos o poliestireno vem sendo muito estudado recentemente (MORAES et alii, 2014; SILVA, 2013; BIANCHI et alii, 2012).

O início oficial dos estudos da nanotecnologia atribui-se a Richard Feynman, em uma palestra proferida em 1959: "There is plenty of room at the bottom"; a partir de então, os diversos campos de pesquisa da área de física teórica, passaram a considerar o vasto assunto da nanotecnologia, criando uma nova rede de interações, investigações, divulgação e ensino.

A nanotecnologia oferece avanços rápidos para muitas áreas da ciência e engenharia. Os nanomateriais podem ser aplicados em várias áreas promovendo a melhoria de produtos e da qualidade de vida do ser humano (ROCO, BAINBRIDGE, 2003).

Tal fato deve-se, principalmente, a mudanças e inovações nos campos farmacológicos. Estes avanços permitem o desenvolvimento de materiais nanoestruturados associados a fármacos com o propósito de direcionar e controlar sua liberação em um organismo (PARISE FILHO et alii, 2007).

O interesse e avanços no estudo da nanotecnologia cresceram muito nos últimos 30 anos inclusive em outras áreas como, a farmacêutica na liberação controlada de fármacos (COUVREUR et al., 2006; MUNHOZ et al., 2006; MUNHOZ et al., 2010). Segundo relatório publicado nos EUA (ROCO, BAINBRIDGE, 2003) a Nanotecnologia ajudaria na produção de alimentos, melhorando seu armazenamento, ajudaria na qualidade da água, permitindo utilização de baixa quantidade de energia na purificação ou dessalinização, reduzindo também o desperdício de água na manufatura de fármacos. Ou ainda, a nanotecnologia ajudaria a população na questão ambiental, remediando a poluição produzindo sistemas e materiais que usariam recursos mais eficientes, reciclariam os poluentes na obtenção de matéria-prima, e garantiriam segurança e sustentabilidade de novos materiais. Resumindo, segundo o relatório resultaria na melhoria de qualidade de vida. Todo e qualquer risco e consequência

inesperadas também deveriam ser monitoradas e incluídas na avaliação para todas as mudanças na qualidade de vida. (ROCO, BAINBRIDGE, 2003)

1.1. Problema de Pesquisa

A síntese de nanocompósitos é um grande desafio por se tratar de materiais híbridos em que um dos componentes possui dimensões nanométricas. Os nanocompósitos constituídos de matriz polimérica com nanopartículas inorgânicas de pseudoboemitas foram estudadas recentemente, porém a secagem em estufa promoveu a aglomeração das partículas de pseudoboemita que dificultou a dispersão na matriz polimérica.

1.2 Justificativa

A adição de nanopartículas homogeneamente dispersas em uma matriz polimérica resultara em compósitos com propriedades mecânicas, de estabilidade térmica, entre outras diferenciadas. Para que as nanopartículas tenham compatibilidade com a matriz é necessária a modificação no processo de secagem para evitar a aglomeração das partículas de pseudoboemita.

1.3 Objetivo

Sintetizar pseudoboemita pelo processo sol-gel e caracterizá-la.

Liofilizar o gel congelado de pseudoboemita para evitar a aglomeração das partículas durante a secagem.

Obtenção de nanocompósito de matriz polimérica poliestireno através da adição de nanopartículas pseudoboemita.

Caracterização por ensaios mecânicos e térmicos nanocompósitos de pseudoboemita ((AlOOH)_n . x(H₂O)) obtida por processo sol-gel, em uma matriz polimérica de poliestireno.

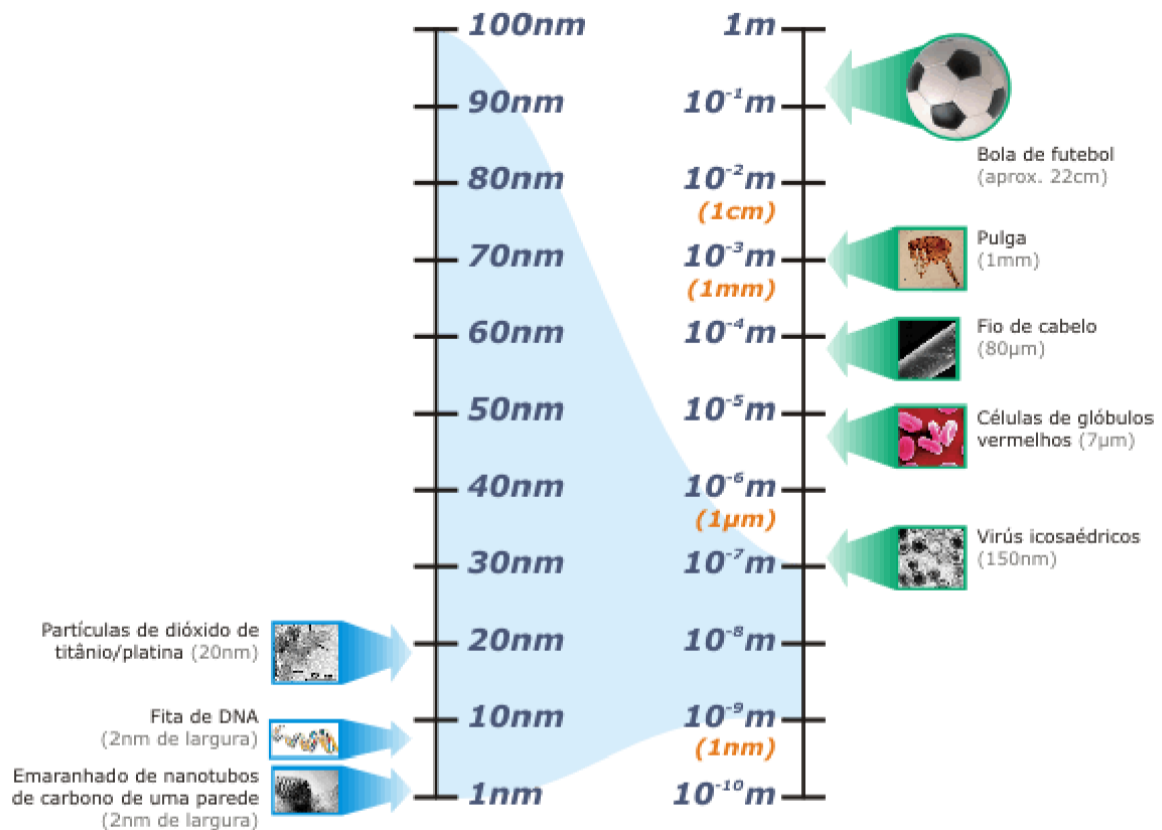
2. REFERENCIAL TEÓRICO

Os nanocompósitos terão um papel muito importante aliando as propriedades de diferentes materiais como, por exemplo, cerâmicos (com elevada dureza, refratariedade, área específica) com materiais poliméricos visando a obtenção de novos materiais com propriedades melhores que as matrizes poliméricas que os originaram.

NANOMATERIAIS

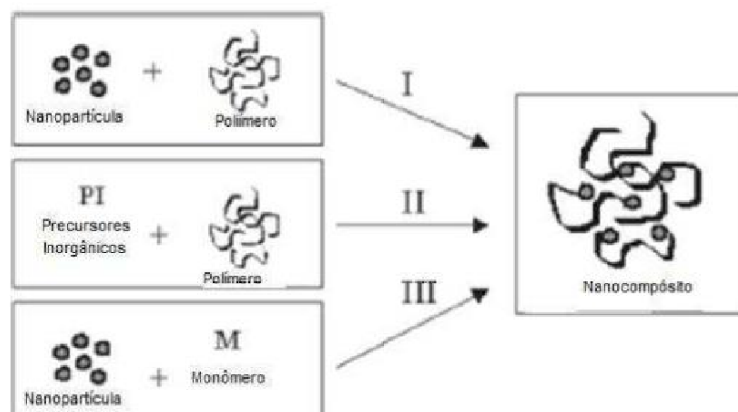
Nanomateriais são aqueles cujas dimensões (ou pelo menos uma delas) apresentam-se em ordem nanométrica (10^{-9} m). A escala nano compreende partículas cujas dimensões variam de 1 à 100 nm e tais nanopartículas tem propriedades e características que não são compartilhadas por partículas fora da nanoescala. A Figura 1 ilustra a comparação entre a nanoescala e escalas maiores.

Figura 1 Comparativo entre as dimensões dos diferentes materiais.



O grau de organização das nanoestruturas e suas propriedades dependem da natureza dos componentes orgânicos e inorgânicos de sua estrutura e das interações sinérgicas que podem ser geradas (PINNAVAIA, BEALL; 2000), bem como a estratégia de síntese adotada para a produção do nanocompósito, que pode ser uma mistura simples de componentes (I), uma preparação das partículas in situ (II) ou uma polimerização in situ (III), conforme o Figura 2.

Figura 2: Estratégias de síntese de nanocompósitos ((ESTEVES, TIMMONS & TRINDADE, 2004))



MATERIAIS COMPÓSITOS

Os materiais compósitos consistem na combinação adequada de propriedades de dois ou mais tipos de materiais sendo ao menos dois deles de grupos de materiais distintos. Por grupos de materiais se entende os 3 principais grupos: cerâmicos, metais e polímeros. Essa combinação é feita com o objetivo de se obter propriedades que não são observadas em nenhum dos materiais individualmente (ASKELAND, 2014) mantendo-se parte das propriedades características do material principal (matriz).

A composição de um material compósito é dividida em duas partes:

Matriz: é a base do material compósito. Além de conferir a estrutura ao material é a responsável por suas propriedades básicas. A escolha do tipo de reforço e quantidade adicionada é sempre feita analisando as propriedades do material que compõe a matriz. A matriz de um material compósito obrigatoriamente é caracterizada em um dos três grandes grupos de materiais, ou seja, todo material compósito tem como matriz um material cerâmico, metálico ou polimérico.

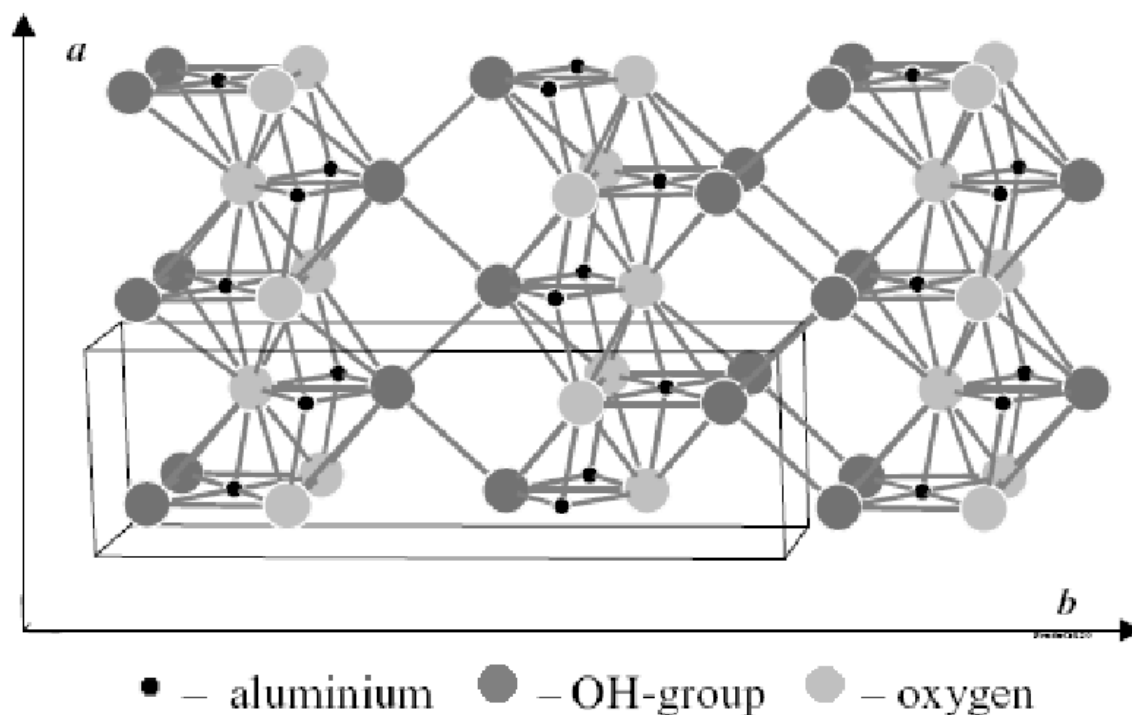
Reforço: é o material da adição. Para que um material seja classificado como compósito, ao menos um material utilizado como reforço deve ser de um grupo de materiais diferente do grupo do material base do compósito (matriz) ou possuir uma forma diferente (como por exemplo as fibras de carbono e aramida). A adição do reforço faz com que suas propriedades e características do material adicionado influam nas propriedades da matriz, obtendo dessa forma uma melhoria nas propriedades (que podem ser mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas, ópticas, reológicas, químicas, entre muitas outras) para uma determinada aplicação. Os reforços não precisam necessariamente apresentar-se na forma de fibras, podendo aparecer como *whiskers*, partículas, fibras curtas ou lâminas, dependendo apenas da finalidade de sua adição.

PSEUDOBOEMITA

A pseudoboemita ($\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é um composto de alumínio sendo um dos precursores da alumina. Ela pode ser obtida pelo processo sol-gel, utilizando entre outros reagentes cloreto ou nitrato de alumínio. A produção via processo sol-gel permite que sejam obtidos materiais com maior homogeneidade e com alta área específica (MUNHOZ Jr, MIRANDA, UEHARA; 2006). As pseudoboemitas podem apresentar a forma de fibras com uma alta razão comprimento/diâmetro (SANTOS, FARIA e SOUZA SANTOS, 2002)

O Figura 3 apresenta a estrutura da pseudoboemita destacando os grupos OH e os átomos de alumínio e oxigênio.

Figura 3: Estrutura da Pseudoboemita (MOROZ et alii, 2006).



A transformação do óxido de alumínio para a forma hexagonal (α -alumina) não ocorre diretamente. Pela calcinação da pseudoboemita obtém-se as fases metaestáveis da alumina de acordo com a equação 1 (MUNHOZ JR, MIRANDA e UEHARA; 2006).



Muitos autores (TOTTENHORST, 1980; MISHRA, 2000; KIYOSHI, 2002) estudaram a síntese de pseudoboemitas e suas aplicações (MUNHOZ et alii, 2015, MUNHOZ et alii, 2015^a, MUNHOZ et alii, 2010, Munhoz et alii, 2010^a).

O estudo do efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades (área específica, cristalinidade, capacidade de adsorção), das pseudoboemitas utilizando alcóxidos como precursores tem sido objeto de pesquisa de muitos autores (TOTTENHORST, 1980; MISHRA, 2000; KIYOSHI, 2002). Eles observaram que o envelhecimento altera a morfologia das partículas do produto obtido pelo processo sol-gel, e consequentemente as propriedades do mesmo.

Um dos problemas da síntese de nanocompósito de pseudoboemita é na dispersão das partículas na matriz.

3. METODOLOGIA

A pseudoboemita foi preparada pelo processo sol-gel de acordo com Munhoz et al. [MUNHOZ JR; MIRANDA; UEHARA, 2006]. Após a síntese as amostras foram liofilizadas em um equipamento da marca TERRONI.

Caracterização das amostras:

Caracterização da pseudoboemita

Análise térmica: as análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) foram realizadas em um equipamento Netzsch, modelo STA 449F3-Jupiter. As amostras de pseudoboemita liofilizadas foram aquecidas Da temperatura ambiente até 1300 ° C com uma taxa de aquecimento de 10° C min⁻¹ e fluxo de nitrogênio de 60 mL min⁻¹.

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multi-Flex com monocromador operando a 40 kV e corrente de 20 mA. O ângulo de varredura (2 Θ) de 0 a 80 °, radiação K α do cobre (λ = 1,542 Å) e velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

Produção e caracterização do nanocompósito.

O poliestireno de alto impacto (HIPS) usado foi o U8884 (especificação do produto) da Unigel indústria química. A mistura de 800 g de polímero micronizado, 44,1 g de pseudoboemita foi seca a 80 ° C durante 24 h. Após a secagem, a mistura foi usada para injeção em um equipamento Romi 65R.

Caracterização do compósito

Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial dos nanocompósitos foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 700 °C com 60 mL min⁻¹ de fluxo de nitrogênio usando um instrumento STA 449F3-Jupiter (Netzsch, Alemanha).

Os MEV foram realizados em microscópio JEOL modelo 7800F PRIME operando com detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas a um suporte com uma fita adesiva de dupla face de carbono. A superfície da fratura foi analisada usando o detector EDS.

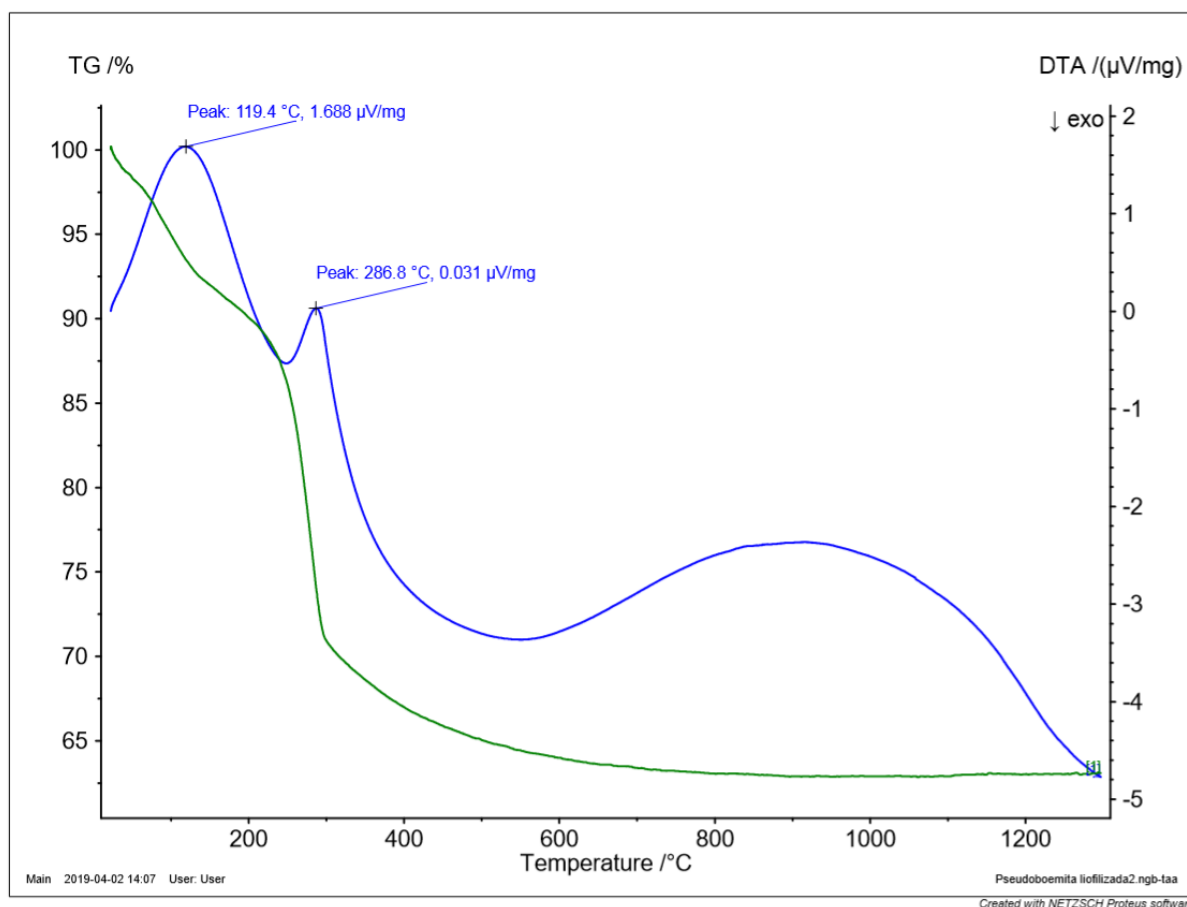
Os ensaios mecânicos, resistência à flexão de 3 pontos foram realizados em um equipamento Zwick Roell Z100. O impacto Izod foi realizado em um equipamento Tinius Olsen 892 sem entalhe das amostras. Teste de dureza realizado na balança digital Shore D Mitutoyo do equipamento.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi determinada em amostras compostas com e sem adição de pseudoboemita utilizando a marca registrada HDin / Vicat Softening Temperature, marca Tinius Olsen modelo HD94 / 398.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

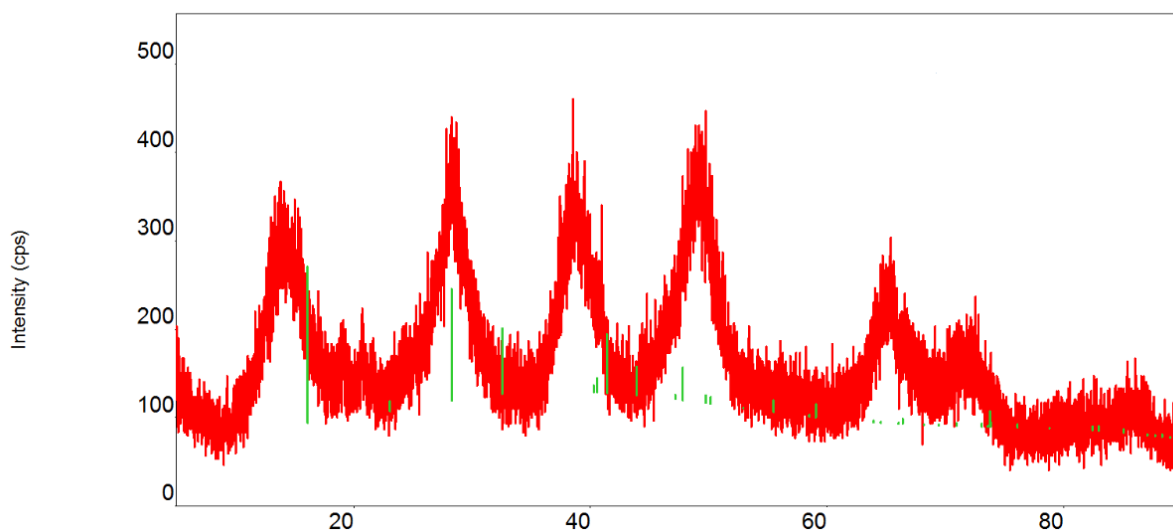
A análise térmica diferencial da pseudoboemita (Figura 4) sintetizada mostra o resultado típico deste material, conforme artigos publicados na literatura (MUNHOZ Jr, MIRANDA, UEHARA; 2006). No início há a vaporização da água seguida pela perda de massa característica da transformação da pseudoboemita em gamma-alumina. A TG apresenta as perdas de massa correspondentes a perda da água em torno de 100° C seguida da transformação da pseudoboemita em gamma-alumina.

Figura 4 DTA eTG da pseudoboemita



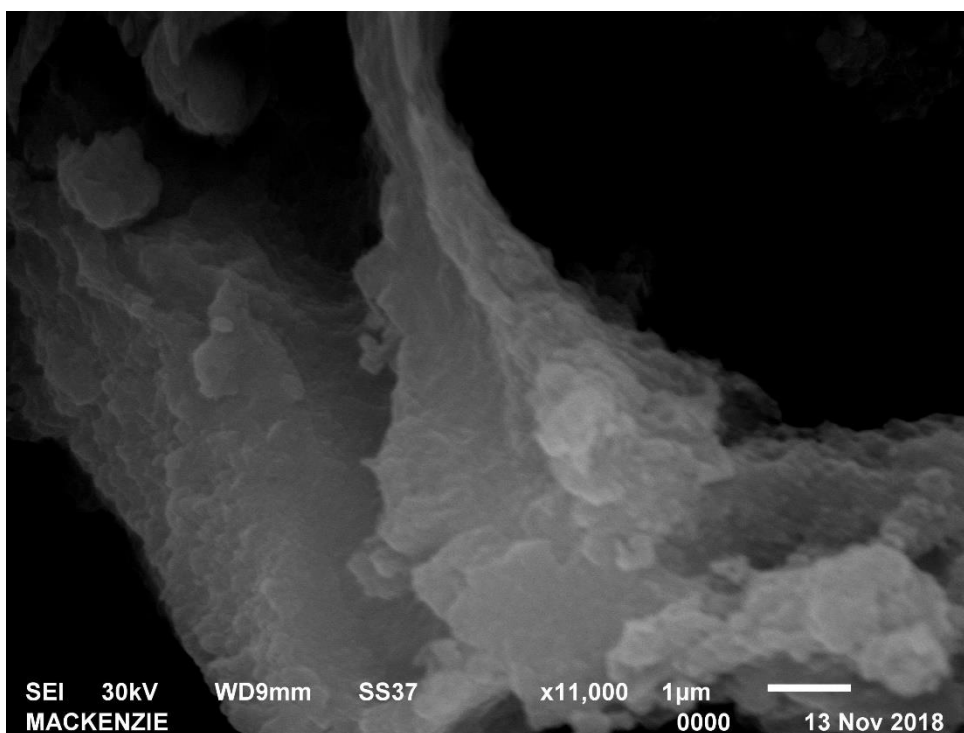
Os dados de difração de raios-X (Figura 5) mostram o resultado típico de uma pseudoboemita (MOROZ, 2006). Várias bateladas apresentaram difratogramas semelhantes.

Figura 5. Resultado da difração de raios-x da pseudoboemita.



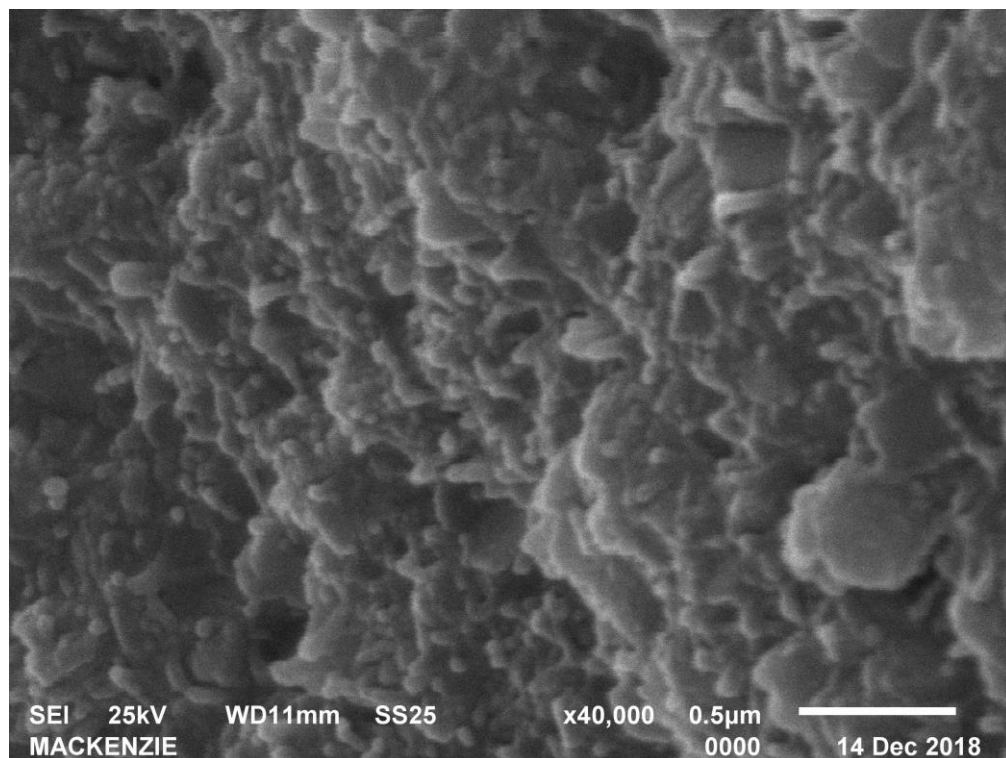
MEV. Os dados de MEV da pseudoboemita sintetizada e liofilizada mostram aglomerados de partículas na forma de placas (Figura 6). Estes dados são coerentes com dados publicados na literatura (MUSIĆ ET ALII, 1998, MUSIĆ ET ALII, 1999).

Figura 6. MEV da pseudoboemita

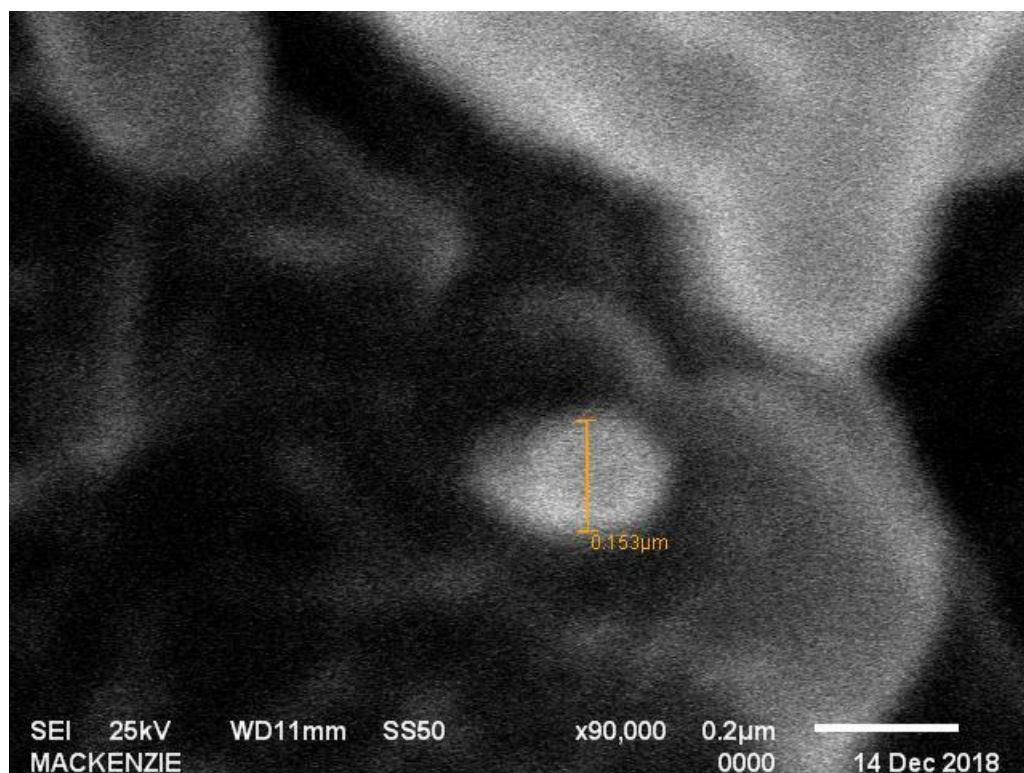


Os dados de MEV do compósito mostram que a distribuição da pseudoboemita liofilizada no compósito foi homogênea. Entretanto observa-se que as partículas estão aglomeradas (Figura 7 – a). As partículas não aglomeradas estão em menor quantidade (Figura 7 – b) no compósito. Os dados de EDS mostram a presença de carbono, alumínio e oxigênio (Figura 7c).

Figura 7. MEV do compósito. a) distribuição das partículas aglomeradas; b) partícula de pseudoboemita individualizada; c) resultado do detector EDS.



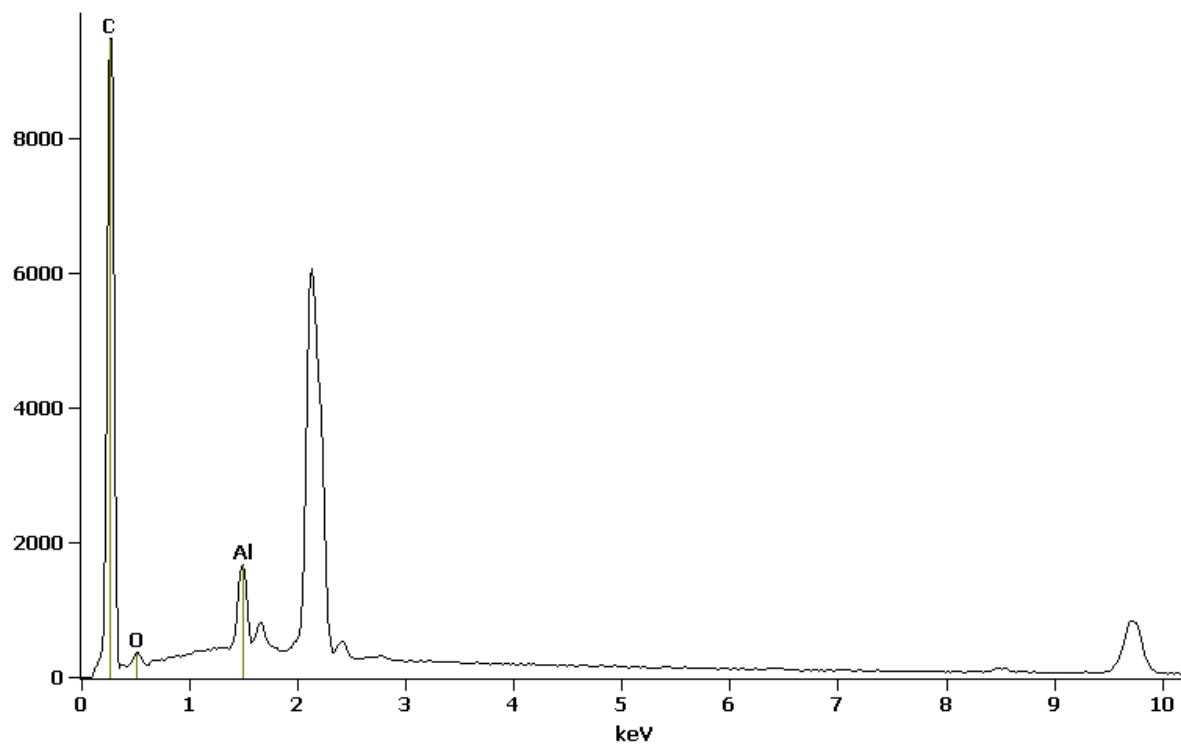
a



b

Full scale counts: 9481

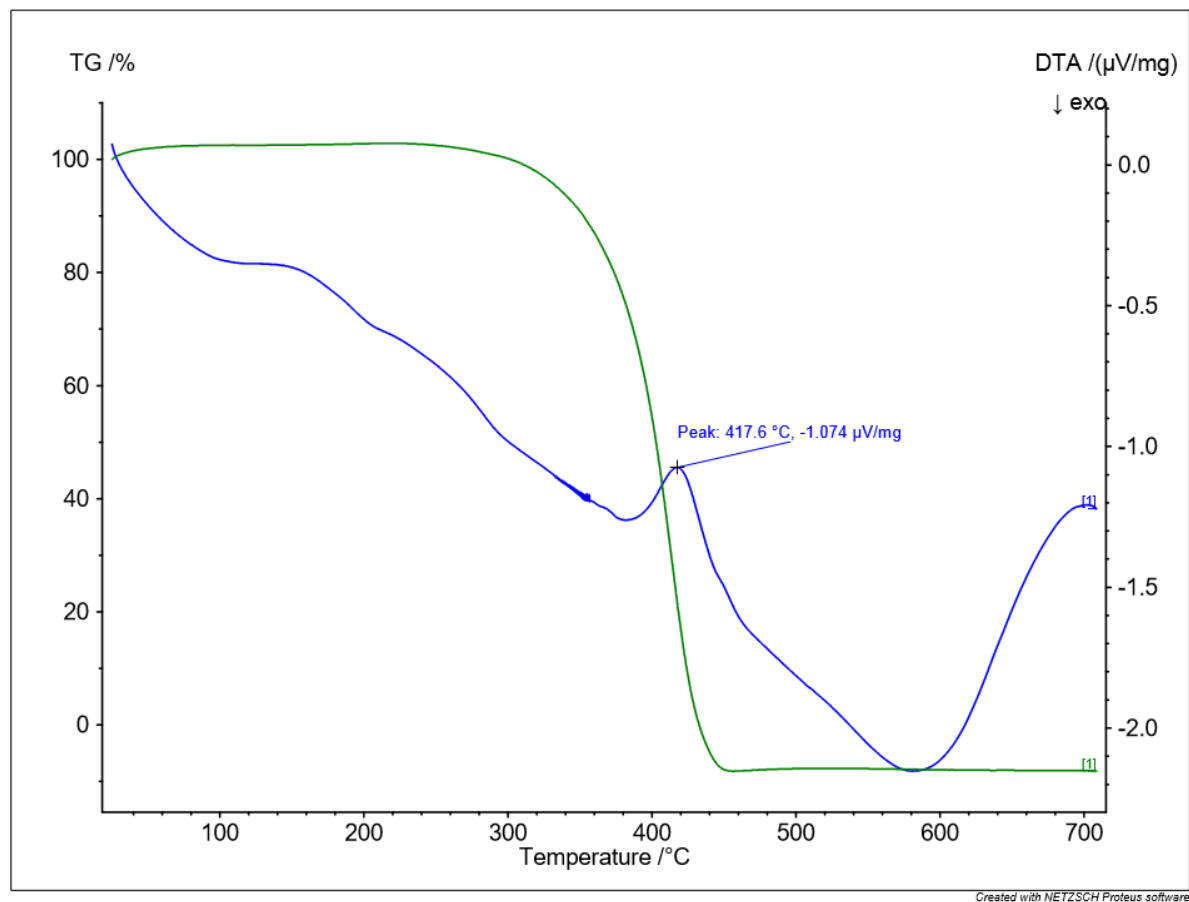
Base(158)



c

DTA e TG do compósito. As análises térmicas do compósito e do HIPS puro são semelhantes (Figura 8). A adição de pseudoboemita no compósito não promoveu alteração nas temperaturas de decomposição do HIPS. Observa-se acima de 300° C o início da decomposição do polímero com a correspondente perda de massa, observada na TG até 440° C.

Figura 8 DTA e TG do compósito



Os ensaios HDT e Vicat do HIPS puro e do compósito apresentaram resultados semelhantes (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados das análises HDT e Vicat do polímero puro (HIPS) e do compósito (HIPS compósito)

Amostra	HDT	vicat
HIPS	91,3	104,4
HIPS composito	90,8	104,6

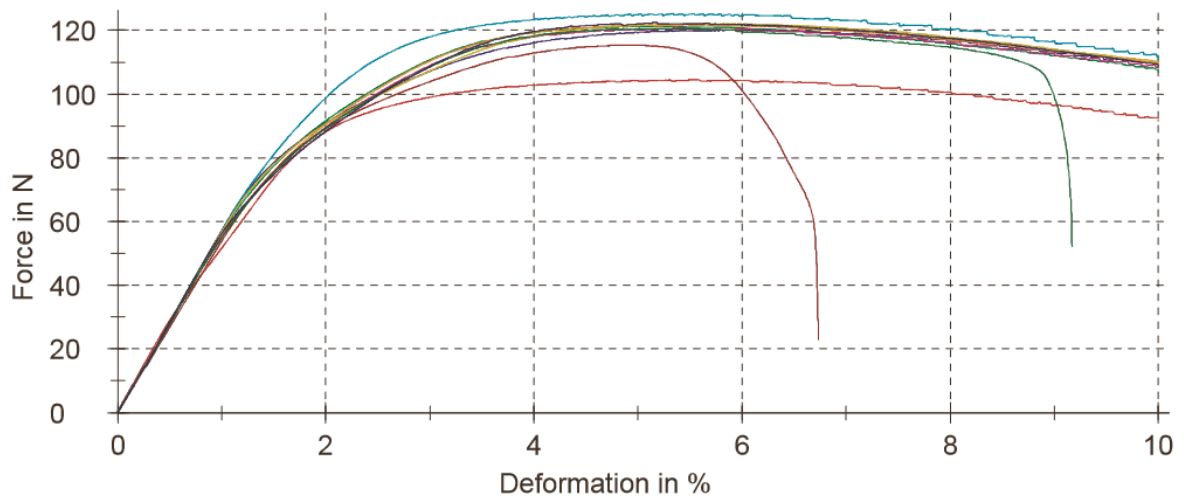
Os resultados do ensaio de impacto das amostras de HIPS e do compósito de HIPS-pseudoboemita (Tabela 2) mostram uma redução nos valores de resistência ao impacto, indicando que a adição do material cerâmico tornou o compósito frágil. Cabe ainda observar que o desvio padrão do compósito percentualmente é menor que o desvio padrão para os dados do HIPS puro.

Tabela 2. Resultados do ensaio do impacto Izod.

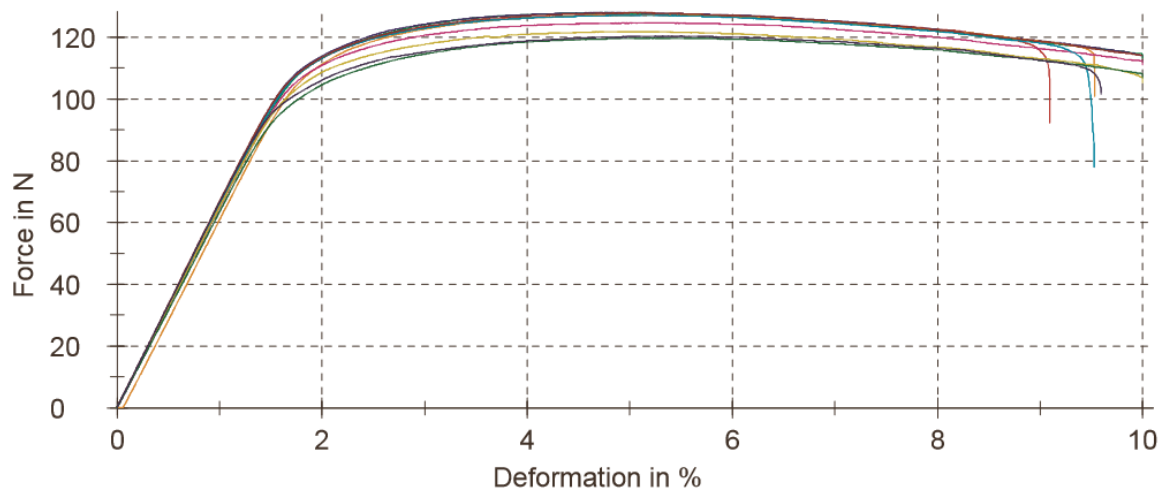
Amostra	Energia f(espessura) J/m	Desvio padrão	Desvio padrão (%)
HIPS	1284,3	344,6	27%
HIPS + pseudoboemita	272,5	34,5	13%

Os resultados da tensão de ruptura a flexão em três pontos (Figura 9) e dureza mostram que o compósito apresenta um aumento da tensão de ruptura a flexão e da dureza em relação ao HIPS puro (Figura 10). Também se observa uma maior dispersão dos dados do HIPS puro quando comparado com o compósito. Analisando os dados de resistência ao impacto e dureza Shore D, observa-se que eles são coerentes. O aumento da dureza tornou o material mais frágil.

Figura 9. Resultados de tensão de ruptura a flexão e em três pontos. a) HIPS; b) HIPS compósito

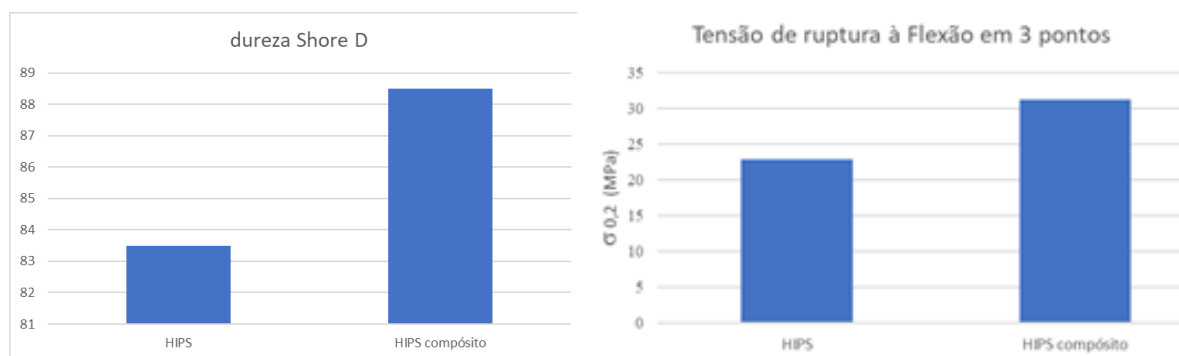


a



b

Figura 10. Resultados de tensão de ruptura a flexão e dureza



5. CONCLUSÕES

Sintetizou-se pseudoboemita pura sem a presença de outra fase cristalina.

A síntese de diferentes bateladas repetiu os resultados confirmando que o processo adotado para síntese de pseudoboemita possui reprodutibilidade.

O compósito obtido possui uma boa dispersão das partículas de pseudoboemita liofilizada no HIPS. Entretanto observa-se que muitas partículas de pseudoboemita estão presentes na forma de aglomerados.

Os dados de tensão de ruptura a flexão e dureza do compósito aumentaram em relação ao HIPS puro.

As propriedades térmicas do compósito são muito semelhantes ao HIPS puro

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio do Mack Pesquisa, da Universidade Presbiteriana Mackenzie e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, outorgas 2010 / 19157-9 e 2017-22396-4).

6. REFERÊNCIAS

ASKELAND, DONALD R. Ciência e Engenharia dos materiais, São Paulo: Cengage Learning, 2014.

BIANCHI, O.; REPENNING, G. B.; MAULER, R. S.; OLIVEIRA, R. V. B. & CANTO, L. B. - Polímeros, 22, p.125 (2012).

COUVREUR, P.; VAUTHIER, C. Nanotechnology: Intelligent Design to Treat Complex Disease. *Pharmaceutical Research*, v. 23, n. 7, p.1417-1450, jul. 2006.

ESTEVEZ, A.C.C., TIMMONS, A.B. e TRINDADE, T. *Quim.nova*, v.7n.5,2004

KIYOSHI, O. et alii, Relationship between formation conditions, properties and crystallite size of boehmite, *Journal of colloid and interface science*, 253, 308-14, 2002

MISHRA, D. et al, *Mater. Lett.* 42,38 (2000)

MORAES, S. B., BOTAN, R., & LONA, L. M. F. (2014). Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. *Química Nova*, 37(1), 18.

MOROZ, E.M.; SHEFER, K.I.; ZYUZIN, DMITRY A.; IVANOVA, ALEKSANDRA S.; KULKO, EUGENIA V.; GOIDIN, VASILY V. and MOLCHANOV, VIKTOR V. Local structure of pseudo-boehmites, *React.Kinet.Catal.Lett*, Vol. 87, No. 2, 367-375, (2006)

MUNHOZ JR, A. H., MIRANDA, L. F., UEHARA, G. N. Study of pseudoboehmite by sol-gel synthesis. *AST - Advances in Science and Technology*. , v.45, p.260 - 265, 2006.

MUNHOZ, A. H.; MENEGHETTI PERES, R. ; SILVEIRA, L. H.; ANDRADE E SILVA, L. G.; DE MIRANDA; L. F. Irradiation of a nanocomposite of pseudoboehmite-nylon 6,12 *Advances in Science and Technology* Vol. 71 (2010) pp 28-33

MUNHOZa, A. H. ; NOVICKIS, R. W.; FALDINI, S. B.; RIBEIRO, R. R. ; MAEDA, C. Y.; DE MIRANDA, L. F. Development of pseudoboehmites for nanosystems to release acyclovir *Advances in Science and Technology* Vol. 76 (2010) pp 184-189

MUNHOZ JR, A. H. ; DE PAIVA, H. ; de Miranda, Leila Figueiredo ; DE OLIVEIRA, E.C. ; CONS ANDRADES, R. ; NETO, ABNER CABRAL . Synthesis and Characterization of Pseudoboehmite and Gamma-Alumina. *Materials Science Forum*, v. 820, p. 131-136, 2015.

MUNHOZ JR, A. H. ; MASSON, T.J. ; de Miranda, Leila Figueiredo ; CABRAL NETO, A. ; Cons Andrade, R. ; ROSSI, M.V. . The Synthesis of Pseudoboehmite Using Factorial Experimental Design. Defect and Diffusion Forum, v. 365, p. 226-231, 2015a.

S. MUSIĆ, DSTROK. DRAGČEVIĆ, S. POPOVIĆ, N. VDOVIĆ, Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions, Materials Science and Engineering: B. 1998; 52(2–3,):145-153.

S MUSIĆ, Đ DRAGČEVIĆ, S POPOVIĆ. Hydrothermal crystallization of boehmite from freshly precipitated aluminium hydroxide, Materials Letters. 1999; 40(6):269-274.

PARISE FILHO, R., MENEZES, C. M. S., PINTO, P. L. S., PAULA, G. A. ; BRANDT, C. A., SILVEIRA, M. A. B. Design, synthesis and in vivo evaluation of oxamniquine methacrylate and acrylamide prodrugs. Bioorganic and Medicinal Chemistry, v. 15, n.3, p. 1229-1236, fev. 2007

PINNAVAIA, THOMAS J., AND GARY W. BEALL, eds. Polymer-clay nanocomposites. John Wiley, 2000.

RING, T.A. Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis p.340-50, Academic Press, San Diego, 1996.

MC ROCO, WS BAINBRIDGE, Converging technologies for improving human performance: Nanotechnology, biotechnology, information technology and cognitive science, Kluwer Academic Publishers, 2003.

SANTOS, P. S.; FARIA, F.P.; SOUZA SANTOS, H. Spatial arrangement of fibrils in concentrated aqueous sols of fibrillar pseudoboehmite Materials chemistry and physics, v.76, p.267-273, 2002.

SILVA, P. S. R. C. - Polímeros, 23, p.644 (2013).

TOTTENHORST, R.D. e HOFFMANN, D.A. Clays, Clay Miner. 28, 373 (1980) TSUKADA, T.
et alii, J. Mater. Chem. 9, 549 (1999)