

NANOCOMPÓSITOS DE PSEUDOBOEMITA COM POLIESTIRENO

SAMUEL MAXIMILIANO DOS SANTOS (IC) e ANTONIO HORTENCIO MUNHOZ JUNIOR (orientador)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de pseudoboemita envelhecida por 72 horas para obtenção de um compósito de pseudoboemita com poliestireno de alto impacto. A pseudoboemita quando sintetizada pelo processo sol-gel, durante a etapa de secagem em estufa aglomera dificultando a sua dispersão em compósitos poliméricos. Para evitar a aglomeração excessiva das partículas individualizadas optou-se por envelhecer a pseudoboemita por 72 horas antes da filtração e secagem. Para a obtenção das pseudoboemitas utilizou-se um reator de aço inox revestido com teflon e utilizou-se os reagentes nitrato de alumínio e hidróxido de amônio. A caracterização dos materiais foi realizada por meio de análises térmicas, Difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura. A pseudoboemita foi utilizada para obtenção de compósitos com poliestireno.

Palavras-chave: pseudoboemita, poliestireno de alto impacto, compósito.

ABSTRACT

This work aimed to obtain pseudoboehmite aged for 72 hours to obtain a pseudoboehmite composite with high impact polystyrene. The pseudoboehmite when synthesized by the sol-gel process, during the drying step in oven agglomerates making it difficult to disperse in polymeric composites. In order to avoid excessive agglomeration of the individualized particles, it was decided to age the pseudoboehmite for 72 hours before filtration and drying. To obtain pseudoboehmites, a stainless-steel reactor coated with *teflon* was used and the reagents aluminum nitrate and ammonium hydroxide were used. The characterization of the materials was carried out by means of thermal analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Pseudoboehmite was used to obtain polystyrene composites.

Keywords: pseudoboehmite, high impact polystyrene, composite.

1. INTRODUÇÃO

Nanotecnologia se refere a tecnologias que são implementadas na escala nanométrica para as aplicações no mundo real. Nano material é definido como um material que possui em uma de suas dimensões escala de 1 a 100 nm. A ciência relacionada chama-se Nanociência, quando as dimensões dos materiais são reduzidas as propriedades continuam as mesmas até certo ponto. A partir do decaimento de 100 nm as propriedades dos materiais mudam drasticamente. As novas propriedades obtidas através dos nano materiais podem e ajudam ao desenvolvimento de novas tecnologias que beneficiam a sociedade (PASCHOALINO, 2010).

O interesse na pesquisa e desenvolvimento dos nano materiais se dá pelas diversas propriedades que eles podem apresentar, sejam elas eletrônicas, térmicas, ópticas e mecânicas. Richard Feynman fez um discurso no Instituto de tecnologia da Califórnia, 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. Entre as pesquisas na área de nano materiais estão os nano compósitos (PASCHOALINO, 2010).

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).

A pesquisa em nanotecnologia cresceu muito nos últimos 30 anos inclusive na área farmacêutica na liberação controlada de fármacos (*Drug delivery system*) (COUVREUR et al., 2006; MUNHOZ et al., 2006; MUNHOZ et al., 2010). Os avanços nesta área de materiais nanoestruturados associados a fármacos tem como objetivo inclusive direcionar e controlar sua liberação em um organismo.

OBJETIVO

Síntese de pseudoboemita pelo processo sol gel e envelhecimento do produto de síntese.

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

Obtenção e caracterização pelos ensaios mecânicos de um nanocompósito de pseudoboemita ((AlOOH)_n.x(H₂O)) obtida por processo sol-gel e envelhecida 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 os cerâmicos (com elevada área específica) com materiais poliméricos visando a obtenção de novos materiais com propriedades melhoradas em relação aos materiais utilizados na obtenção destes nanocompósitos (RING, 1996; RICHERSON, 2005, REED, 1995).

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 essas nanopartículas tem propriedades e características que não são compartilhadas por partículas fora da nanoescala (ASKELAND & PHULE, 2003).

MATERIAIS COMPÓSITOS

Os compósitos poliméricos são materiais formados pela união de dois ou mais materiais com o objetivo de se obter um produto de melhor qualidade que a matriz polimérica que o originou por exemplo (ASKELAND, PHULE, 2003).

Os nanocompósitos são materiais em que pelo menos um de seus componentes apresentam dimensões nanométricas, uma vez que 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.

Poliestireno pode ser encontrado em várias composições com diferentes valores de resistências ao impacto sendo utilizado na área automobilística, ferramentas, mobílias, embalagens entre outras. Com o objetivo de melhorar as propriedades do poliestireno muitas pesquisas são relatadas na literatura envolvendo nano compósitos de poliestireno.

A composição de um material compósito é dividida em duas partes: a matriz que é a base do material compósito e o reforço que 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 da material base do compósito (matriz) ou possuir uma forma diferente (como por exemplo as fibras de carbono e aramida).

PSEUDOBOEMITA

A pseudoboemita ($\text{AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é um oxi-hidróxido de alumínio sendo um dos precursores da alumina. Ela pode ser obtida pelo processo sol-gel, utilizando alcóxidos, cloreto ou nitrato de alumínio, por exemplo. A produção via processo sol-gel permite que sejam obtidos materiais com dimensões nanométricas com maior homogeneidade nas dimensões dos

poros e de elevada área específica (MUNHOZ Jr, MIRANDA, UEHARA; 2006, LIVAGE, 1989; SANTOS, 2002).

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 et al; 2012).



Muitos autores (TOTTENHORST, 1980; MISHRA, 2000; KIYOSHI, 2002) estudaram o efeito da temperatura de envelhecimento nas propriedades (área específica, cristalinidade, capacidade de adsorção), das pseudoboemitas utilizando alcóxidos como precursores. Observaram que o envelhecimento altera a morfologia das partículas do produto obtido pelo processo sol-gel, e conseqüentemente as propriedades dele.

O grupo de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie tem desenvolvido muitas pesquisas sobre a síntese e envelhecimento de pseudoboemitas e suas aplicações (MUNHOZ et alii, 2012, MUNHOZ et alii, 2010, Munhoz et alii, 2010^a). Sendo assim a obtenção de nanocompósitos desta pseudoboemita envelhecida com poliestireno pode ser interessante devido a presença de partículas com uma dimensão muito maior no comprimento que o diâmetro. Recentemente um grande número de pesquisas está sendo realizadas sobre a obtenção de nanocompósitos de poliestireno (BIANCHI, 2012; MORAES, 2014; SILVA, 2013).

3. METODOLOGIA

Foram sintetizadas pseudoboemitas pelo processo sol gel e envelhecidas por 72h a temperatura de 130° C. Foi utilizada uma autoclave confeccionada na U.P.Mackenzie para obtenção das pseudoboemitas em temperaturas elevadas.

MATERIAIS

A seguir serão descritos os materiais utilizados na síntese da pseudoboemita e na produção do compósito.

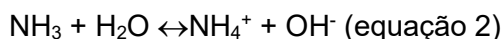
NITRATO DE ALUMÍNIO

O nitrato de alumínio é um sal de alumínio e ácido nítrico, sendo encontrado como um sal hidratado cristalino. Sua forma mais comum é o nitrato de alumínio nona hidratado

($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Na síntese da pseudoboemita realizada, o nitrato de alumínio é a fonte do metal alumínio, sendo o composto ácido utilizado no processo de obtenção da pseudoboemita.

HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

O hidróxido de amônio é uma solução de amônia em água, podendo ser obtido através do borbulhamento de gás amônia na mesma. Em solução, a amônia desprotoniza uma parcela da água desprendendo amônio e íons hidróxido, conforme a reação de equilíbrio da equação 2, o que favorece a formação de hidróxido de alumínio, em reação com o nitrato de alumínio na presença de álcool polivinílico, por exemplo.



ÁLCOOL POLIVINÍLICO

O álcool polivinílico (PVAL) é um polímero sintético solúvel em água, e que tem excelentes propriedades emulsificantes, cuja fórmula é $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$. A solução de PVAL em água é o diluente da solução de nitrato de alumínio promovendo o aumento da viscosidade dela.

POLIESTIRENO DE ALTA DENSIDADE

Utilizou-se o poliestireno de alta densidade fornecido pela empresa UNIGEL. A especificação do produto é poliestireno de alto impacto U8884 UNIGEL.

CARACTERIZAÇÃO DAS PSEUDOBOEMITAS

As análises térmicas, análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG), foram realizadas em um equipamento Netzsch STA449 F3, com temperatura inicial e final de 20°C e 1300°C respectivamente. A razão de aquecimento utilizada foi de 20°C min⁻¹, com uma vazão de 50 cm³/min de nitrogênio como gás de arraste e purga (20 cm³/min) para proteção. Os dados foram obtidos utilizando nitrogênio como gás de arraste e de proteção, utilizando uma pressão de 15psi. Foi utilizado uma amostra de 20(± 2) mg de pseudoboemita em cada análise.

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 (2θ) de 0 a 80°, radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) e velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com um equipamento Jeol JSM 6510, usando o detector de elétrons secundários e detector de EDS.

O detector de elétrons secundários permite obter a imagem em 3 dimensões da amostra. O detector EDS fornece uma análise semi-quantitativa dos elementos químicos presentes na amostra. O pó foi colocado em cima com fita adesiva dupla-face e coberto com ouro em um equipamento Edwards Sputter modelo S150B. As imagens foram registradas sob várias ampliações.

OBTENÇÃO DO COMPÓSITO

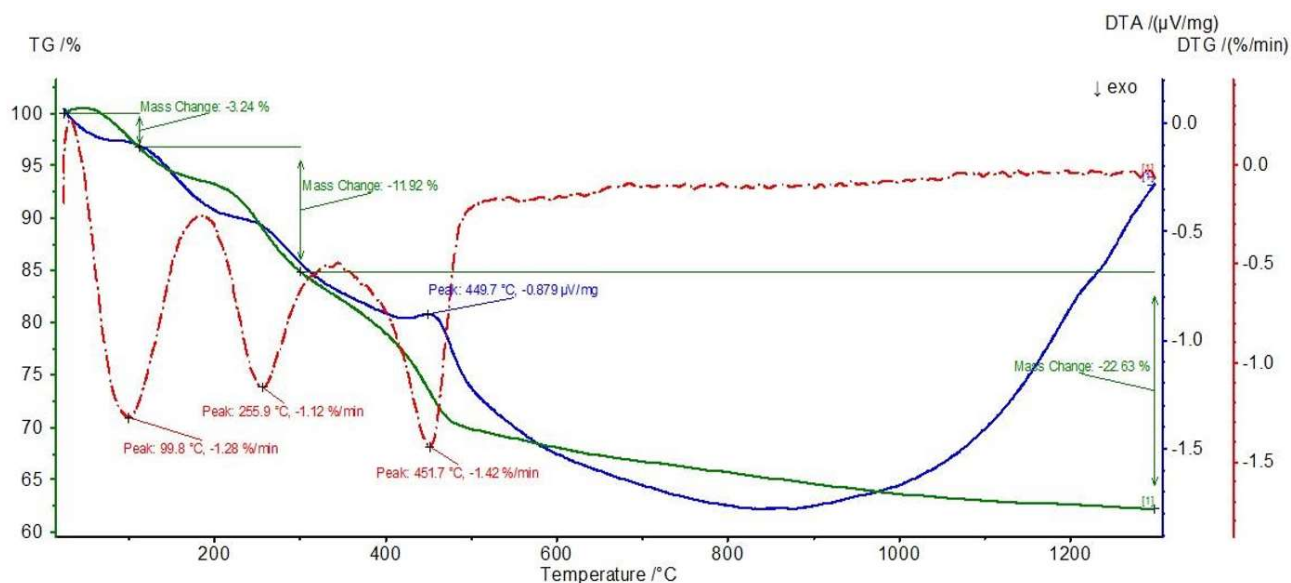
O nanocompósito foi obtido pela mistura de 2,5% em massa de pseudoboemita ao poliestireno micronizado. Misturou-se previamente os materiais em mixer, esta mistura foi levada ao moedor para garantir maior homogeneidade.

Os compósitos obtidos foram caracterizados pelo ensaio de tração utilizando a máquina de ensaios universal, modelo Q-Test DXL utilizando-se uma célula de carga de 10 kN previamente calibrada, resistência ao impacto Izod utilizando a norma ASTM D256-10 e análise térmica diferencial e análise termogravimétrica. As análises térmicas, análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG), foram realizadas em um equipamento NetzschSTA449 F3, com temperatura inicial e final de 25°C e 1300°C respectivamente. A razão de aquecimento utilizada foi de 10°C min⁻¹, com uma vazão de 50 cm³/min do gás de arraste para purga e 20cm³/min do gás para proteção. Os dados foram obtidos utilizando nitrogênio como gás de arraste e de proteção, utilizando uma pressão de 15psi. Foi utilizado uma amostra de 20(± 2)mg de compósito em cada análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

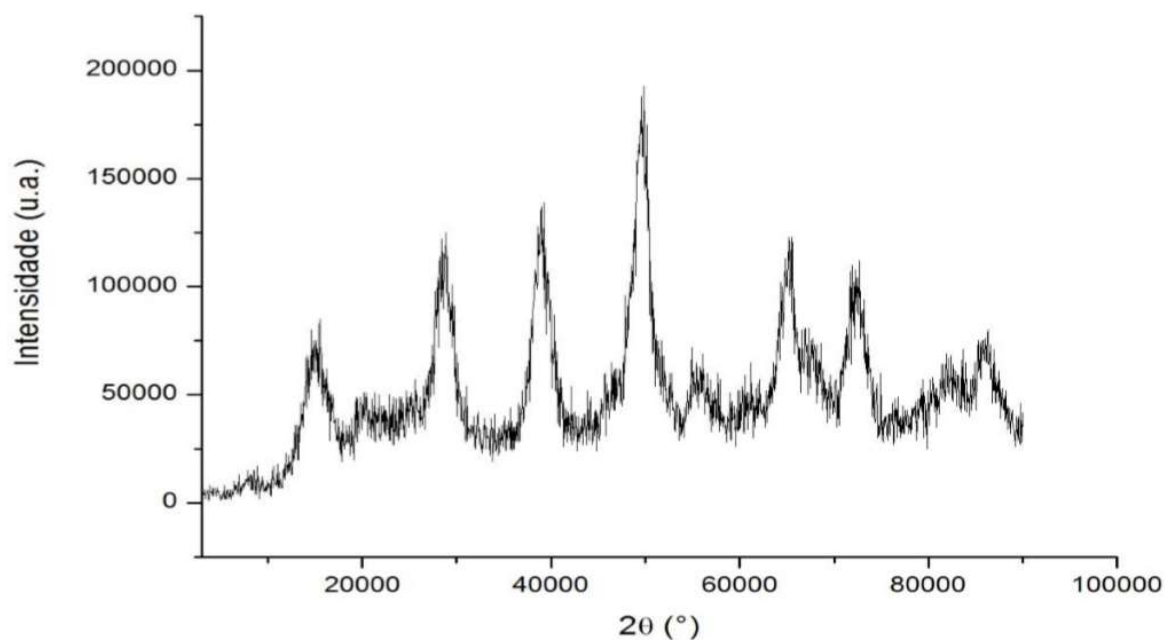
A Figura 1 apresenta a DTA, TG e DTG da pseudoboemita sintetizada em presença de nitrato de alumínio. O primeiro pico a temperatura de 99,8°C observada na DTG representa a vaporização adsorvida na pseudoboemita. O segundo pico a temperatura de 255,9°C na DTG, mostra a decomposição do PVAL. O terceiro pico a temperatura de 443°C, constitui a transformação de pseudoboemita em γ -Alumina.

Figura 1. DTA, TG e DTG da pseudoboemita sintetizada



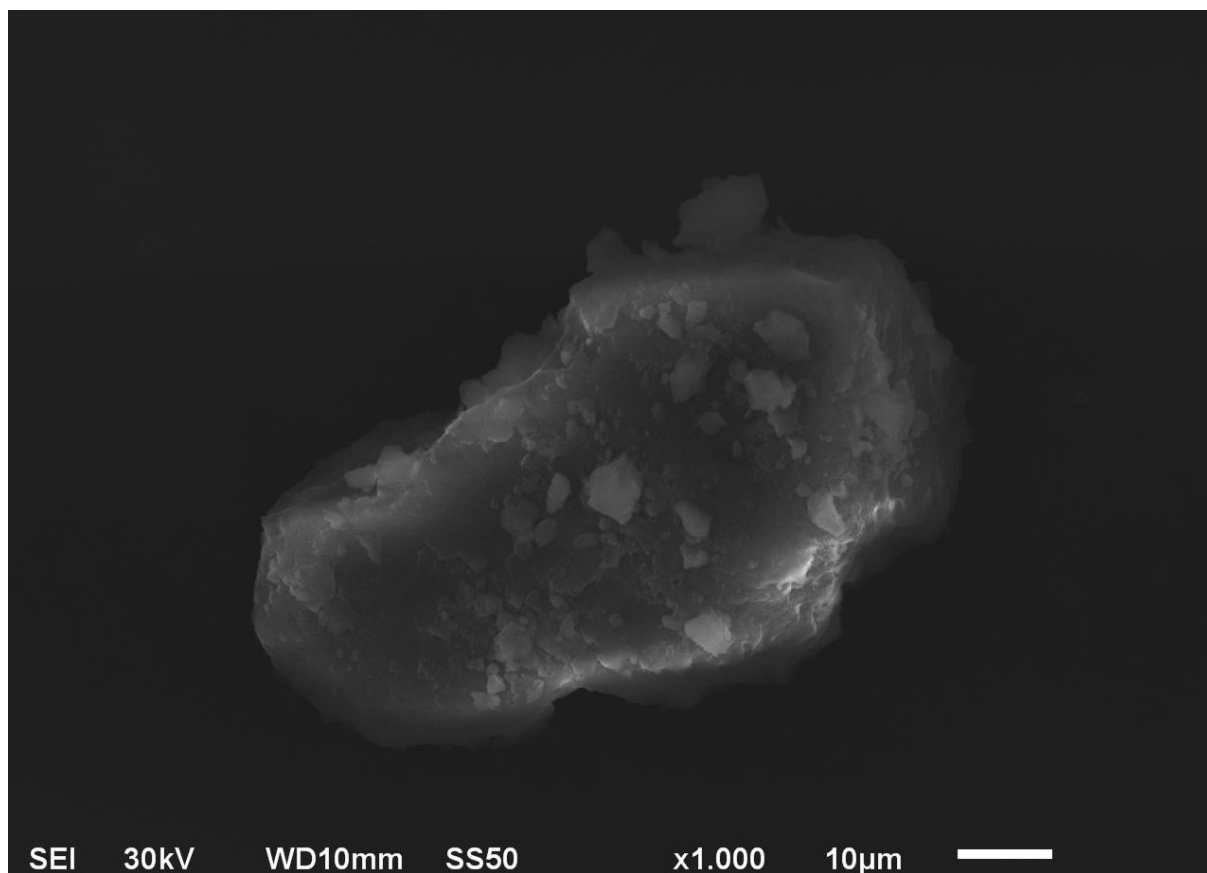
A difração de raios-X, Figura 2 mostra que o resultado da análise está de acordo com dados da pseudoboemita publicados na literatura (MOROZ, 2006; MUNHOZ, MIRANDA e UEHARA, 2006).

Figura 2. Resultados de difração de raios-x

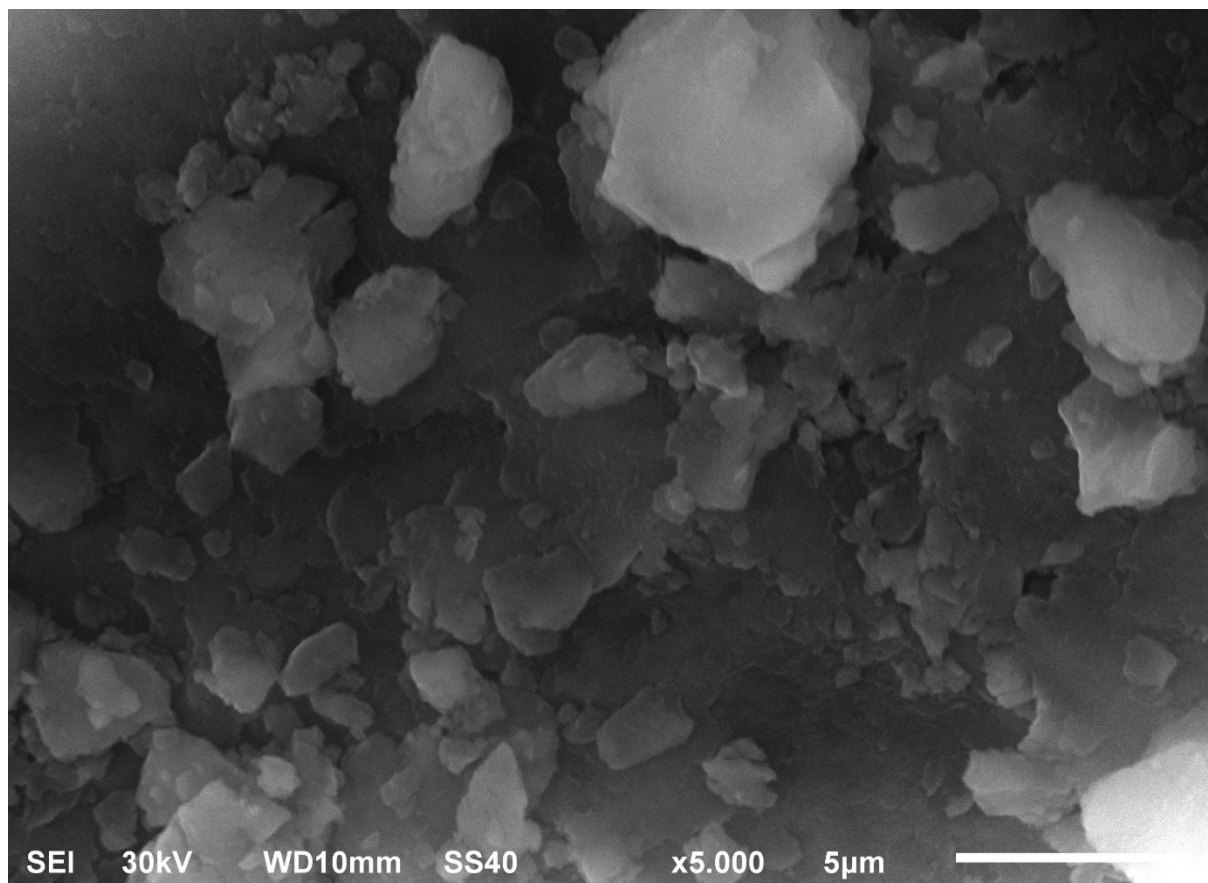


Os dados de microscopia eletrônica de varredura, Figura 3, mostram aglomerados de partículas na forma de placas. Na literatura existem relatos de pseudoboemitas na forma de placas, mostrando que os dados estão coerentes com a literatura (MUSÍĆ ET ALII, 1998, MUSÍĆ ET ALII, 1999).

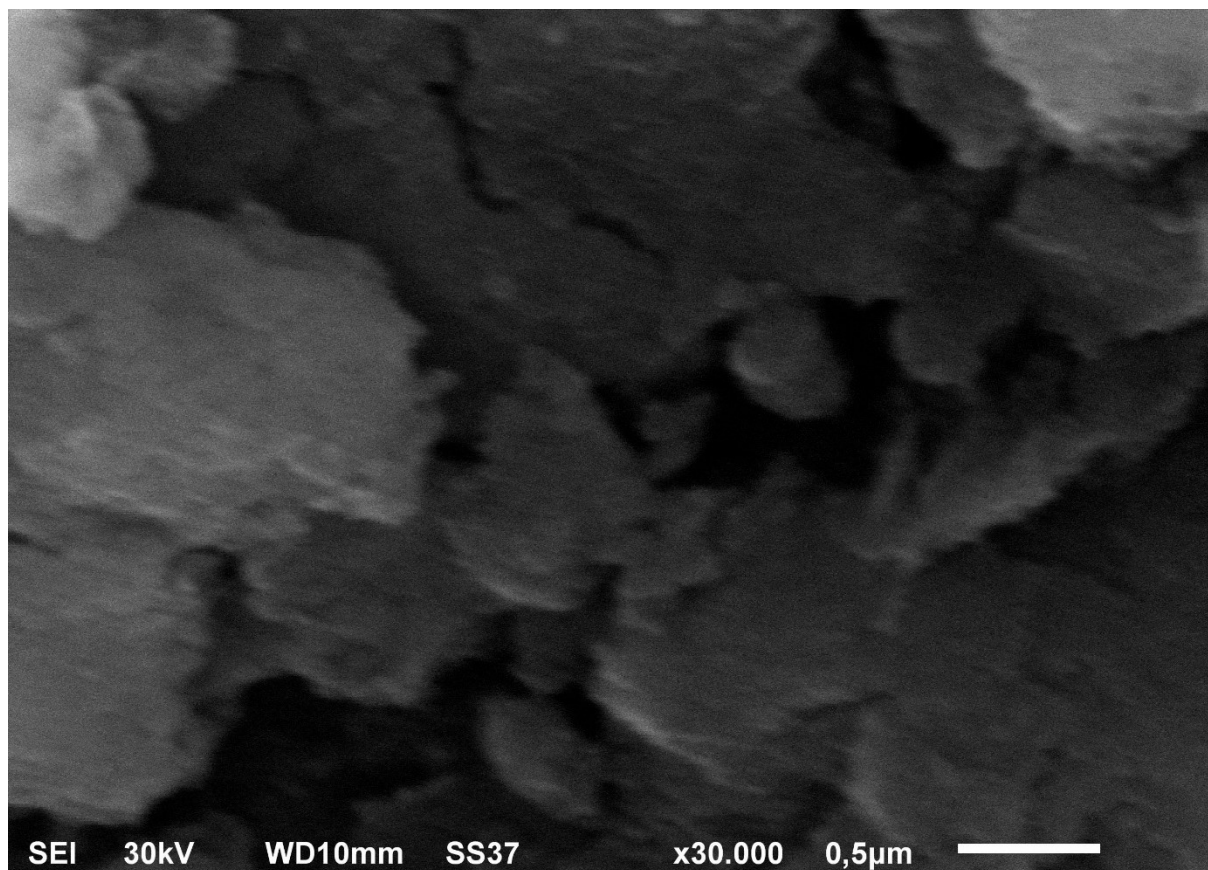
Figura 3. Micrografias das amostras de pseudoboemita com diferentes aumentos a)1000X, b)5000, c) 30000X.



a)



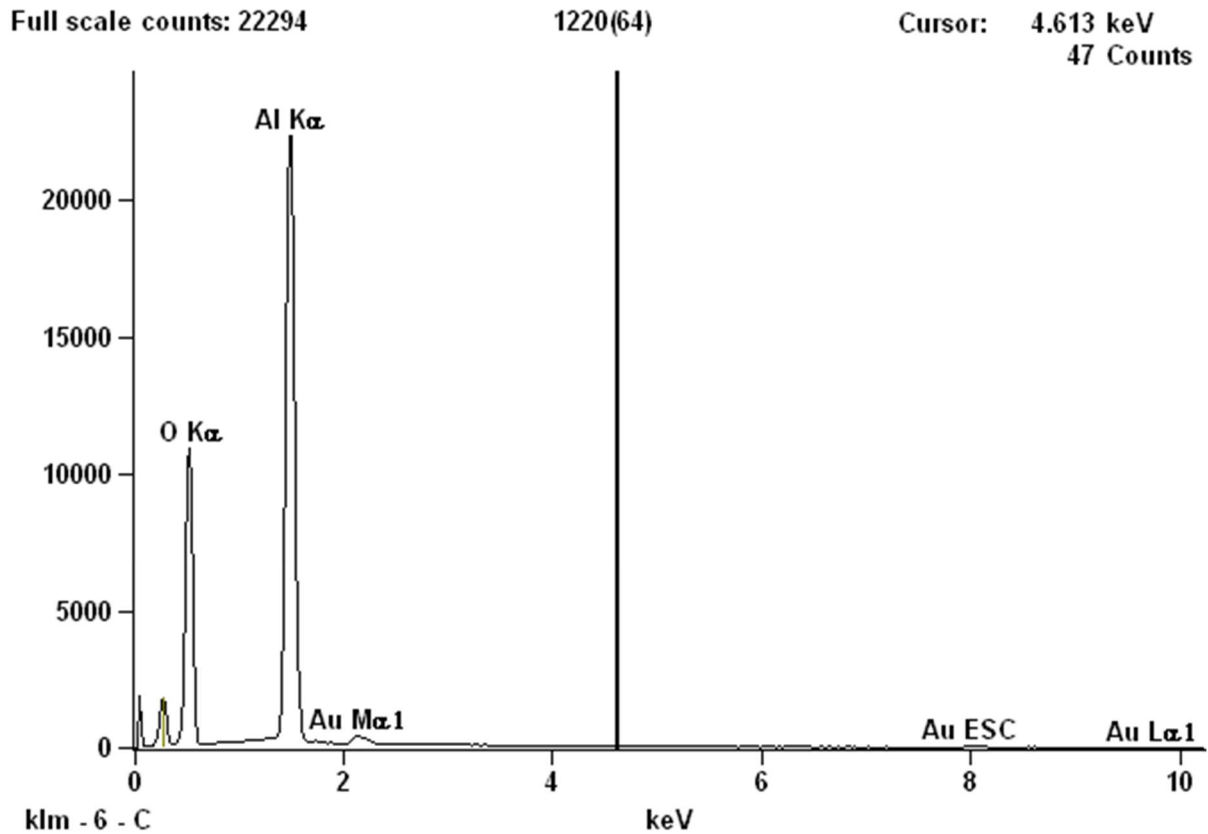
b)



c)

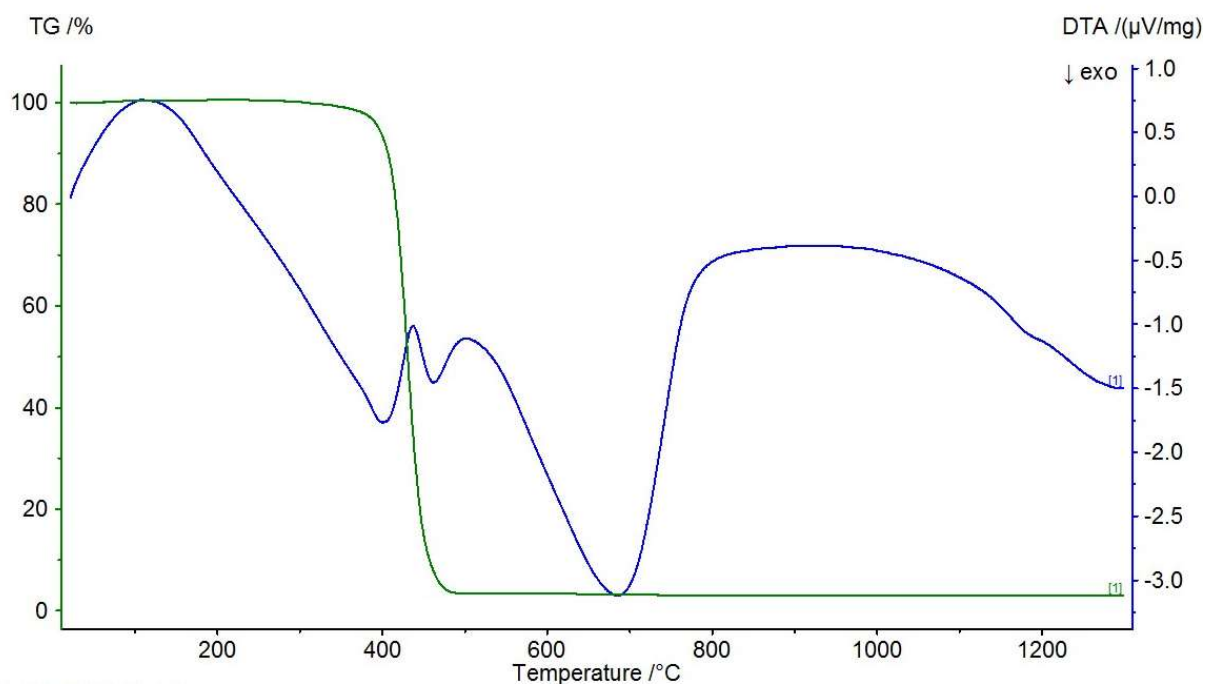
Os resultados de microscopia eletrônica de varredura utilizando o detector EDS, Figura 4, mostram a presença de alumínio, oxigênio e ouro. Considerando que o ouro foi utilizado para o recobrimento da amostra, os resultados são coerentes.

Figura 4. resultado da análise de EDS.

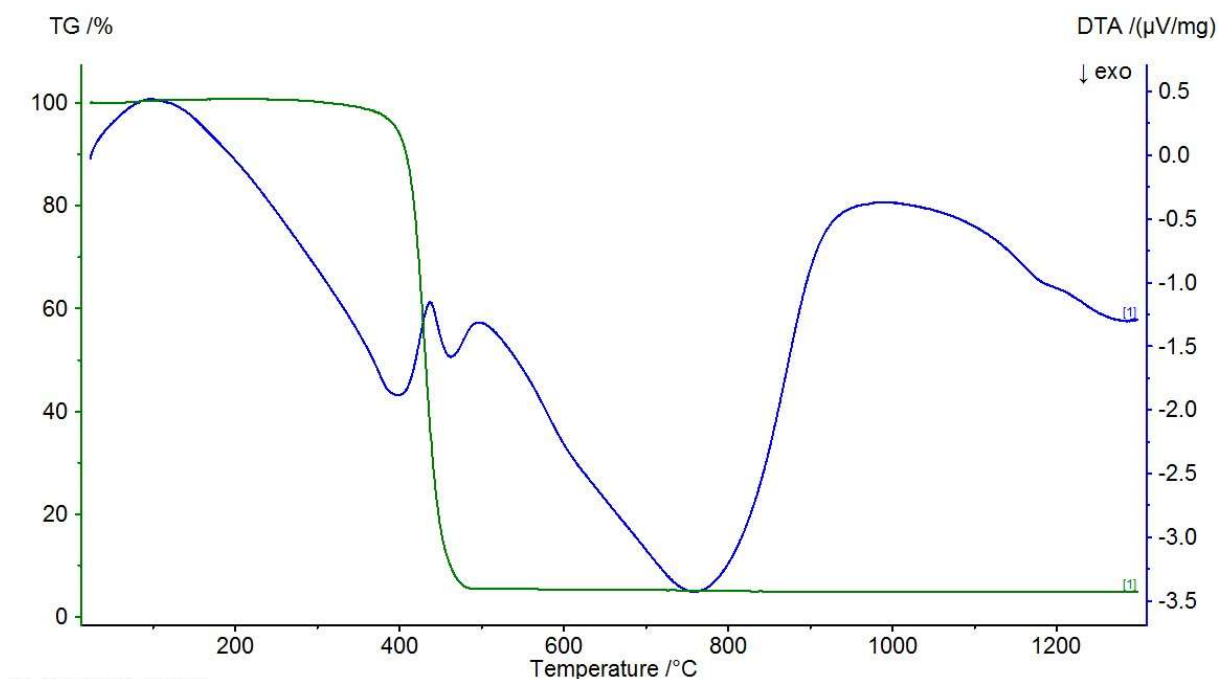


Os resultados da análise térmica diferencial e análise termogravimétrica do polímero puro e do compósito são apresentados na Figura 5. Observa-se uma grande perda de massa acima de 400° C associada a decomposição do polímero. Também é possível observar que o início e o término da temperatura de decomposição do polímero puro são menores que os do compósito.

Figura 5. DTA eTG a) do polímero puro; b) do compósito de pseudoboemita com HIPS.



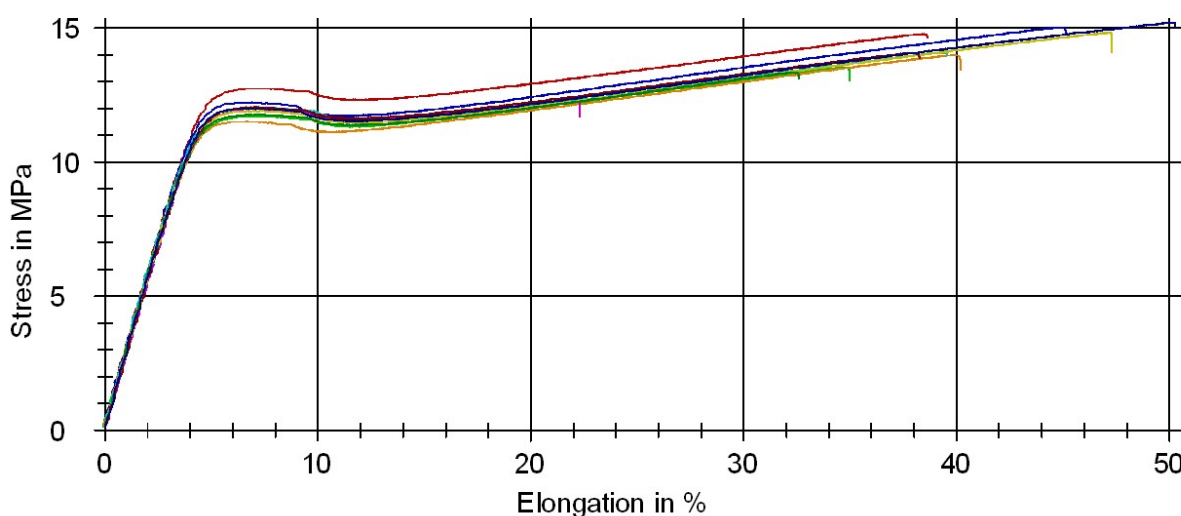
a)



b)

Os resultados dos ensaios de tração, Figura 6, mostram que o compósito apresenta um valor de resistência a tração igual $14,1 \pm 0,9$ MPa para uma deformação de $38,6 \pm 8\%$. Comparando com os dados do polímero puro, fornecido pela UNIGEL, 19,3MPa para uma deformação maior que 50% conclui-se que a adição da pseudoboemita envelhecida ao polímero tornou o mesmo mais frágil.

Figura 5. Resultados dos ensaios de tração do compósito com 2,5% em massa de pseudo-boemita e poliestireno de alto impacto.



A resistência ao impacto é apresentada na tabela 1. Observa-se que a resistência ao impacto do compósito é menor que a do polímero puro, mostrando que a adição de pseudo-boemita ao polímero tornou o compósito mais frágil que o polímero puro. Considerando que a pseudoboemita é um material cerâmico, o resultado é coerente.

Tabela 1. Resistência ao impacto izod.

Amostra	Resistência ao impacto (J/m)	Desvio padrão
HIPS	113,2	2,1
HIPS + PSEUDOBOEMITA	100.2	3,9

5 CONCLUSÕES

Sintetizou-se pseudoboemita de elevada pureza, comprovada pela análise de difração de raios-X. A síntese foi reprodutível, uma vez que os dados obtidos são coerentes com os dados da literatura e com os dados do artigo adotado para a síntese.

O compósito obtido apresentou uma resistência a tração menor que o polímero puro e uma deformação menor que a do polímero puro. Os dados de resistência ao impacto do polímero puro também foram maiores que o do compósito. A adição do material cerâmico ao polímero promoveu a obtenção de um compósito mais frágil que o polímero puro. Também pode-se afirmar que a adição de pseudoboemita promoveu um aumento na temperatura de decomposição do polímero.

Agradecimento

Os autores agradecem à Universidade Presbiteriana Mackenzie, Mack Pesquisa, UNIGEL, CAPES, Cnpq and FAPESP (grant 2010/19157-9 and grant 2017/22396-4) pelo apoio a esta pesquisa.

Referências

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep Prabhakar. The science and engineering of materials. 4th ed. Southbank: Thomson Brooks/Cole, 2003

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.

MUNHOZ JR, A. H.; FIGUEIREDO DE MIRANDA, L.; UEHARA, G. N. Study of pseudoboemite synthesis by sol-gel process (resumo), CIMTEC 2006 11th Internacional Ceramics Congress; 4th Forum on New Materials; World Academy of Ceramics & International Ceramic Federation, Acireale – Sicília – Itália, 2006.

MUNHOZ JR, A. H.; NOVICKIS, R. W.; FALDINI, S.B.; RIBEIRO, R. R.; MAEDA, C. Y.; MIRANDA, L. F. Development of pseudoboehmites for nanosystems to release acyclovir. Advances in Science and Technology, v. 76, p. 184-189, 2010.

ANTONIO H. MUNHOZ JR., MARCOS V. S. MARTINS, VALTER USSUI, KARINA CRUZ, ALEXANDRE R. ZANDONADI, LEILA F. MIRANDA, The influence of ageing in pseudoboehmites synthesis Materials Science Forum Vols. 727-728 (2012) pp 1795-1801

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

LIVAGE, J. et al. Prog.solid. state chem., 18, 259 (1989).

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 Andrades, R. ; ROSSI, M.V. . The Synthesis of Pseudoboehmite Using Factorial Experimental Design. *Defect and Diffusion Forum*, v. 365, p. 226-231, 2015.

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.

PASCHOALINO, Matheus P.; MARCONE, Glauciene P. S.; JARDIM, Wilson F.. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010 .

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

RICHERSON, D.W. Modern Ceramic Engineering, Marcel Dekker, NY, 2005.

REED, J.S. Principles of ceramics processing, 2nd ed 1995.

ROCO, M.C. & BAINBRIDGE, W.S. editores Converging Technologies for Improving Human Performance: Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and Cognitive Science (2003) Kluwer Academic Publishers Norwell, MA, USA

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)