

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E PSEUDOBOEMITA ENVELHECIDA OBTIDA PELO PROCESSO SOL GEL TRATADA COM OCTADECILAMINA

Bruno Müller de Brito (IC) e Leila Figueiredo de Miranda (Orientadora)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento térmico de nanocompósitos de polipropileno contendo diferentes concentrações de nanopartículas de pseudoboemita envelhecida obtidas pelo processo sol-gel. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação no estado fundido e em seguida, as amostras foram moldadas por injeção e submetidas a ensaios de caracterização térmica: temperatura de distorção térmica (HDT), temperatura amolecimento Vicat e índice de fluidez.

PALAVRAS CHAVES: Comportamento térmico, polipropileno e pseudoboemita.

ABSTRACT

In this project was studied the thermal behavior of nanocomposites of polipropylene with differents concentrations of nanoparticles of aged pseudoboehmite obtained by sol-gel process. The nanocomposites were prepared by melt intercalation and right after, the samples were molded by injection and tested for thermal characterization: heat distortion temperature (HDT), Vicat softening temperature and melt index.

KEYWORDS: Thermal behavior, polipropylene and pseudoboehmite.

1. INTRODUÇÃO

O interesse e desenvolvimento da nanotecnologia, nas últimas décadas, levaram a um crescimento na área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais. Os nanocompósitos além de poderem apresentar propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais podem também exibir propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas, representando um grande passo na otimização dos materiais, uma vez que estendem as potencialidades dos seus componentes individuais, combinando-os de forma a obter, produtos com propriedades de engenharia mais avançadas. Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos, onde substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas são dispersas num polímero (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; WANG et al, 2001).

Atualmente, nanocompósitos poliméricos têm atraído grande interesse industrial e científico para obter materiais com melhores propriedades mecânicas, de barreira e de inflamabilidade. Estas melhorias podem ser obtidas quando pequenas concentrações de material de carga inorgânica são adicionadas à matriz polimérica e estas camadas são esfoliadas e bem dispersas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; TJONG, 2006).

Como as nanocargas geralmente são polares, em matrizes apolares como o polipropileno, há a necessidade da utilização de agentes de compatibilização para a produção de nanocompósitos esfoliados, devido à ausência de interações adequadas entre a superfície da nanocarga e a matriz polimérica (ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004; SAUJANYA; RADHAKRISHNAN, 2001).

Nanocargas, como as argilas organicamente modificadas, podem ser eficientemente esfoliadas em polímeros apolares utilizando condições adequadas de processamento (TJONG, 2006; BARBOSA et al, 2005).

Para criar uma boa interação entre o material orgânico e o inorgânico, a superfície da pseudoboemita será previamente tratada com octadecilamina e, posteriormente, incorporada ao PP nas proporções de 0, 2, 4 e 6% em massa, pelo processo de intercalação a partir do estado fundido.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

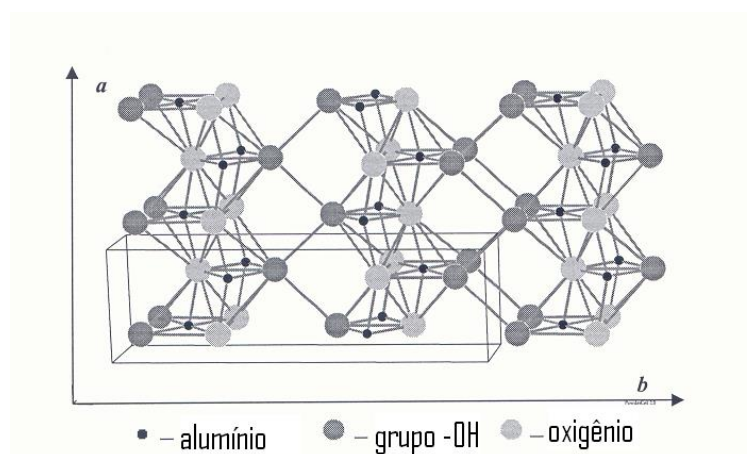
A pseudoboemita é um oxi-hidróxido de alumínio de fórmula $(\text{AlOOH})_n$ que por meio de sua calcinação pode produzir o óxido de alumínio. As aluminas são amplamente usadas na indústria em adsorção e em catálise, onde sua grande área superficial, estrutura de poro e superfície quimicamente estável tem um papel fundamental.

Uma importante aplicação industrial da alumina é na secagem de gases e líquidos, sendo a alumina um dos sólidos que tem maior afinidade pela água (ALMEIDA, et. al., 1999). Ela também tem conhecida aplicação em cromatografia e nos conversores Claus (catálise de Claus), o qual recupera S do H_2S do gás natural ou gases de refinaria, é usada também na desidratação de álcoois e como suporte de catalisadores (ALMEIDA, et al, 1999).

As pseudoboemitas e as aluminas de transição obtidas a partir das pseudoboemitas também podem ser utilizadas em sistemas com atividade biológica, como por exemplo na produção de membranas como suporte para leveduras destinadas a fermentação alcoólica (SOUZA SANTOS et al, 2002; KYIOHARA et al, 2003). As pseudoboemitas utilizadas por KYIOHARA e colaboradores foram obtidas a partir de pó de alumínio metálico e ácido acético.

O processo sol-gel é uma metodologia de preparação de cerâmicas porosas, vítreas e cristalinas partindo-se de precursores moleculares, no qual uma rede de óxidos pode ser obtida por meio de reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo “sol-gel” é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos obtida por métodos de via úmida. Utilizando o processo sol-gel é possível obter pseudoboemita com elevada área superficial, com pureza elevada para ser utilizada em diversas aplicações.

A boemita possui a mesma estrutura da lepidocrocita (γ -FeO-OH). Sua estrutura é constituída de duas camadas de octaedros de oxigênio preenchidas parcialmente com cátions de alumínio, sendo ortorrômbica ($a=0,36936\text{nm}$, $b=1,2214\text{nm}$, $c=0,28679\text{nm}$). A diferença entre boemita e pseudoboemita é que a célula unitária da pseudoboemita é levemente maior que a da boemita. Este fato seria devido à incorporação de água na estrutura cristalina (THEO KLOPPROGGE, 2006). O Esquema 1 apresenta a estrutura da pseudoboemita segundo Moroz et al (MOROZ, 2006).



Esquema 1: Estrutura da pseudoboemita (MOROZ et al, 2006)

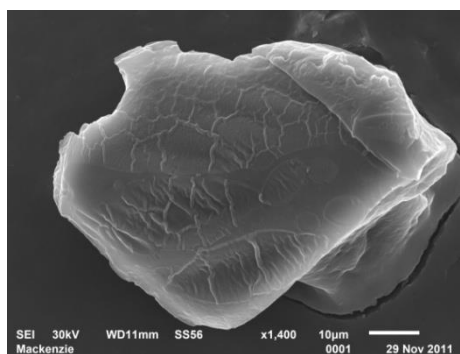
Para determinação da composição da superfície de materiais sólidos a técnica de *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) é muito utilizada. Pela técnica de XPS pode ser feita a

distinção entre boemita e pseudoboemita baseado na razão levemente maior de oxigênio/hidroxila e na maior quantidade de água presente na estrutura da pseudoboemita (THEO KLOPROGGE, 2006).

A obtenção da γ -alumina a partir de pseudoboemita somente é possível por calcinação da pseudoboemita. A difração de raios-X pode ser utilizada para detectar as estruturas presentes com o aumento da temperatura. As seguintes transformações de fase (eq. 1) são observadas com o aumento da temperatura:



Estudos publicados recentemente mostraram que o envelhecimento da pseudoboemita promove a formação de partículas com morfologia na forma de fibras (MUNHOZ JR. et al, 2012). A Micrografia 1 apresenta partículas de pseudoboemita envelhecida.



1: SEM de uma amostra de pseudoboemita envelhecida mostrando a presença de fibras na superfície. Aumento de 18000X (MUNHOZ JR et al, 2012)

A produção de nanocompósitos poliméricos pode ser realizada basicamente de três formas: através de polimerização *in situ*, em solução e através de preparação no estado fundido ou *melt blending*.

A polimerização *in situ* foi a primeira estratégia usada para produzir nanocompósitos de polímero/ argila. É similar ao método de solução, exceto que no lugar do solvente é utilizado um monômero como meio para dispersão do reforço. Portanto, o reforço incha no monômero ocorre a sua esfoliação (KORNMANN; LINDBERG; BERLUND, 2001).

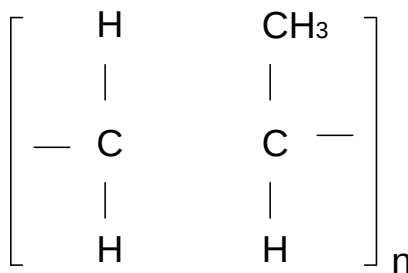
No método de preparação de nanocompósito por solução tanto a nanocarga organofílica quanto o polímero são dissolvidos em um solvente orgânico polar como água, clorofórmio ou tolueno. O aumento da entropia devido à dessorção das moléculas de solvente permite que as cadeias poliméricas se difundam entre as camadas da argila, compensando para sua perda de entropia conformacional. Depois da evaporação do solvente é obtido um nanocompósito intercalado. Este método é adequado para intercalação de polímeros com

pouca ou nenhuma polaridade nas galerias das camadas do reforço e facilita a produção de filmes finos com camadas de reforço orientadas e intercaladas em polímeros (RAY; OKAMOTO, 2003).

O processo de intercalação a partir do estado fundido, também conhecido por *melt blending*, tem sido estudado por diversos autores nas últimas décadas (KORNMANN; LINDBERG; BERLUND, 2001). Este método está se tornando cada vez mais popular, pois os nanocompósitos de termoplásticos resultantes podem ser processados pelos métodos convencionais, tais como, extrusão e moldagem por injeção.

As vantagens de formar nanocompósitos por intercalação no estado fundido são várias. A intercalação no estado fundido é ambientalmente correta devido a não necessidade de uso de solventes orgânicos. Além disso, a intercalação a partir do estado fundido minimiza custos devido a sua compatibilidade com os processos de transformação de termoplásticos utilizados pela indústria.

Uma das matrizes poliméricas mais estudadas e utilizadas para obtenção de polímeros carregados ou reforçados é o polipropileno (PP) porque apresenta boas condições de comercialização devido as suas propriedades e seu baixo custo. Trata-se de uma poliolefina obtida pela polimerização do propileno com grande variedade de massa molar, polidispersão e cristalinidade. O PP apresenta estrutura molecular de acordo com o apresentado no Esquema 2.



Esquema 2: Estrutura molecular do PP

O polipropileno (PP), também denominado polipropeno, é um termoplástico, opaco, de cor branca, com excelentes propriedades elétricas e resistência à fadiga. Apresenta custo relativamente menor quando comparado a outros polímeros, além de alta resistência química e a solventes e resistência ruim à luz ultravioleta (UV) (CALLISTER, 2008; MANO; MENDES, 1991).

O polipropileno, PP, comparado com outros polímeros, é um material com ponto de fusão elevado (aproximadamente 140°C), que devido as suas propriedades, ao baixo custo e

a excelente processabilidade, é utilizado em diversos tipos de aplicações desde a produção de brinquedos até peças para indústria automobilística, entre outras aplicações.

Este trabalho tem como objetivo obter e caracterizar termicamente um nanocompósito a base de PP contendo nanopartículas de pseudoboemita (PSB) envelhecidas, obtidas pelo processo sol-gel, visando aumentar a resistência térmica do PP e torná-lo um material com propriedades antichamas.

Para criar uma boa interação entre o material orgânico e o inorgânico, a superfície da pseudoboemita será previamente tratada com octadecilamina e, posteriormente, incorporada ao PP nas proporções de 0, 2, 4 e 6% em massa, pelo processo de intercalação a partir do estado fundido.

3. MÉTODOS

A pseudoboemita será obtida, segundo Munhoz (2006). Para a sua obtenção serão utilizadas: solução aquosa de nitrato de alumínio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 98% em massa, solução aquosa de hidróxido de amônio $[NH_4(OH)]$, 28% em massa, e solução aquosa de poli(álcool vinílico), 8% em massa. A solução de nitrato de alumínio será inicialmente misturada com a solução de poli(álcool vinílico), e posteriormente, esta mistura será gotejada na solução de hidróxido de amônio, para obter-se a pseudoboemita precipitada. Após a total precipitação e envelhecimento por uma semana, em temperatura controlada abaixo de $12^\circ C$, a solução será filtrada e lavada com água seguido de acetona.



Imagem 1: Solução de nitrato de alumínio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, 98% em massa e solução de álcool polivinílico, 8% em massa, misturadas com a ajuda de um agitador magnético.

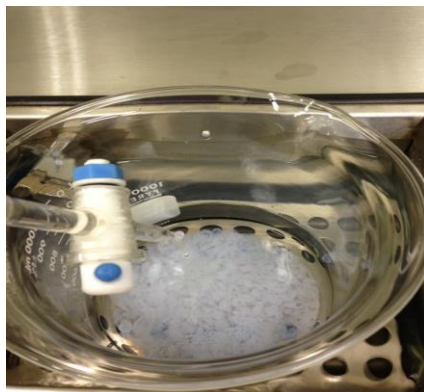


Imagem 2: Solução de nitrato de alumínio com álcool polivinílico sendo gotejada em solução de hidróxido de amônio. Pode-se observar o início da reação.

Após a precipitação total e envelhecimento por 1 semana em temperatura baixa e controlada a 12°C, a solução foi filtrada em funil de Buchner e lavada com água destilada até o pH neutro e posteriormente, com acetona para evitar a formação de aglomerados.



Imagem 3: Lavagem e filtragem da pseudoboemita.

Para o tratamento da pseudoboemita foi preparada uma solução de etanol em água a 50% em massa por aquecimento até 80°C. Posteriormente o pH da solução foi ajustado com ácido clorídrico diluído até o pH igual a 3.

Em seguida, a octadecilamina foi adicionada (1,25% em massa) sendo mantida agitação até sua completa dissolução. Foi adicionada a pseudoboemita e a solução que foi mantida em agitação por 2 horas, com temperatura controlada.



Imagem 4: Pseudoboemita sendo tratada com octadecilamina.

Após o tratamento com a octadecilamina, a pseudoboemita foi misturada com o polipropileno (PP) pela máquina “Calandra”. Nesta máquina, nós aquecemos o polipropileno até o seu estado fundido (em torno de 200° C) e logo em seguida começamos a adicionar a pseudoboemita.

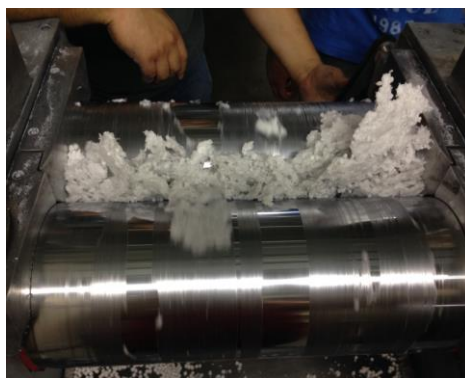


Imagem 5: Polipropileno sendo fundido na Calandra.



Imagem 6: Polipropileno fundido e pronto para ser adicionada a pseudoboemita.

Após a mistura completa e o esfriamento do material, foi utilizado o Moinho de facas para a trituração do material.



Imagem 7: Moinho de facas.

Assim que o material foi completamente triturado e colocado na máquina injetora para o início da preparação dos corpos de prova.



Imagem 8: Injetora Termoplástica Primax 65R Contolmaster 8.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

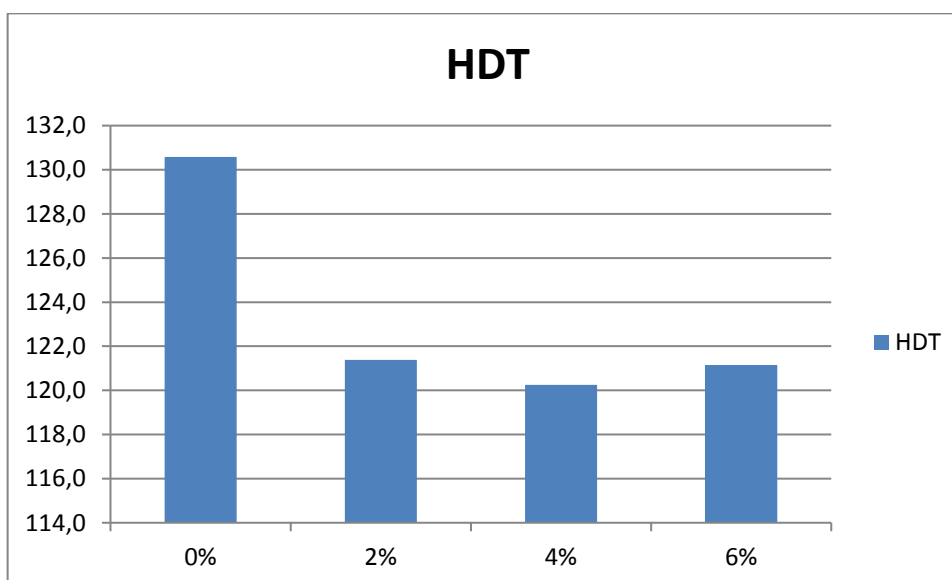
Temperatura de deflexão ao calor – HDT: O equipamento Tinius Olsen HDTUL Modelo HD94/398 - Deflection Temperature and Vicat tester, é uma máquina que realiza o ensaio de flexão e dureza a carga constante e temperatura variante. O equipamento consiste de um banho de óleo silicone termostatzado, que possui um resfriamento interno, através de uma serpentina por onde passa água a temperatura ambiente. Este aparato mede a temperatura necessária para que um corpo de prova obtenha certa deflexão, sob carga constante. O equipamento mede também, em estações diferentes, a dureza de um corpo de prova através de perfuração mediante aumento de temperatura sob carga constante.

A HDT será determinada de acordo com a norma ASTM D 648-96 e, de acordo com a norma, a massa utilizada na estação na qual é realizado o teste HDT é de 315,6g e é obtida a temperatura exata na qual ocorre uma deflexão de 0,250mm no corpo de prova, marcada

por um sensor na base da estação. A temperatura de distorção do calor é aquela na qual se observa um decréscimo pronunciado das propriedades mecânicas de um corpo de prova. Quanto mais alta a temperatura maior a resistência do material.

Os resultados que foram obtidos nesse ensaio estão na tabela e gráfico abaixo:

HDT				
PP+PSB	0%	2%	4%	6%
1	124,2	118,1	126,5	117,7
2	128,8	123,9	118,0	124,8
3	133,6	123,0	117,7	119,7
4	135,7	120,5	118,8	122,4
Média	130,6	121,4	120,3	121,2
Desvio Padrão	5,138336	2,614543	4,192454	3,103224



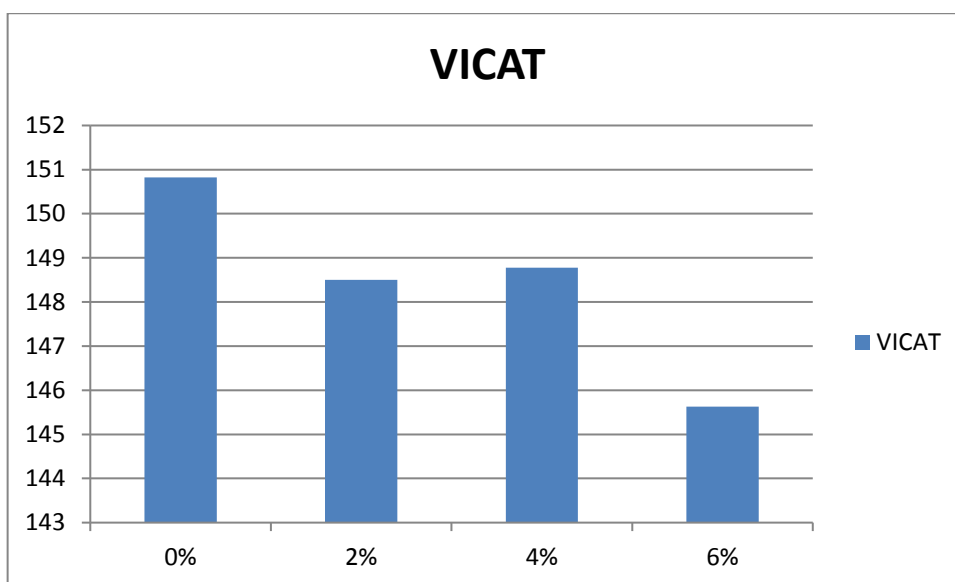
Nota-se que com o aumento da concentração de pseudoboemita no polipropileno, há uma diminuição considerável na temperatura de deflexão ao calor (HDT). Com o polipropileno puro, a temperatura tem uma média de 130° C. Mas logo quando é adicionada uma pequena quantidade de pseudoboemita essa temperatura cai consideravelmente.

Temperatura de amolecimento Vicat: Será determinada pela ASTM D1525. O ponto de amolecimento Vicat é determinado em um aparelho que apresenta um controle sensível da temperatura e contém um penetrador na forma de uma agulha fina, montada de forma a permitir o registro do grau de penetração usando-se um relógio apalpador de precisão (aparelho conforme descrito no item anterior). O objetivo deste teste é determinar a temperatura de amolecimento Vicat, ou seja, a temperatura a qual uma agulha de ponta plana, com 1mm² de seção transversal, penetra em um corpo de prova de material termoplástico,

numa profundidade de 1mm, sob uma carga especificada, quando sujeito a um aumento de temperatura uniforme e selecionada.

Os resultados que foram obtidos nesse ensaio estão na tabela e gráfico abaixo:

VICAT				
PP+PSB	0%	2%	4%	6%
1	151,2	148,9	149,2	148,9
2	151,5	149,2	148,9	146,3
3	149,9	146,1	148,8	148,6
4	150,7	149,8	148,2	138,7
Média	150,825	148,5	148,775	145,625
Desvio Padrão	0,699405	1,643168	0,419325	4,760515



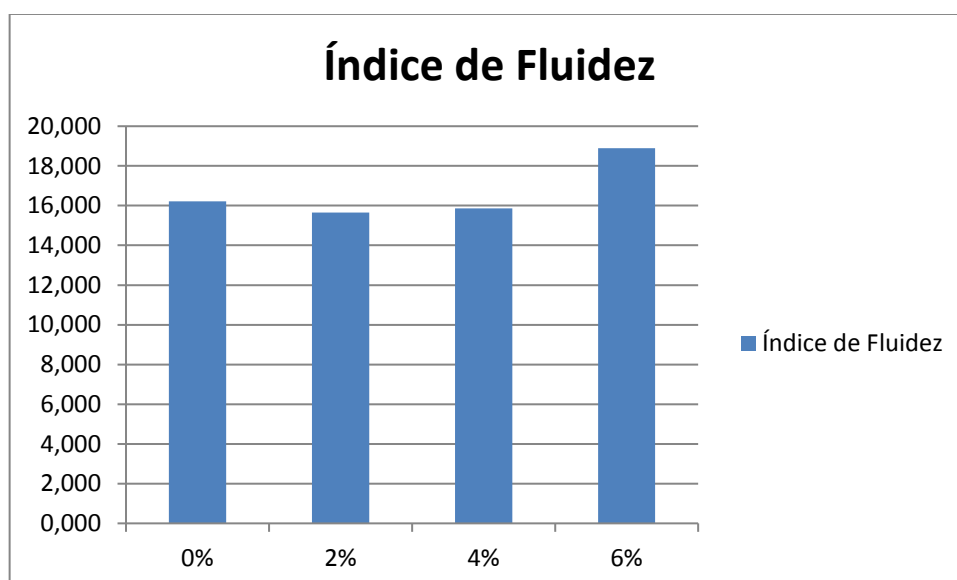
Nota-se que não há uma grande variação na temperatura de amolecimento Vicat quando é aumentada a concentração de pseudoboemita.

Índice de fluidez (MFI): A medição do Índice de Fluidez (MFI) dá informação sobre a facilidade com que flui um polímero fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura.

Os ensaios de índice de fluidez foram realizados de acordo com a norma ASTM D 1238.

Os resultados que foram obtidos nesse ensaio estão na tabela e gráfico abaixo:

ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10 min)				
PP+PSB	0%	2%	4%	6%
1	16,732	15,276	15,748	17,080
2	16,760	14,584	16,420	19,232
3	16,156	16,360	16,052	18,076
4	15,159	15,304	15,500	19,568
5	16,260	16,712	15,584	20,536
MÉDIA	16,213	15,647	15,861	18,898
DESVIO PADRÃO	0,649027	0,870036	0,377088	1,343904



Neste ensaio, nota-se que a facilidade com a qual o polímero fundido flui (índice de fluidez) é aumentada significativamente com o aumento da concentração de pseudoboemita.

5. CONCLUSÃO

Podendo obter uma conclusão dos testes realizados após o término de toda a análise, os resultados apresentados são aparentemente semelhantes.

Iniciando pelo ensaio de temperatura de deflexão ao calor (HDT), os resultados obtidos tiveram uma alteração considerável quando o polipropileno (PP) é misturado com a pseudoboemita, diminuindo a temperatura de deflexão de calor. Então, pode-se concluir, que para esse tipo de esforço realizado no polímero puro e no compósito, a pseudoboemita tem grande influência.

Analisando os resultados obtidos pelo ensaio de temperatura de amolecimento Vicat, não foi possível observar uma grande alteração dos valores encontrados em relação ao polipropileno puro e os compósitos com diferentes concentrações de pseudoboemita. Então pode-se concluir que a pseudoboemita não tem uma influência tão significativa em relação a esse tipo de ensaio.

No ensaio de índice de fluidez, podemos dizer que há diferença nos resultados obtidos. Com a análise dos gráficos apresentados acima é possível perceber que o índice de fluidez aumenta quando há um acréscimo de 6% da concentração da pseudoboemita. Pode-se concluir que a pseudoboemita tem influência direta nesse tipo de ensaio.

6. REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*. v. 28 p. 1-63, 2000.
- BARBOSA, R. ARAÚJO, E. M.; MAIA, L.F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T.J.A.; ITO, E. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 16, n. 3, p. 246-251, 2006.
- CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 7 ed. New York: John Wiley & Sons. 2002.
- ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*. v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- KIYOHARA, P. K.; ALMEIDA LIMA, U.; SOUZA SANTOS, H.; SOUZA SANTOS, P. Comparative study between yeasts immobilized on alumina beads and on membranes prepared by two routes. *Braz. J. Microbiol.* v. 34, n. 2, 2003.
- KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. Synthesis of Epoxy-clay Nanocomposites. Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure. *Polymer*. v. 42, p. 4493-99, 2001.
- MANO, H.; MENDES L.C. *Introdução a polímeros*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, p. 191, 2001.
- 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 pseudoboehmites, *React.Kinet.Catal.Lett*, Vol. 87, No. 2, 367-375, (2006).

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

MUNHOZ JR, A. H.; MARTINS, M. V. S.; USSUI, V.; CRUZ, K.; ZANDONADI, A. R.; MIRANDA, L.F. The influence of ageing in pseudoboehmites synthesis. *Materials Science Forum*. v. 727-728, p. 1795-1801, 2012.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. *Progress in Polymer Sci.* 28, p.1539 (2003).

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Stucture Development and Crystallization Behaviour of PP/Nanoparticulete Composite. *Polymer* . v. **42**, p. 6723 – 6731, 2001.

SOUZA SANTOS, P. et al. *Materials chemistry and physics*, 76(2002)267-273

THEO KLOPROGGE, J.; DUONG, L.V.; WOOD, B.J.; FROST, R.L. XPS study of the major minerals in bauxite Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite, *Journal of colloid and interface Science*, v. 296, p.572-576, 2006.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*. v. **53**, p. 73 - 197, 2006.

WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleate polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*. V. **42**, p. 9819-9826, 2001.

CONTATO: bruno.mbrito94@gmail.com e leila.miranda@mackenzie.br