

SÍNTESE DE HÍBRIDOS BASE CELULOSE/ÓXIDO DE FERRO HIDRATADO: ESTUDO DE PROPORÇÃO

SÁ, K. E. T.¹; SANTOS, E. P.²; DA SILVA, M. L. C. P.¹

¹UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EEL/USP

² INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, INPE

esterzinha.psantos@gmail.com.br

Resumo

Este trabalho tem como objetivo sintetizar híbridos pela combinação entre a celulose da folha da bananeira (Celfb) e o óxido de ferro hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Os híbridos foram obtidos por meio da precipitação do óxido de ferro hidratado sobre a superfície da celulose, em diferentes relações mássicas de celulose/ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O comportamento térmico dos materiais foi avaliado por termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG), assim como a determinação da melhor proporção entre os precursores. De acordo com os resultados, a proporção 93Celfb/7 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresenta a melhor taxa de incorporação de óxido metálico hidratado à celulose. Este material poderá ser aplicado como aditivo em matriz polimérica para a obtenção de compósitos com propriedades térmicas diferenciadas.

Palavras-chave: celulose, óxido de ferro hidratado, híbridos, termogravimetria.

Abstract

This work has as objective to synthesize hybrids by the combination of the cellulose of the banana leaves (Celfb) and hydrous iron oxide ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). The hybrids were obtained by precipitation of the hydrous iron oxide on the surface of the cellulose, in different mass ratios cellulose/ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. The thermal behavior of the materials was evaluated by thermogravimetric analysis and its derivative (TGA/DTG) even as the determination of the best ratio of the precursors. According to the results, the proportion 93Celfb/7 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ presents the best rate hydrous metallic oxide incorporation to the cellulose. This material will be applied as additive in polymeric matrix to obtain composites with thermal and mechanical properties differentiated.

Keywords: cellulose, hydrous iron oxide, hybrids, thermogravimetric analysis.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação da sociedade sobre impacto ambiental, sustentabilidade, fontes renováveis de energia, reciclagem e biodegradabilidade, assumiram papéis importantes como funções não estruturais no desenvolvimento de um material. Os híbridos orgânico-inorgânicos destacam-se pela combinação de propriedades de seus precursores, com a obtenção de um novo componente com características multifuncionais, devido a um forte sinergismo entre os materiais de partida (CUNHA et al., 2010). Os óxidos de ferro apresentam propriedades magnéticas, elétricas e morfológicas diferenciadas, os quais têm atraído grande interesse científico e tecnológico, principalmente nos campos de adsorção e catálise (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Considerando-se a alta disponibilidade das fibras lignocelulósicas, o baixo custo, a baixa densidade e por ser atóxica, sua combinação com componentes inorgânicos torna-se cada vez mais atrativa no desenvolvimento destes materiais híbridos.

2. OBJETIVO

Sintetizar os materiais híbridos, avaliar o comportamento térmico e definir a melhor relação entre os componentes por termogravimetria.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Isolamento da celulose das folhas de bananeira, Celfb

A celulose foi isolada, a partir das folhas de bananeira (*Musa sapientum*), empregando-se uma mistura de ácidos acético/nítrico (solução CH₃COOH 80% v/v e HNO₃ 65% m/m). A celulose, devidamente seca, foi classificada em MESH 20.

Síntese do óxido de ferro hidratado, Fe₂O₃.nH₂O

O Fe₂O₃.nH₂O foi sintetizado via precipitação convencional (PC). O sal do respectivo metal foi solubilizado em água deionizada e precipitado com solução básica até pH= 9. O precipitado foi filtrado, lavado e seco em estufa a 50 °C até peso constante.

Síntese dos híbridos, (100-x)Celfb/xFe₂O₃.nH₂O

Os híbridos foram sintetizados via PC, analogamente ao Fe₂O₃.nH₂O, porém com a adição da celulose previamente intumescida em água. Este procedimento foi repetido com variações mássicas de x = 3, 4, 5, 6, 7 e 10.

Termogravimetria e sua derivada, TGA/DTG

O comportamento térmico dos materiais foi avaliado por TGA, em uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min, no intervalo da temperatura ambiente até 900°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das curvas TGA/DTG dos materiais sintetizados estão descritos na Tabela 1. As curvas TGA/DTG da folha bruta e da celulose (Figura 1) apresentam quatro eventos de perda de massa: o primeiro refere-se à desidratação, o segundo à decomposição da hemicelulose, o terceiro à decomposição da celulose e o quarto denota a degradação da lignina (YANG et al., 2007; DA SILVA et al., 2015). Comparando-se os eventos de maior porcentagem de perda de massa observa-se uma diferença na temperatura da curva DTG (334°C para a folha e 352°C para a celulose), evidenciando um aumento na estabilidade térmica da fração celulósica e confirmando que o tratamento químico empregado apresentou-se eficaz no isolamento.

O Fe₂O₃.nH₂O exibe em sua curva TGA/DTG (Figura 2) três eventos térmicos, sendo todos denominados como etapas de desidratação. No primeiro evento, ocorre a eliminação das moléculas

de água mais fracamente ligadas à matriz e, no segundo e terceiro eventos, a condensação dos grupos hidroxila (TAGLIAFERRO et al., 2005; RODRIGUES, DA SILVA, 2009). A partir dos dados apresentados na Tabela 1, foi possível calcular o grau de hidratação (n) para o óxido e, conseqüentemente, obter sua fórmula estequiométrica ($Fe_2O_3 \cdot 1,6H_2O$).

As curvas TGA/DTG dos híbridos (Figura 2) apresentam quatro eventos térmicos: o primeiro exibe as desidratações da celulose e do $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, o segundo denota a decomposição da hemicelulose, da celulose e a segunda desidratação do óxido, o terceiro e o quarto eventos referem-se à completa desidratação do óxido e à degradação da lignina, respectivamente.

Tabela 1 – Dados das curvas TGA/DTG para os materiais sintetizados em atmosfera de nitrogênio.

MATERIAL	Intervalos Curva TGA (°C)	Perda de massa Curva TGA (%)	Temperatura Curva DTG (°C)	Resíduo Experimental (RE) (%)	Resíduo Teórico (RT) (%)
Folha de bananeira bruta (Fbb)	25-166	7,83	78		
	166-439	46,52	334	11,88	-
	439-527	19,49	507		
	527-900	14,28	-		
Celulose (Celfb)	25-179	4,93	66		
	179-315	8,38	-		
	315-464 464-900	69,99 12,89	352 565	3,81	-
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	25-135	7,15	70		
	135-283	6,16	300	84,64	-
	283-900	2,05	-		
Híbrido 97/3	25-170	2,97	72		
	170-378	70,36	337	12,08	6,81
	378-900	14,59	-		
Híbrido 96/4	25-170	3,44	64		
	170-370	67,82	336	12,52	7,81
	370-900	16,22	-		
Híbrido 95/5	25-174	3,20	67		
	174-383	75,85	339	12,79	8,81
	383-900	8,16	-		
Híbrido 94/6	25-157	3,45	64		
	157-374	70,05	335	11,89	9,81
	374-900	14,61	-		
Híbrido 93/7	25-174	3,95	67		
	174-400	81,99	329	11,34	10,81
	400-900	2,72	-		
Híbrido 90/10	25-174	2,98	67		
	174-374	79,28	330	12,44	13,81
	374-900	5,30	-		

Figura 1 – Curvas TGA para a folha de bananeira bruta (Fbb) e celulose (Celfb)

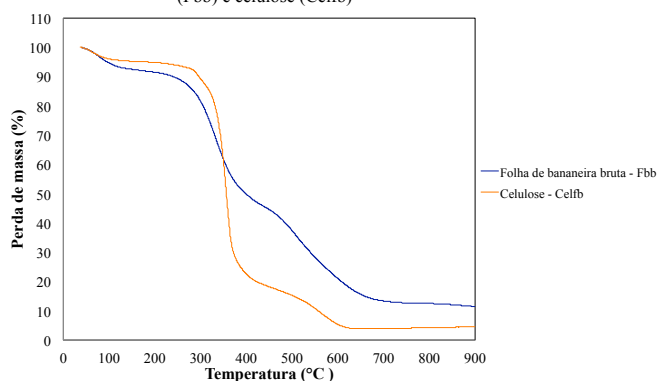
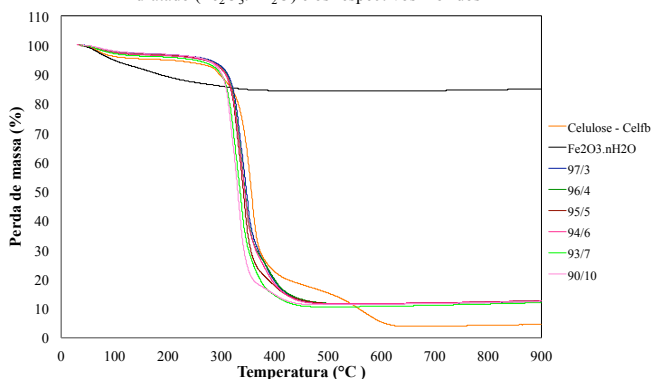


Figura 2 – Curvas TGA para a celulose (Celfb), óxido de ferro hidratado ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) e os respectivos híbridos



Para a definição da melhor relação entre celulose e óxido de ferro hidratado foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura da curva DTG, porcentagem de perda de massa no segundo evento dos híbridos e porcentagem de resíduo experimental (%RE). Segundo os dados da Tabela 1, o híbrido que apresentou a maior perda de massa no segundo evento foi a proporção 93Celfb/7 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (81,99%) com uma temperatura da DTG de 329°C. Considerando-se que

neste evento ocorrem as etapas de decomposição de hemicelulose e celulose, assim como a desidratação do óxido, um aumento na porcentagem de perda de massa indica que há óxido incorporado à fração celulósica. Das diferentes relações mássicas avaliadas, a proporção 93Celfb/7Fe₂O₃.nH₂O apresentou os valores de resíduo muito próximos, pois a porcentagem de resíduo experimental (%RE) representa a quantidade de material inorgânico presente no híbrido. Ou seja, praticamente toda a quantidade estequiométrica calculada para o óxido foi incorporada à celulose, resultando em um material quimicamente modificado. As demais proporções, apesar do incremento de temperatura, exibiram os resíduos experimentais distantes dos resíduos teóricos, exceto pela proporção 90Celfb/10Fe₂O₃.nH₂O, porém esta apresentou características similares à proporção 93Celfb/7Fe₂O₃.nH₂O. Desta forma, optou-se pela menor proporção 93Celfb/7Fe₂O₃.nH₂O, justificada pela biodegradabilidade da celulose.

5. CONCLUSÃO

A proporção 93Celfb/7Fe₂O₃.nH₂O foi definida, por termogravimetria, como a melhor relação entre celulose e óxido de ferro hidratado por apresentar uma alta taxa de incorporação de óxido.

6. AGRADECIMENTOS

A Capes pelo financiamento.

7. REFERÊNCIAS

- CUNHA, A. G. et al. Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic-inorganic hybrid materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, Issue 4, p.1048-1056, May 2010.
- DA SILVA, D. R. et al. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 121, Issue 1, p. 309-318, July 2015.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, Issue 1, p. 123-130, Nov 2013.
- RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, Issue 5, p. 1206-1211, May 2009.
- TAGLIAFERRO, G. V.; DA SILVA, M. L. C. P.; DA SILVA, G. L. J. P. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (V) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 28, Issue 2, p. 250-254, Mar-Apr 2005.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignina pyrolysis. **Fuel**, v. 86, Issues 12-13, p. 1781-1788, August 2007.