

**ESTABELECIMENTO DA PROPORÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO HIDRATADO EM
MATERIAL CELULÓSICO PARA SÍNTESE DE HÍBRIDOS**

SANTOS, E. P.¹; NONO, M. C. A.¹; DA SILVA, M. L. C. P.²
¹INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, INPE
²UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EEL/USP
mlcaetano@dequi.eel.usp.br

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos visando a produção de aditivos, provenientes da combinação entre a celulose da folha da bananeira (Celfb) e o óxido de alumínio hidratado ($Al_2O_3.nH_2O$). A celulose foi isolada, via tratamento ácido, para eliminação de sua fração amorfa. Os híbridos foram preparados, em diferentes proporções mássicas de celulose/óxido metálico hidratado, mediante a precipitação do óxido de alumínio hidratado sobre a superfície da celulose previamente intumescida. O estabelecimento da quantidade de óxido de alumínio hidratado incorporado à matriz celulósica foi determinada por termogravimetria. Os resultados indicaram a proporção 94Celfb/6 $Al_2O_3.nH_2O$ como a melhor relação entre a celulose e o óxido metálico hidratado. O material obtido será aplicado como aditivo em matriz de poliuretano, para a obtenção de compósitos com propriedades térmicas e mecânicas diferenciadas.

Palavras-chave: celulose, óxido de alumínio hidratado, proporção mássica, termogravimetria.

Abstract

This work aimed as objective the development of organic-inorganic hybrid aimed at producing additives, from the combination of cellulose of the banana leaves (Celfb) and hydrous aluminum oxide ($Al_2O_3.nH_2O$). The cellulose was isolated, via acid treatment, to eliminate its amorphous fraction. The hybrids were prepared in different mass ratios of cellulose/hydrous metallic oxide, by precipitation of hydrous aluminum oxide on the surface of cellulose previously swollen. The establishment of the amount of hydrous aluminum oxide incorporated into the cellulosic matrix was determined by thermogravimetric analysis. The results indicate the proportion 94Celfb/6 $Al_2O_3.nH_2O$ as the best ratio between cellulose and hydrous metallic oxide. The material will be applied as additive in polyurethane matrix to obtain composites with thermal and mechanical properties differentiated.

Keywords: cellulose, hydrous aluminum oxide, weight ratio, thermogravimetric analysis.

1. INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, o interesse científico e tecnológico no desenvolvimento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos tornou-se mais significativo devido à versatilidade de aplicações em diversos setores industriais (KANGO et al., 2013). Os híbridos aliam a estabilidade térmica e química de componentes inorgânicos (minérios, óxidos metálicos hidratados, sais e etc.) com a processabilidade e flexibilidade de matrizes orgânicas (polímeros termoplásticos, termorrígidos, frações celulósicas etc.) (JOSÉ; PRADO, 2005; KANGO et al., 2013). A combinação entre a celulose proveniente de resíduos agroindustriais e óxidos metálicos hidratados tem se mostrado promissora na obtenção de compósitos poliméricos e membranas. Estes híbridos apresentam-se

como fortes candidatos, pois exibem um efeito sinérgico devido à forte interação entre seus precursores, gerando um novo material com propriedades intrínsecas (CUNHA et al., 2010).

2. OBJETIVO

Desenvolver aditivos híbridos, provenientes da combinação entre a celulose da folha da bananeira (Celfb) e o óxido de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), avaliar o comportamento dos materiais e estabelecer a melhor relação entre os precursores utilizando a termogravimetria.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Isolamento da celulose das folhas de bananeira, Celfb

A celulose foi extraída das folhas da bananeira (*Musa sapientum*), utilizando-se uma mistura de ácidos acético/nítrico. O material foi seco a 50°C e classificado em MESH 20.

Síntese do óxido de alumínio hidratado, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

O $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi sintetizado via precipitação convencional (PC). O metal foi dissolvido em ácido concentrado e precipitado com solução básica até pH=9. O óxido foi seco em estufa a 50 °C.

Síntese dos híbridos, $(100-x)\text{Celfb}/x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Os híbridos foram sintetizados conforme descrito para o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, com celulose a intumescida em água. Repetiu-se o procedimento com variações mássicas de $x = 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15$ e 20.

Estabelecimento da relação celulose/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por termogravimetria, TGA

Todos os materiais foram caracterizados por TGA, em uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 20°C/min, no intervalo da temperatura ambiente até 900°C.

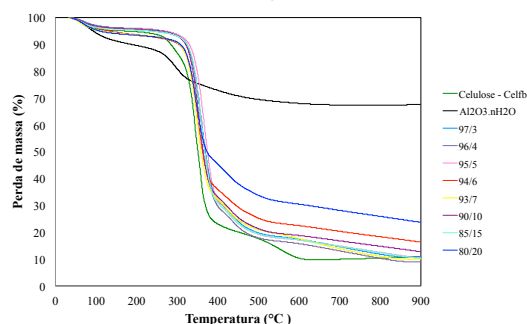
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva TGA/DTG da celulose (Figura 1) apresentaram quatro eventos térmicos: o primeiro exhibe a desidratação da celulose, o segundo a combustão da hemicelulose, o terceiro a combustão da celulose e o quarto a degradação da lignina remanescente (MUSTATA et al., 2015). A curva TGA/DTG do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, por sua vez, exhibe três eventos térmicos, os quais podem ser identificados como etapas de desidratação. O primeiro referente à perda de moléculas de água fracamente ligadas e o segundo e terceiro eventos, à perda de moléculas de água fortemente ligada (TAGLIAFERRO et al., 2005), devido à formação de estruturas metaestáveis presentes no óxido (BHATTACHARYA et al., 2004). As curvas TGA/DTG dos híbridos apresentam quatro eventos térmicos: o primeiro exhibe as desidratações da celulose e do $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o segundo a combustão da hemicelulose, da celulose e a segunda desidratação do óxido e o terceiro e quarto eventos a degradação da lignina e a desidratação final do óxido, respectivamente.

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

MATERIAL	Intervalos Curva TGA (°C)	Perda de massa Curva TGA (%)	Temperatura Curva DTG (°C)	Resíduo Experimental (RE) (%)	Resíduo Teórico (RT) (%)
Celulose (Celfb)	25-162	4,77	63	11,26	-
	162-294	8,13	294		
	294-460	67,09	346		
	460-900	8,75	551		
Al ₂ O ₃ .nH ₂ O	25-196	10,06	78	67,75	-
	196-359	14,84	295		
	359-900	7,35	-		
Híbrido 97/3	25-173	4,20	69	10,94	14,26
	173-413	65,94	360		
	413-560	11,57	433		
Híbrido 96/4	25-182	3,84	65	9,02	15,26
	182-418	68,97	361		
	418-556	10,60	435		
Híbrido 95/5	25-182	4,10	65	10,66	16,26
	182-423	68,48	367		
	423-586	9,92	561		
Híbrido 94/6	25-200	6,47	69	16,60	17,26
	200-414	59,07	350		
	414-577	11,37	420		
Híbrido 93/7	25-191	6,27	60	10,21	18,26
	191-405	62,11	349		
	405-536	11,62	423		
Híbrido 90/10	25-182	4,18	64	13,02	21,26
	182-404	63,14	353		
	404-596	13,67	425		
Híbrido 85/15	25-182	4,55	64	10,75	26,26
	182-409	65,54	360		
	409-569	11,85	430		
Híbrido 80/20	25-187	6,33	67	24,01	31,26
	187-396	47,60	346		
	396-542	14,16	419		
	542-900	7,90	-		

Figura 1 – Perfis das curvas TGA para a celulose (Celfb), óxido de alumínio hidratado (Al₂O₃.nH₂O) e os respectivos híbridos.



Na Tabela 1, os dados da curva DTG dos híbridos mostram uma diferença de temperatura, em relação aos seus precursores, confirmando a síntese de um novo material devido a incorporação do Al₂O₃.nH₂O à celulose. Maschio et al. (2012) e Pereira et al. (2014) indicam que, quanto maior a diferença de temperatura do híbrido, em comparação com os materiais puros, maior a interação entre o inorgânico e a fração celulósica. A definição da melhor proporção Celfb/Al₂O₃.nH₂O foi feita avaliando-se a diferença de temperatura e as porcentagens de resíduos experimental (%RE) e teórico (%RT). A %RE indica a quantidade de material obtida ao final da TGA e %RT a soma dos resíduos experimentais dos precursores (Celfb e Al₂O₃.nH₂O). O híbrido 95Celfb/5Al₂O₃.nH₂O apresentou a maior diferença de temperatura ($\Delta T = 21^\circ\text{C}$), entretanto sua %RE (10,66) está distante da %RT (16,26 %), desqualificando sua escolha. Apesar do híbrido 94Cel/6Al₂O₃.nH₂O exibir uma mínima alteração na temperatura ($\Delta T = 4^\circ\text{C}$), os valores de resíduo estão muito próximos, %RE (16,60 %) e %RT (17,26 %). Ou seja, praticamente toda a quantidade estequiométrica calculada para o óxido foi incorporada à matriz celulósica, sendo esta selecionada como a melhor proporção. A partir da proporção 93Celfb/7Al₂O₃.nH₂O, observou-se separação de fases entre os precursores, visível macroscopicamente, também justificável pelas grandes diferenças entre as %RE e %RT.

5. CONCLUSÃO

Os resultados indicam a obtenção de materiais termicamente estáveis pela incorporação do óxido metálico hidratado à estrutura da celulose. A termogravimetria mostra-se viável para a definição da proporção, além de fornecer informações essenciais sobre o comportamento térmico dos aditivos.

6. AGRADECIMENTOS

A Capes pelo financiamento.

7. REFERÊNCIAS

BHATTACHARYA, I. N. et al. Thermal decomposition of precipitated fine aluminium trihydroxide. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 33, Issue 4, p. 211-219, August 2004.

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.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, Issue 2, p. 281-288, March-April 2005.

KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, Issue 8, p. 1232-1261, August 2013.

MASCHIO, L. J.; PEREIRA, P. H. F.; DA SILVA, M. L. C. P. Preparation and characterization of cellulose/hydrous niobium oxide hybrid. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, Issue 3, p. 992-996, July 2012.

MUSTATA, F. St. C. et al. Physical and thermal characterization of some cellulose fabrics as reinforced materials for composite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, Issue 3, p. 1703-1714, June 2015.

PEREIRA, P. H. F. et al. Sugarcane bagasse cellulose fibres and their hydrous niobium phosphate composites: synthesis and characterization by XPS, XRD and SEM. **Cellulose**, v. 21, Issue 1, p. 641-652, February 2014.

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.