

PREPARAÇÃO DE HÍBRIDOS DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO HIDRATADO E ESTUDO DE PROPORÇÃO UTILIZANDO A TERMOGRAVIMETRIA

SANTOS, J. P.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

Os híbridos orgânico-inorgânicos são materiais versáteis devido à combinação de propriedades de seus precursores, os quais promovem um sinergismo entre os componentes, gerando um material multifuncional de características intrínsecas. O objetivo deste trabalho, portanto, foi o desenvolvimento de híbridos provenientes da celulose extraída da folha da bananeira e o óxido de magnésio hidratado ($MgO.nH_2O$). Estes híbridos foram sintetizados a partir da precipitação do óxido de magnésio hidratado sobre a superfície da celulose em diferentes proporções mássicas de celulose/ $MgO.nH_2O$. Os materiais foram caracterizados por termogravimetria e sua derivada (TGA/DTG) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) para avaliação do comportamento térmico, assim como para a determinação da melhor proporção entre os precursores. Segundo os resultados, a proporção 97Celfb/3NaO. $MgO.nH_2O$ apresenta a melhor taxa de incorporação de óxido metálico hidratado à celulose. Este material poderá se aplicado como aditivo em matriz polimérica para a obtenção de compósitos com propriedades térmicas diferenciadas.

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

Abstract

The organic-inorganic hybrids are versatile materials due to the combination of the properties of their precursors, which promote a synergy between the components, creating a multifunctional material with intrinsic characteristics. This study, therefore, is the development of hybrid from the extracted cellulose of the banana leaves and hydrous magnesium oxide ($MgO.nH_2O$). These hybrids were synthesized from the precipitation of hydrous magnesium oxide onto the surface of the cellulose in different mass ratios of cellulose/ $MgO.nH_2O$. The materials were characterized by thermogravimetric analysis and its derivative (TGA/DTG) and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS) for the evaluation of the thermal behavior, as well as to determine the best ratio of the precursors. According to the results, the proportion 97Celfb/3NaO. $MgO.nH_2O$ presents the best hydrous metallic oxide incorporation rate to cellulose. This material may be applied as an additive in polymeric matrix to obtain composites with different thermal properties.

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

1. INTRODUÇÃO

A procura por novos materiais tem se tornado cada vez mais interessante, no que se refere à utilização de fibras naturais (lignocelulósicas) como, por exemplo, reforço em matrizes poliméricas. A elevada disponibilidade destas fibras juntamente com a necessidade do emprego de fontes renováveis favorecem a produção de materiais com alto valor agregado (SILVA et al. 2009). A combinação entre componentes orgânicos e inorgânicos demonstra-se bastante satisfatória como reforço em compósitos poliméricos, na qual a adição de óxidos metálicos hidratados constitui a fase

inorgânica. Os óxidos metálicos hidratados são utilizados em formulações de compósitos poliméricos como, por exemplo, retardantes de chamas devido à decomposição endotérmica com a liberação de vapores de água, os quais diluem os gases combustíveis presentes na chama e favorecem tal efeito (HULL et al., 2011). Dos óxidos metálicos hidratados utilizados como retardantes de chamas, pode-se citar o hidróxido de magnésio, $Mg(OH)_2$, sendo este o segundo aditivo mais utilizado, perdendo apenas para o hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$.

2. OBJETIVO

Sintetizar os híbridos orgânico-inorgânicos, estudar o comportamento térmico e estabelecer a melhor proporção entre os componentes por termogravimetria.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Isolamento da celulose das folhas de bananeira, Celfb

A celulose, oriunda das folhas de bananeira (*Musa sapientum*), foi isolada via tratamento ácido (mistura de ácidos acético/nítrico: solução CH_3COOH 80% v/v e HNO_3 65% m/m). O material isolado, devidamente seco, foi classificado MESH 20.

Síntese do óxido de magnésio hidratado, $MgO.nH_2O$

O $MgO.nH_2O$ foi obtido via precipitação convencional (PC). O sal do respectivo metal foi dissolvido em água deionizada e precipitado com solução básica até $pH=10$. O óxido foi filtrado, lavado e seco em estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante.

Síntese dos híbridos, $(100-x)Celfb/xMgO.nH_2O$

Os híbridos foram sintetizados via PC, de maneira similar ao $MgO.nH_2O$, porém com a adição da celulose intumescida ao meio reacional. Este procedimento foi repetido com variações mássicas de $x = 3, 4, 5, 6, 7$ e 10 .

Termogravimetria e sua derivada, TGA/DTG

Todos os materiais foram caracterizados por TGA, em uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL/min e taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C/min}$, no intervalo da temperatura ambiente até $900\text{ }^\circ\text{C}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pela termogravimetria estão expostos na Tabela 1. As curvas TGA/DTG para ambas, folha bruta e celulose (Figura 1), exibem quatro eventos térmicos. O primeiro representa a desidratação, o segundo a decomposição da hemicelulose, o terceiro a decomposição da celulose e o quarto refere-se à degradação da lignina (YANG et al., 2007; DA SILVA et al., 2015). Observa-se que nos eventos de maior perda de massa para ambas há uma diferença na temperatura ($334\text{ }^\circ\text{C}$ para

a folha e 352°C para a celulose), comprovando um aumento na estabilidade térmica do material extraído e evidenciando que o tratamento químico escolhido mostrou-se eficaz neste isolamento. A curva TGA/DTG para o MgO.nH₂O (Figura 2) apresenta dois eventos de perda de massa, os quais são designados como etapas de desidratação. O primeiro evento denota a eliminação das moléculas de água mais fracamente ligadas à matriz e o segundo retrata a condensação dos grupos hidroxila (TAGLIAFERRO et al., 2005; RODRIGUES, DA SILVA, 2009). Mediante os dados coletados pela termogravimetria (Tabela 1), o grau de hidratação (n) para o óxido foi calculado e a seguinte fórmula estequiométrica foi obtida: MgO.0,99H₂O.

Para as curvas TGA/DTG dos híbridos (Figura 2) são identificados três eventos térmicos. O primeiro evento expõe a etapa de desidratação da celulose e do MgO.nH₂O; o segundo retrata as decomposições da hemicelulose e da celulose, juntamente com a segunda desidratação do MgO.nH₂O e o terceiro evento refere-se à degradação da lignina remanescente na celulose.

Tabela 1 – Valores experimentais obtidos 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		-
	439-527	19,49	507	11,88	
	527-900	14,28	-		
Celulose (Celfb)	25-179	4,93	66		
	179-315	8,38	-	3,81	-
	315-464	69,99	352		
	464-900	12,89	565		
MgO.nH ₂ O	25-250	1,46			
	250-900	29,22	406	69,32	-
Híbrido 97/3	25-178	4,16	59		
	178-426	73,51	363	11,26	6,81
Híbrido 96/4	25-187	5,36	60		
	187-422	75,91	358	8,09	7,81
Híbrido 95/5	25-184	5,48	59		
	178-417	72,68	359	9,91	8,81
Híbrido 94/6	25-183	4,36	67		
	183-417	75,64	360	7,76	9,81
Híbrido 93/7	25-183	3,12	71		
	183-426	74,63	365	10,38	10,81
Híbrido 90/10	25-191	6,32	58		
	191-435	69,92	360	13,45	13,81
	435-900	10,31	485		

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

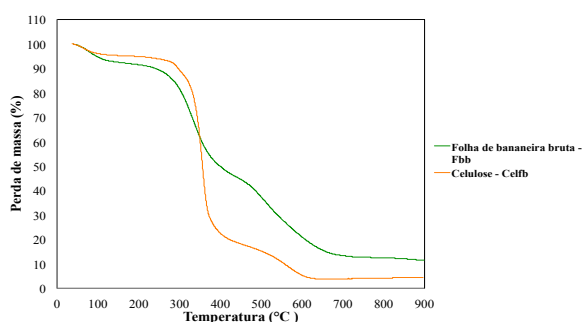
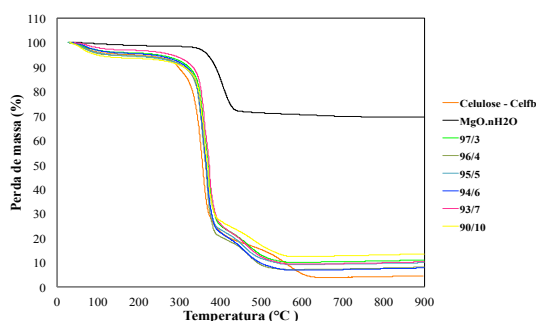


Figura 2 – Perfis das curvas TGA para a celulose (Celfb), óxido de magnésio hidratado (MgO.nH₂O) e os



De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, observa-se que os híbridos com os melhores

resultados foram as proporções 97Celfb/3MgO.nH₂O e 93Celfb/7MgO.nH₂O, pois exibiram comportamentos similares no segundo evento de perda de massa. Entretanto, avaliando-se as porcentagens de resíduo experimental e teórico, nota-se uma diferença na proporção 97/3. Lembrando-se que o agente precipitante para o MgO.nH₂O foi o hidróxido de sódio (NaOH), este valor de resíduo poderia estar associado ao metal sódio também incorporado à celulose. Com isso, foi realizada uma análise de EDS, a qual confirmou a presença de ambos os metais Na (1,03 %) e Mg (1,63 %). Desta forma, optou-se pela proporção 97/3 como a melhor relação entre a celulose e a mistura de óxidos metálicos hidratados (97Celfb/3NaO.MgO.nH₂O).

5. CONCLUSÃO

A proporção 97Celfb/3NaO.MgO.nH₂O foi definida, por TGA/DTG e EDS, como a melhor relação entre celulose e os óxidos de sódio e magnésio hidratados por apresentar uma boa estabilidade térmica (em relação à celulose) e boa taxa de incorporação de óxido.

6. AGRADECIMENTOS

A Capes pelo financiamento.

7. REFERÊNCIAS

- 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.
- HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L. Fire retardant action of mineral fillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, Issue 8, p. 1462-1469, August 2011.
- 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.
- SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, April 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.