

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPOSTOS DE HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO E DE ALUMÍNIO

Mariana Borges Polla<sup>1</sup>, Karina Martinello<sup>1</sup>, Juliana Pavei Pizzolo<sup>1</sup>, Juliani Conti Martins<sup>1</sup>, Lucas Dominguni<sup>2</sup>, Márcio Antônio Fiori<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química. Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC.  
marianaborgespolla@hotmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Criciúma, SC

<sup>3</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais. Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC.

**Resumo:** O atual desenvolvimento em nanotecnologia visa manipular materiais e estrutura em escala nanométrica, a fim de obter novas propriedades não observadas em tamanho micro ou macroscópico. As nanopartículas têm uma área de superfície elevada. Quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, como a interação química específica entre as cargas de reforço e o polímero. A fim de melhorar as propriedades térmicas em materiais poliméricos, vem-se utilizando aditivos retardantes de chama à base de nanocompostos. O hidróxido de alumínio e o hidróxido de magnésio são exemplos de retardantes. O  $Al(OH)_3$ , além de agir como retardante de chama, também é supressor de fumaça. Possui baixo custo e baixa toxicidade, devido a não liberação de gases tóxicos ou substâncias corrosivas durante a queima. O  $Mg(OH)_2$  é o segundo aditivo mais utilizado, porém é mais caro que o  $Al(OH)_3$ . Por outro lado, sua temperatura de decomposição é mais elevada, o que o torna mais adequado para uso em aplicações de termoplásticos. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo obter nanocompostos de  $Al(OH)_3$  e  $Mg(OH)_2$ , com finalidade de uso como aditivo retardante de chama. A preparação dos hidróxidos foi feita por precipitação. Para tal, adicionou-se uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de magnésio  $Mg(NO_3)_2$  ou nitrato de alumínio  $Al(NO_3)_3$  sobre uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH, na proporção de 1:2 e 1:3, em volume, respectivamente. Para evitar a aglomeração do precipitado, foram utilizados agentes antioalescentes. Os géis formados foram lavados, secos em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os sólidos obtidos foram masserados em um moinho tipo periquito. Os hidróxidos foram caracterizados por DRX e por ensaio granulométrico. Os resultados mostraram a obtenção de hidróxido de magnésio e de alumínio, na forma de nanocompostos. Com isso, torna-se possível a inserção desses materiais em matriz polimérica, com vistas à produção de compósitos retardantes de chama.

**Palavras-Chave:** Nanocompostos. Hidróxidos. Síntese e caracterização.

### 1 INTRODUÇÃO

Devido aos recentes avanços tecnológicos, novos conceitos estão sendo introduzidos ao nosso vocabulário, e um deles é a palavra nano. Um nanômetro, 1 nm, corresponde a bilionésima parte do metro. Em termos de comparação a cadeia do DNA, ácido desoxirribonucléico mede cerca 10 nanômetros enquanto a espessura de uma folha de papel comum mede cerca de 27000 nanômetros (MEDEIROS, 2007).

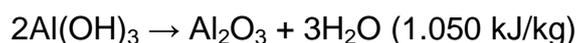
O atual desenvolvimento em nanotecnologia visa manipular materiais e estrutura em escala nanométrica, a fim de obter novas propriedades não observadas em tamanho micro ou macroscópico (FERREIRA, RANGEL; 2009).

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada. Quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, como a interação

química específica entre as cargas de reforço e o polímero (ESTEVES, TIMMONS, TRINDADE; 2004). A fim de melhorar as propriedades térmicas em materiais poliméricos, vem-se utilizando aditivos retardantes de chama a base de nanocompostos inorgânicos (LAOUTID *et al.*, 2009; YANG; LIANG; TANG, 2009).

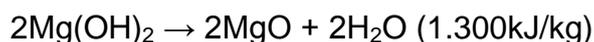
O hidróxido de alumínio,  $\text{Al(OH)}_3$ , e o hidróxido de magnésio,  $\text{Mg(OH)}_2$ , são exemplos de retardantes. De acordo com a European Flame Retardants Association (EFRA), o consumo total de retardantes de chama em 2006 foi de 465 mil toneladas, dos quais 54% são oriundos de hidróxidos metálicos (VAN DER VEEN; BOER, 2012).

O  $\text{Al(OH)}_3$ , além de agir como retardante de chama, também é supressor de fumaça. Possui baixo custo e baixa toxicidade, devido a não liberação de gases tóxicos ou substâncias corrosivas durante a queima (CANAUD; VISCONTE; NUNES; 2001; WANG; LIU; WANG, 2010). A decomposição endotérmica do  $\text{Al(OH)}_3$  ocorre entre 250 e 320 °C e conduz a liberação de água e formação de alumina (DAIMATSU *et al.*, 2007).



São efeitos retardadores de combustão dessa reação: absorção de 1050 kJ/kg de energia, o que resfria o material; o óxido produzido pela reação forma uma proteção inibidora de  $\text{O}_2$ ; e o vapor de água liberado dilui os gases combustíveis (LAOUTID *et al.*, 2009).

O  $\text{Mg(OH)}_2$  é o segundo aditivo mais utilizado, porém é mais caro que o  $\text{Al(OH)}_3$ . Por outro lado, sua temperatura de decomposição é mais elevada, o que o torna mais adequado para uso em aplicações de termoplásticos (BRAS; WILKIE; BOURBIGOT, 2003), principalmente no que diz respeito polímeros moldados por injeção. Sua decomposição ocorre a temperaturas em torno de 300 °C e sua eficácia como retardante de chama pode ocorrer até 400 °C (GUI, 2007).



Porém, resultados positivos só são alcançados com concentrações acima de 50% em massa de aditivos. Espera-se que em escalas nanométricas, esses hidróxidos apresentem performances interessantes com níveis de concentração menores (QIU *et al.*, 2003; PANDEY *et al.*, 2005; DAIMATSU *et al.*, 2007; SONG, *et al.*, 2010).

Trabalhos mostram que é possível obter esses compostos em escalas nanométricas por precipitação a partir do cloreto metálico com hidróxidos alcalinos ou amônia na presença de surfactantes (LV; QIU; QU, 2004; CUI; GUO; CHEN, 2007; WANG; HE; WILKIE, 2010), bem como mostram que esses produtos encontram-se disponíveis no para comercialização (CHENG *et al.*, 2012). Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo obter nanocompostos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_3$ , com finalidade de uso como aditivo retardante de chama a partir dos seus respectivos nitratos metálicos.

## 2 METODOLOGIA

### *Materiais*

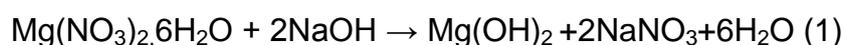
A descrição dos reagentes utilizados na obtenção dos nanocompósitos de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_3$  está apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1:** Reagentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos

Reagente	Forma	Pureza (%)	Fornecedor
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Micropérolas	98,0	Vetec Química fina
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Micropérolas	98,0	Vetec Química fina
NaOH	Micropérolas	99,0	Vetec Química fina
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Pó	99,5	Labsynth Prod. para lab.

### *Síntese dos nanocompostos*

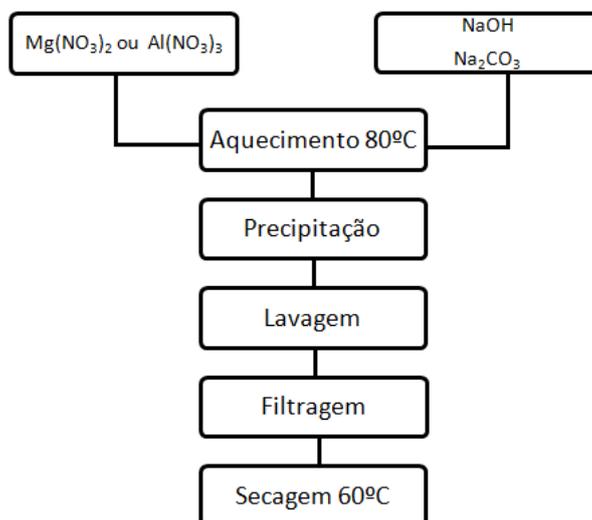
A preparação dos hidróxidos foi realizada pelo método de coprecipitação. Para tal, adicionou-se uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de magnésio [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] ou nitrato de alumínio [ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] sobre uma solução  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de hidróxido de sódio (NaOH) em agitação e à temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , na proporção de 1:2 e 1:3, em volume, respectivamente, conforme reações (1) e (2).



Para evitar a aglomeração do precipitado, utilizou-se como agente antioalescente o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Os géis formados foram lavados com

água deionizada e secos em estufa a 60 °C. A figura 1 representa todas as etapas para obtenção dos hidróxidos de magnésio ou alumínio. Os sólidos obtidos foram masserados em um moinho tipo periquito (Servitech CT-242).

**Fig. 1:** Etapas da síntese.



#### *Difração de raios-X*

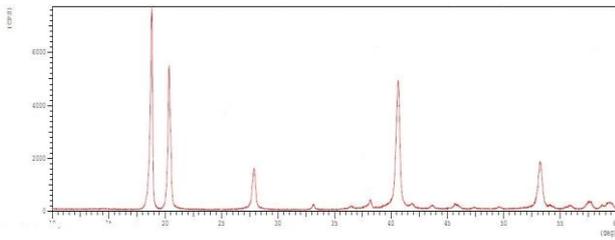
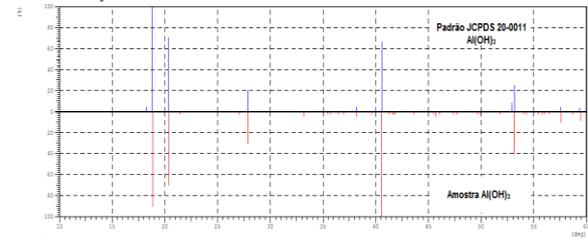
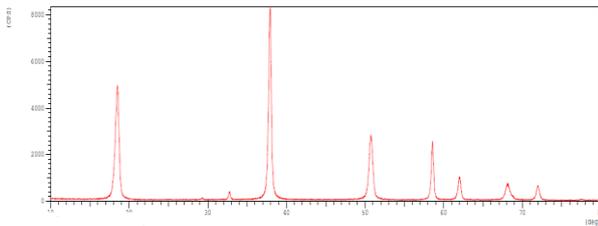
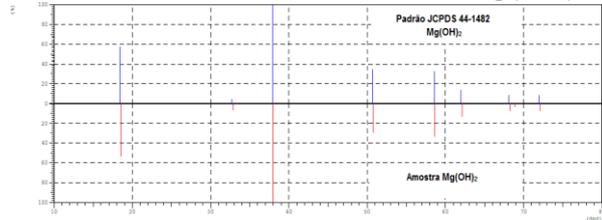
Os compósitos obtidos foram caracterizados por difratometria de raio-X (Shimadzu XRD-6000), na faixa de (2θ) 10 a 80°.

#### *Análise de distribuição granulométrica*

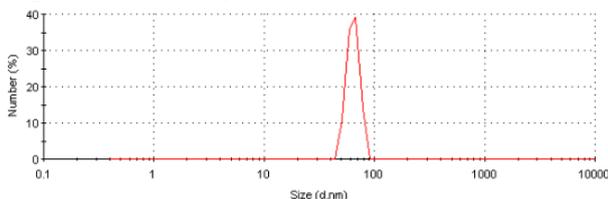
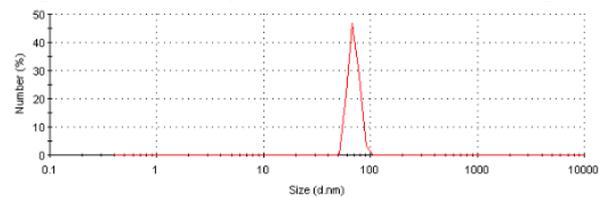
A fim de verificar a obtenção dos nanocompósitos realizou análise de granulômetro à laser Zetasizer (Malvern Instruments, ZN 1600).

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os hidróxidos sintetizados foram caracterizados por DRX. As Figuras 2 e 4 representam o difratograma de raio-X do Al(OH)<sub>3</sub> e Mg(OH)<sub>2</sub> sintetizados, respectivamente. Comparando-se os picos desses difratogramas com os padrões JCPDS, conclui-se que o composto obtido foi realmente os hidróxidos esperados, conforme Figuras 3 e 5, respectivamente.

**Figura 2:** DRX Amostra de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sintetizado.**Figura 3:** Comparativo entre o padrão JCPDS 20-0011 e Amostra de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .**Figura 4:** DRX Amostra de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sintetizado.**Figura 5:** Comparativo entre o padrão JCPDS 44-1482 e Amostra de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Quanto a um segundo objetivo do trabalho que é a produção em escala nanométrica a partir de seus respectivos nitratos, o ensaio de distribuição granulométrica nos mostra que as partículas obtidas encontram-se abaixo de da escala de 100 nm, conforme Figuras 6 e 7, para os hidróxidos de alumínio e magnésio, respectivamente.

**Fig. 6:** Distribuição Granulométrica  $\text{Al}(\text{OH})_3$ **Fig. 7:** Distribuição Granulométrica  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 

Assim, o processo de obtenção de nanopartículas de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  pode ser feita via coprecipitação, a partir dos seus respectivos nitratos.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados demonstram a obtenção de nanopartículas de hidróxido de magnésio e de alumínio a partir de seus respectivos nitratos. Novos ensaios como microscopia eletrônica de varredura poderão informar dados como forma geométrica dos grãos. Com isso, tem-se um indicativo de possível inserção desses materiais em matriz

polimérica, com vistas à produção de compósitos retardantes de chama com propriedades melhoradas quando comparadas aquelas obtidas por materiais com granulométrica maior.

## AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Iniciação Científica do Estado de Santa Catarina (PIC 170), ao Fundo de Apoio à Manutenção e ao Desenvolvimento da Educação Superior do Estado de Santa Catarina (FUMDES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

BRAS, M. L.; WILKIE, C. A.; BOURBIGOT, S. Fire retardancy of polymers-new applications of mineral fillers. **Advancing the Chemical Sciences**, p. 20- 21 , 2003.

CANAUD, C.; VISCONTE, L. L.Y.; NUNES, R. C. R. Propriedades mecânicas e de inflamabilidade de composições de borracha EPDM carregadas com negro de fumo e hidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 11, p.35-40, 2001.

CHENG, K-C. *et al.* Thermal properties and flammability of polylactide nanocomposites with aluminum trihydrate and organoclay. **Carbohydrate Polymers**, 87, 1119– 1123, 2012.

CUI, W.; GUO, F.; CHEN, J. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene. **Fire Safety Journal** ,42, 232–239, 2007.

DAIMATSU, K. *et al.* Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. **Polymer Degradation and Stability**, 92, 1433-1438, 2007.

ESTEVES, A. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, Vol. 27, p. 798-806, Novembro de 2004.

FERREIRA, H. S., RANGEL, M. d. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, Vol. 32 , p. 1860-1870 ,7 de Novembro de 2009.

GUI, H. *et al.* Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites. **Composites Science and Technology**, 67, 974-980, 2007.

LAOUTID, F. *et al.* New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering Reports**, 63, 100–125, 2009.

LV, J.; QIU, L.; QU, B. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method. **Journal of Crystal Growth**, 267, 676–684, 2004.

MEDEIROS, A. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel protéico**. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-ce, 2007. 84 f.

PANDEY, J. K. *et al.* An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, 88 234-250, 2005.

QIU, L.; *et al.* Preparation and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA. **Composite Structures**, 62, 391–395, 2003.

SONG, G.; *et al.* Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide. **Energy**, 35, 2179–2183, 2010.

VAN DER VEEN, I.; BOER, J. de. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, 88, 1119–1153, 2012.

WANG, L.; HE, X.; WILKIE, C. A. The Utility of Nanocomposites in Fire Retardancy. **Materials**, 3, 4580-4606, 2010.

WANG, Z-Yu.; LIU, Y.; WANG, Q. Flame retardant polyoxymethylene with aluminium hydroxide/melamine/novolac resin synergistic system. **Polymer Degradation and Stability**, 95, 945-954, 2010.

YANG, Y.; LIANG, J. Z.; TANG, C. Y. Studies on melt flow properties during capillary extrusion of PP/Al(OH)<sub>3</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> flame retardant composites. **Polymer Testing**, 28, 907–911, 2009.