SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS EM COPOLÍMEROS ESTIRENO-DIVINILBENZENO PARA APLICAÇÃO EM TRANSFORMADORES

SILVA, Manoel Lucas (Bolsista); **RABELO**, Denilson (Orientador)

Palavras-chave: estireno-divinilbenzeno, transformadores e magnético

1. INTRODUÇÃO (justificativa e objetivos)

A síntese de nanomateriais em matrizes porosas (*templates*) tem demonstrado ser bastante efetiva, visto que a pré-organização da estrutura porosa regula a nucleação, crescimento, morfologia e orientação de nanocristais. Nanopartículas de magnetita foram sintetizados nos poros do copolímero estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB). Essa resina de troca iônica tem sido utilizada na síntese de nanopartículas de outros tipos de óxidos de ferro. Os nanocompósitos preparados com copolímeros estireno-divinilbenzeno não sulfonados apresentam menores proporções de íons metálicos, isso implica dizer que o material teve ser submetido a muitos ciclos oxidativos para se obter um magnetismo razoável. Devido a hidrofobicidade da matriz polimérica, esse nanocompósito pode ser um material interessante para se dispersar em óleo de transformador. Entretanto, a aplicação dos compósitos magnéticos em transformadores fica limitada devido à alta higroscopicidade e a baixa estabilidade térmica da matriz polimérica que pode produzir microexplosões no óleo devido à geração de vapores. O objetivo desse trabalho é Desenvolver processos de carbonização dos nanocompósitos sem afetar suas propriedades magnéticas e testar se os compósitos carbonizados apresentam características úteis para aplicação em transformadores, baixa condutividade elétrica, propriedades magnéticas e baixo teor de água.

2. METODOLOGIA

O copolímero estireno-divinilbenzeno foi sintetizado pela técnica de polimerização em suspensão, com dispersão prévia em alta velocidade para a produção de partículas com dimensões próximas de 10 µm. O agente de suspensão utilizado foi o PVA, poli(álcool-vinílico) e o iniciador peróxido de benzoíla. A mistura fase aquosa/fase orgânica foi colocada em um balão de três bocas e submetido a um banho de gelo e agitação para formar as gotas monoméricas. Logo após, a mistura foi aquecida a 70º C sob refluxo e agitação por 24 horas para haver uma melhor polimerização. As pérolas do copolímeros foram purificadas para eliminar eventuais resíduos impregnados nas pérolas durante a reação. O copolímero foi banhado em uma solução metálica de ferro e cobalto (1 molL-1) e oxidada em um outro banho contendo KOH e KNO3 a 90º C por 5 minutos. O tratamento térmico dos materiais foram realizados sob duas condições. A primeira em atmosfera inerte e a segunda em atmosfera oxidante. Todos materiais foram caracterizados por análise química, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise química obtida, percebe-se que quanto maior o número de ciclos, maior é a quantidade de íons adsorvidos pelo copolímero Sty-DVB. Isso já era de se esperar haja visto que, quando o copolímero é mergulhado na solução dos íons metálicos seguidas vezes, mais ele tende ao seu nível máximo de adsorção desses íons. A quantidade de íons adsorvida pelo copolímero apresentou-se maior quando este foi submetido à carbonização em atmosfera oxidante, devido a grande perda de massa desenvolvida pelo copolímero e

isso fez com que a concentração do óxido metálico aumentasse. Em atmosfera inerte obteve-se uma menor quantidade de íons adsorvidos, pois sua massa permaneceu praticamente inalterada. A razão entre os íons ferro com os íons cobalto foi de aproximadamente 2, isso nos mostra que o tipo de óxido formado é ferrita de cobalto (CoFe2O4) em sua matriz polimérica.

A figura 1 mostras que o compósito C4 tem baixa cristalinidade com pico largo a 20o característico de amostras amorfas. A difração de raios-X para essas amostras, na região característica das ferritas spinelio, indicam que em todas elas os picos de difração de raios-X (220), (311) e (400). Estes picos mostram uma excelente aproximação, em relação a posição dos picos e intensidade relativa, com os dados da tabela da ASTM, indicando que o óxido formado nesse compósito é uma ferrita de cobalto. Legenda - C = ciclo, O = atmosfera oxidante, N atmosfera inerte, 150 e 300º = temperatura e h = horas. As mudanças na cristalinidade dependeram principalmente da presença de oxigênio, embora a temperatura e o tempo de tratamento foram variáveis importantes. A melhoria da cristalinidade pode ser atribuída à eliminação de água de hidróxidos amorfos, porém ela pode ser relacionada a reações químicas com o oxigênio, visto que, nenhuma alteração do difratograma foi observada para amostras tratadas em atmosfera de nitrogênio.

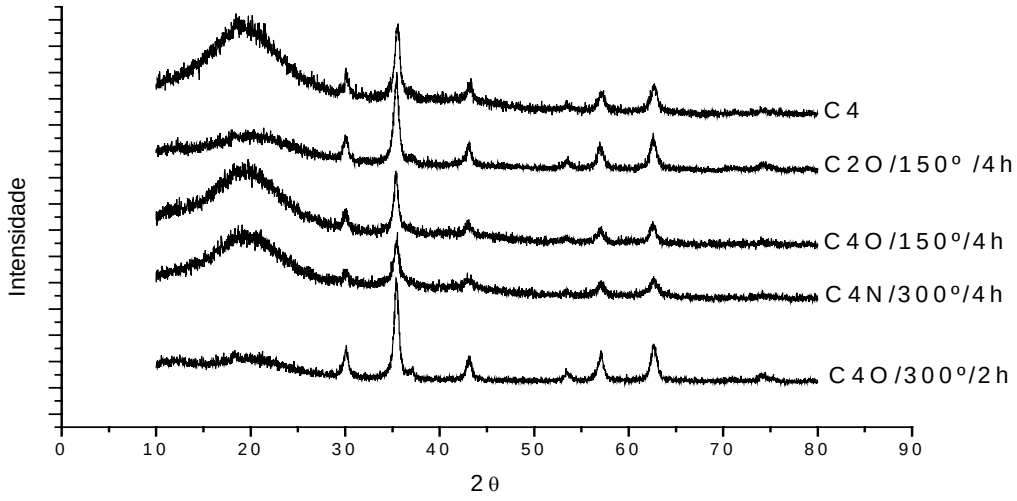
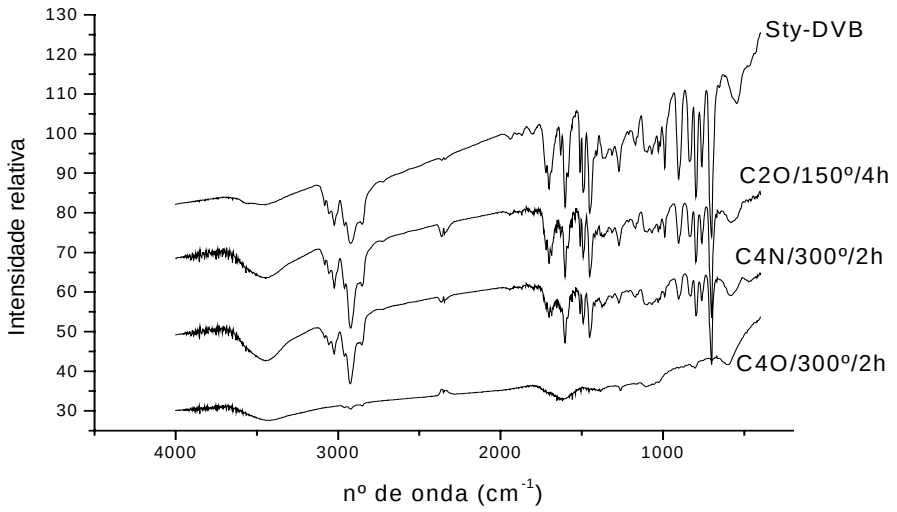


Figura 1 difratograma de raio-X do copolímero Sty-DVB

Os espectros de infravermelho na Figura 2 mostram que a estrutura química do copolímero não se modificou a 150 oC independente do tempo e da atmosfera utilizada no tratamento térmico.



Como esperado, os espectros das amostras tratadas a 300 ºC em atmosfera oxidante mostram

que a estrutura química do copolímero foi modificada. As principais reações são de desidrogenação, ciclização e aromatização da cadeia polimérica que são indicadas pelo desaparecimento das bandas a 2920 e 3020 cm-1 atribuídas a C-H de carbonos alifáticos e aromáticos, respectivamente. Os espectros de Mössbauer na temperatura ambiente são típicos de partículas superparamagnéticas para o compósito C4 e seu produto tratado em atmosfera de nitrogênio a 300 oC por 4 horas. Os campos magnéticos internos dessa amostra, confirmam que nenhuma reação química ocorreu com as nanopartículas em atmosfera inerte, ao contrario das nanopartículas tratadas termicamente em atmosfera oxidante, onde o dubleto superparamagnético desapareceu.

4. CONCLUSÃO

Nas partículas do copolímero estireno-divinilbenzeno a ferrita de cobalto foi incorporada na forma de nanopartículas magnéticas. Os difratogramas dos compósitos mostraram uma baixa cristalinidade. Os tratamentos térmicos tanto em atmosfera inerte, como em atmosfera oxidante, os nanocompósitos não perderam suas propriedades magnéticas, pois as partículas foram atraídas por um imã. Os compósitos carbonizados foram testados em óleo para transformadores, porém estes não se dispersaram bem no óleo, pois passado algum tempo os nanocompósitos se decantavam, talvez seja pelo fato das partículas estarem grandes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

D. Rabelo; E. C. D. Lima; A. C. Reis; W.C. Nunes; M.A. Novak; P C. Morais, **“Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template”,** Nano Lett. 1, 105 (2001).

D. Rabelo; E.C.D. Lima; N. Tavares Filho; F. Q. Soares; L. C. Faria; F. Pelegrini; O. Silva; A. C. Oliveira; V. K. Gark; P. C. Morais; **Synthesis of manganese ferrite nanoparticles in macroporous styrene-divinylbenzene copolymer**, Jornal of Magnetism and Magnetic Materials, 272, 276 (2004).

S. S. Andrade; D. Rabelo; V. K. Gark; A. C. Oliveira; P. C. Morais; **Synthesis of magnetite nanoparticles in hydrophobic styrene-divinylbenzene copolymer template**, Jornal of Magnetism and Magnetic Materials