



Bruna Maria da Cunha Gomes

**Produção e Caracterização de Filmes de Polietileno de
Baixa Densidade Reforçados por Nanocargas à base de
 TiO_2**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Sidnei Paciornik
Co-Orientador: Prof. Paula Mendes Jardim

Rio de Janeiro
Julho de 2011



Bruna Maria da Cunha Gomes

**Produção e Caracterização de Filmes de Polietileno de
Baixa Densidade Reforçados por Nanocargas à base de
TiO₂**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos
Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Sidnei Paciornik

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Paula Mendes Jardim

Co-Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - UFRJ

Prof. José Roberto Moraes D’Almeida

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

Prof. Veronica Maria de Araujo Calado

Departamento de Engenharia Química - UFRJ

Prof. José Eugênio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 Julho de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Bruna Maria da Cunha Gomes

Formada em Arquitetura e Urbanismo pela Universidade Federal Fluminense (UFF) em 2008. As áreas de atual interesse são materiais compósitos, fabricação e caracterização de novos materiais.

Ficha Catalográfica

Gomes, Bruna Maria da Cunha

Produção e Caracterização de filmes de polietileno de baixa densidade reforçados por nanocargas à base de TiO₂ / Bruna Maria da Cunha Gomes ; orientador: Sidnei Paciornik ; co-orientador: Paula Mendes Jardim. – 2011.
128 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2011.
Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Filmes nanocompósitos. 3. Fotodegradação. 4. Nanotubos de titanato. 5. Polietileno de baixa densidade. I. Paciornik, Sidnei. II. Jardim, Paula Mendes III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Sidnei Paciornik pela orientação, pelos ensinamentos pessoais e profissionais, e por ter acreditado que eu conseguiria fazer o mestrado.

A minha co-orientadora Professora Paula Mendes Jardim, pela orientação, pelos ensinamentos profissionais, e grande contribuição para ser possível a realização deste trabalho.

À minha irmã Paula, pelo apoio incondicional de mais uma etapa da minha vida e que sem o qual eu jamais teria conseguido chegar até aqui. E à minha mãe, que mesmo ausente nos últimos 10 anos, foi e sempre será minha fonte de inspiração.

Ao meu marido Guilherme por ter sido meu alicerce, por me incentivar sempre em todos os momentos, e por ter me aguentado neste período de dissertação com toda paciência e compreensão.

Aos meus sogros Luiza e Álvaro e cunhado Bernardo, pelo apoio desde sempre.

Ao Professor José Roberto d' Almeida, pelas importantes contribuições e observações feitas ao longo deste trabalho.

Ao amigo Marco Abreu (CENPES/PETROBRÁS) pelo suporte no início desta pesquisa para montar a parte experimental e por ceder as amostras de sua dissertação. Sua contribuição foi fundamental para que eu continuasse a desenvolver este tema.

Ao Professor Bojan Marinkovic pelo uso do Laboratório de Fotocatálise.

Ao Professor Raul Almeida Nunes por ceder a capela em seu laboratório e à sua equipe por ter me recebido sempre muito bem.

Ao Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio pelas dicas na parte experimental do sistema e pelas imagens de MEV.

À Professora Verônica Calado por ceder seu Laboratório para realizar as análises térmicas e ajudar nas minhas dúvidas destas técnicas.

A todos os membros do Departamento de Engenharia de Materiais PUC-Rio e aos profissionais dos laboratórios que sempre me ajudaram quando eu precisava.

A todos os amigos acadêmicos que me deram apoio e acreditaram em mim.

Ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Resumo

Gomes, Bruna Maria da Cunha; Paciornik, Sidnei (Orientador); Jardim, Paula Mendes (Co-Orientadora). **Produção e Caracterização de Filmes de Polietileno de Baixa Densidade Reforçados por Nanocargas à base de TiO_2** . Rio de Janeiro, 2011. 128p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Materiais plásticos são largamente utilizados em nosso dia-a-dia em embalagens, sacos e outros produtos. Este tipo de material é utilizado devido a suas propriedades como baixo custo, fácil processabilidade, baixa densidade, resistência a microorganismos e água, estabilidade química e durabilidade. Devido às duas últimas propriedades, os polímeros apresentam baixa degradabilidade, causando problemas ambientais. Como óxido de titânio (TiO_2) tem se apresentado eficiente como fotocatalisador, reforçar plástico com partículas deste material tem sido uma nova maneira de decompor polímeros a céu aberto. Nanotubos de trititanato (TTNT) podem ser tratados para produzir nanomateriais à base de TiO_2 com alta atividade fotocatalítica para a degradação de gases poluentes. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar filmes de polietileno reforçados com quatro tipos de nanomateriais à base de TiO_2 : TTNT sem pós-tratamento (A1), TTNT pós-tratado termicamente a 550°C (A5), TTNT pós-tratado com ácido (A11) e, como referência, partículas de óxido de titânio comercial fornecido pela Degussa (P-25). Os filmes foram expostos à luz UV em uma caixa fechada por 350 horas em temperatura ambiente. A degradação foi avaliada por meio da perda de peso do filme ao longo do tempo. Os filmes virgens e fotodegradados foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os filmes com TTNT pós-tratado fotodegradaram mais do que os com TTNT não tratado, mas menos que os que continham TiO_2 . Este resultado foi parcialmente atribuído à dificuldade de dispersão dos nanomateriais.

Palavras-chave

Filmes nanocompósitos, nanotubos de titânio, polietileno de baixa densidade, fotodegradação

Abstract

Gomes, Bruna Maria da Cunha; Paciornik, Sidnei (Advisor); Jardim, Paula M. (Co-Advisor). **Production and Characterization of Low Density Polyethylene Films Reinforced with TiO₂ based Nanomaterials.** Rio de Janeiro, 2011. 128p. MSc Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Plastic materials are widely used in our daily lives in bags, food packaging and other products and applications. This type of material is used because of properties such as low-cost, easy processability, low density, resistance to water and microorganisms, and chemical stability and durability. Due to the last two properties, polymers show low biodegradability causing environmental pollution. As titanium dioxide (TiO₂) has been shown to be an efficient photocatalyst, the mixture of plastic with this material has been proven to be a new and useful way to decompose solid polymers in open air. Titanate nanotubes (TTNT) can also be used as a route for developing TiO₂-based nanomaterials with high photocatalytic activity for degradation of gas pollutants. Thus, the present research aims to produce degradable polyethylene polymer (PE) films composed with four types of TiO₂-based nanomaterials: TTNT as synthesized (A1), TTNT with thermal post-treatment at 550°C (A5), TTNT with acid post-treatment (A11), and, as a reference, commercial TiO₂ nanoparticles from Degussa Company (P25). The main characterization tool was the weight reduction measurement during the degradation process. The films were exposed to artificial UV light under ambient air for 350 hours. Virgin and degraded films were characterized by X-ray Diffraction, UV-Vis absorption, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), and Scanning Electron Microscopy (SEM). Films with post-treated TTNT showed stronger degradation than films with non-treated loads, but weaker than films containing TiO₂. This result was partially assigned to the poor dispersion of the nanomaterials.

Keywords

Nanocomposites films, Titanate nanotube, Polyethylene, photocatalytic degradation

Sumário

1 Introdução	16
2 Revisão Bibliográfica	18
2.1. Nanocompósitos	18
2.2. Propriedades fotocatalíticas do Óxido de Titânio (TiO ₂)	19
2.3. Nanomateriais à base de TiO ₂	22
2.4. Métodos de fabricação de nanomateriais à base de TiO ₂	22
2.4.1. Síntese utilizando <i>templates</i>	23
2.4.2. Síntese eletroquímica	23
2.4.3. Síntese hidrotérmica alcalina (tratamento hidrotérmico)	23
2.4.4. Pós-tratamentos	26
2.5. Propriedades fotocatalíticas dos Trititanatos Nanotubulares (TTNT)	26
2.5.1. Aplicação de Trititanatos Nanotubulares (TTNT) em processos fotocatalíticos	28
2.6. Mecanismo de fotodegradação	33
2.6.1. Filmes de Polímero	33
2.6.2. Filmes de Nanocompósitos	34
2.6.3. Fotodegradação de Filmes poliméricos com óxido de titânio (TiO ₂)	35
2.6.4. Estudos de casos	36
3 Objetivos	52
3.1. Objetivos Gerais	52
3.2. Objetivos específicos	52
4 Materiais e Métodos	53
4.1. Materiais	53
4.1.1. Trititanatos Nanotubulares (TTNT)	53
4.1.2. Matriz polimérica- Polietileno de baixa densidade (PEBD)	54
4.2. Método de fabricação dos filmes de nanocompósitos	55

4.2.1. Aplicação do método de fabricação de filmes	55
4.2.2. Procedimento padrão utilizado para a fabricação de filmes de nanocompósitos.	58
4.3. Técnicas de caracterização	60
4.3.1. Microscópio Eletrônico de varredura (MEV)	60
4.3.2. Sistema fotocatalítico	61
4.3.3. Termogravimetria (TG)	61
4.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	62
4.3.5. Difração de Raios-X	63
4.3.6. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)	64
5 Resultados e Discussão	65
5.1. Fabricação dos filmes de nanocompósitos	65
5.2. Análise de dispersão das cargas nos filmes por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	68
5.3. Termogravimetria (TGA)	73
5.4. Sistema fotocatalítico	78
5.5. Análise das superfícies dos filmes com o Microscópio Eletrônico de varredura (MEV)	84
5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	85
5.7. Difração de Raios-X	93
5.8. Espectroscopia no Ultra Violeta (UV-Vis)	99
6 Conclusões	103
7 Referências Bibliográficas	106
8 Apêndice 1	112
9 Apêndice 2	124
10 Apêndice 3	128

Lista de figuras

Figura 1: desenho esquemático dos tipos de nanomateriais	18
Figura 2: Representação esquemática do processo de recombinação (R_{e-h}) e Redução-Oxidação com partículas receptoras e doadoras [12].	20
Figura 3: As três fases do TiO_2 : (a) anatásio, (b) rutilo (c) bruquita [17]	21
Figura 4: Tratamento das partículas de óxido de titânio para nanotubos de titanato [19, 24]	24
Figura 5: Estrutura cristalina do Trititanato ($Na_2Ti_3O_7$)	25
Figura 6: Gráfico com os valores das atividades fotocatalíticas das amostras preparadas por Marco Abreu	29
Figura 7: Imagens de MET dos nanomateriais (a) partículas de P-25; (b) nanotubos de titanato (A1); (c) Titanatos tratados termicamente a $550^\circ C$ (A5); (d) Titanatos tratados com ácido (A11) [19]	30
Figura 8: A eficiência fotocatalítica dos nanotubos de titanatos: (A) com 0wt% Na; (B) com 1,08wt% Na. Resultados de Qamar et al [32] para a degradação de poluentes orgânicos.	31
Figura 9: A eficiência fotocatalítica dos nanotubos de titanatos de Jiaguo Yu [30], para a degradação de acetona do ar.	31
Figura 10: Fotodegradação do alaranjado de metila por irradiação UV em pH 1: (A) nanopartículas de anatásio por tratamento ácido (B) P25 (C) nanotubos calcinados à $700^\circ C$ (D) mistura de nanopartículas de 60% anatásio, 35% rutilo, 5% bruquita [34].	33
Figura 11: (A) Perda de peso com lâmpada UV com intensidade de $1mW/cm^3$ em ar seco; (B) Perda de peso com lâmpada UV com intensidade de $2mW/cm^3$ em ar seco; (C) Perda de peso com lâmpada UV com ar úmido em 95%; (D) Perda de peso com radiação solar em Julho (verão- Hemisfério Norte) [2]	38
Figura 12: Imagens de MEV dos filmes que estiveram expostos a lâmpada UV com intensidade de radiação $1mW/cm^2$. (a) filme de PS puro após 100h de irradiação (b) filme de PS- TiO_2 com 100h de	

irradiação; (c) filme de PS-FePc-TiO₂ após 50 h de irradiação (d) filme de PS-FePc-TiO₂ após 100 h de irradiação [2] . 39

Figura 13: Resultado da fotodegradação através da perda de peso ao longo do tempo [21]. 40

Figura 14: Imagens de MEV: (A) filme PS-TiO₂: A1- antes da irradiação, A2- depois de 10h de irradiação; (B) filme PS-TiO₂/CuPc: B1- antes da radiação, B2- depois de 5 h de radiação, B3- depois de 10 h de radiação [21]. 41

Figura 15: Espectro de absorção UV-Vis das cargas TiO₂ e TiO₂/CuPc em suspensão [2]. 41

Figura 16: Espectro de absorção UV-Vis das cargas TiO₂, TiO₂/ CuPc e CuPc em suspensão[21] 42

Figura 17: Degradação fotocatalítica dos filmes com radiação UV [4]. 43

Figura 18: Degradação fotocatalítica dos filmes com radiação artificial [4]. 43

Figura 19: Imagens de MEV dos filmes antes e depois da degradação. (a) filme de PE puro antes da irradiação (b) filme de PE puro depois da irradiação, (c) filme, PE-TiO₂ depois da irradiação, (d) filme PE-TiO₂/Fe depois da irradiação, (e) filme PE- TiO₂/Ag depois da irradiação, (f) filme PE- TiO₂/Fe-Ag depois da irradiação [4]. 44

Figura 20: Perda de peso dos filmes: (a) PVC-VC-TiO₂ (TiO₂:2wt% e VC:1wt%); (b)PVC-TiO₂ (TiO₂: 2w%); (c) PVC puro; (d) PVC-VC (VC: 2wt%) [22] 45

Figura 21: Imagens de MEV dos filmes após serem expostos a radiação UV com intensidade de 1mW/cm²: (a) filme de PVC-TiO₂ antes da irradiação; (b) filme de PVC-TiO₂ depois de 70hs de irradiação; (c) filme de PVC-TiO₂ depois de 100h de irradiação; (d) filme de PVC-VC-TiO₂ antes da irradiação; (e) filme de PVC-VC-TiO₂ depois de 70h de irradiação; (f) PVC-VC-TiO₂ depois de 100h de irradiação [22]. 46

Figura 22: UV-Vis do espectro de absorção de diferentes filmes após a irradiação. (a) PVC-VC-TiO₂ (TiO₂:2wt%); (b) PVC- TiO₂ (TiO₂:2wt%); (c) PVC-VC (TiO₂:2wt%); (d) PVC puro (TiO₂:2wt%) [22]. 46

Figura 23: A diferença de perda de massa em relação a razão entre Vitamina C e TiO₂ (2wt%) após irradiação UV com intensidade de

1mW/cm ² : (a) VC/TiO ₂ =0; (b) VC/TiO ₂ = 0,1; (c) VC/TiO ₂ =0,4; (d) VC/TiO ₂ =0,5; (e) VC/TiO ₂ =1 [22].	47
Figura 24: (A) Perda de peso dos filmes PE, PE-TiO ₂ e PE-TiO ₂ /CuPc em várias concentrações durante a irradiação solar. (B) Taxa de degradação versus concentração do composto CuPc no compósito [20].	47
Figura 25: Perda de peso dos filmes de PE e PE-TiO ₂ . (a) PE sob radiação solar; (b) PE sob radiação UV; (c) PE-TiO ₂ (1wt%) sob radiação solar; (d) PE-TiO ₂ (0,02wt%) sob radiação solar; (e) PE-TiO ₂ (0,1wt%) sob radiação UV (f) PE-TiO ₂ (1wt%) sob radiação UV [37].	48
Figura 26: Imagens de MEV dos filmes: (a) PE-TiO ₂ (1wt%) antes da radiação; (b) PE puro depois de 100h sob radiação UV; (c) PE-TiO ₂ (1wt%) depois de 20hs sob radiação UV; (d) PE-TiO ₂ (1wt%) depois de 100h sob radiação UV.	49
Figura 27: A concentração de CO ₂ durante o período de irradiação que os filmes de PS-TiO ₂ e PS-TiO ₂ /CuPc ficaram expostos [21].	50
Figura 28: (a) PE, (b) PE+TiO ₂ (1wt%) [37]	50
Figura 29: Concentração de CO ₂ liberada dos filmes de PE-TiO ₂ /CuPc; PE-TiO ₂ e PE durante o processo de fotodegradação com irradiação solar [20].	51
Figura 30: Resumo com o tipo de cargas utilizadas neste trabalho e produzidas por Marco Abreu [19].	54
Figura 31: Filmes de PE: (a) Temperatura da solução de 70°C com secagem na estufa por 20 minutos à 70°C (b) Temperatura da solução ≈80°C com secagem na estufa por 20 min à 70°C (c) Temperatura da solução ≈80°C com secagem na placa aquecedora (d) Temperatura da solução ≈80°C com secagem em temperatura ambiente por 24 horas.	57
Figura 32: Filme com secagem a temperatura ambiente (a) fora da dessecadora (b) na dessecadora.	58
Figura 33: Sistema montado no CENPES-Petrobrás.	59
Figura 34: Filmes de nanocompósito com carga P-25 produzidos com o método padrão elaborado.	60
Figura 35: Caixa com sistema fotocatalítico	61
Figura 36: Filme 36 (a) após a fabricação; (b) após a secagem, sendo o resultado final.	67

Figura 37: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 34	69
Figura 38: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 31	70
Figura 39: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 35	70
Figura 40: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 39	71
Figura 41: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 42	72
Figura 42: Imagens de MEV das superfícies dos filmes 2(PEBD), 31 (PEBD+P-25), 35 (PEBD+A5), 40 (PEBD+A1) e 42 (PEBD+A11).	72
Figura 43: Curvas termogravimétricas do óxido de titânio comercial (P-25) [19], do nanotubo de titanato sem pós-tratamento (TTNT- A1) e dos nanomateriais pós-tratados (A5 a A11) [19].	74
Figura 44: Curvas termogravimétricas de todos os filmes produzidos: (a) Filme de PEBD puro (filme 2) com os filmes de PEBD+P-25 (filmes 31, 32, 33 e 34), e (b) . Filme de PEBD puro (filme 2) com os filmes de PEBD+A5, A1 e A11, respectivamente filmes 35, 39 e 42.	76
Figura 45: Curvas termogravimétricas dos filmes 31 e 32.	77
Figura 46: Curvas termogravimétricas dos filmes 33 e 34.	78
Figura 47: Perda de peso dos filmes expostos a radiação UV durante aproximadamente 340 horas.	80
Figura 48: Perda de peso dos filmes expostos a radiação UV durante aproximadamente 360 horas.	81
Figura 49: Perda de peso dos filmes expostos a radiação UV durante aproximadamente 360 horas.	82
Figura 50: Superfície do filme 31 (PEBD+ 5,30wt% de P-25). (1) antes da fotodegradação; (2) Após a fotodegradação; (3) superfície após a fotodegradação apresentada em maior aumento.	84
Figura 51: Superfície do filme 34 (PEBD+ 3,60wt% de P-25). (1) antes da fotodegradação; (2) Após a fotodegradação; (3) superfície após a fotodegradação apresentada em maior aumento.	85
Figura 52: Curvas de DSC do 1º aquecimento	87
Figura 53: Curvas de DSC do 2º aquecimento	88
Figura 54: Difractogramas dos nanomateriais P-25, A1, A5 e A11 [19].	94
Figura 55: Difractograma do filme 2 (PEBD puro)	95
Figura 56: Difractograma do filme 12 (PEBD puro)	95
Figura 57: Difractogramas dos filmes 31 e 32 (PEBD+P-25)	96

Figura 58: Difractogramas dos filmes 33 e 34 (PEBD+P-25)	97
Figura 59: Difractogramas dos filmes 35 (PEBD+A5), 39(PEBD+A1) e 42 (PEBD+ A11)	98
Figura 60: UV-Vis de absorção de dois filmes de polietileno puro.	100
Figura 61: Espectros do PEBD (em inglês <i>LDPE</i>) encontrado na literatura. (A) [55], (B) [54].	100
Figura 62: Espectro de absorção das cargas em suspensão	101

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores médios da área específica das partículas de TiO ₂ e nanotubos de titanato.	25
Tabela 2: Valores das atividades fotocatalíticas das amostras preparadas por Marco Abreu [19]	29
Tabela 3: Resumo da fabricação de filmes	36
Tabela 4: Fotodegradação com a perda de peso (%) máxima dos filmes PE puro, PE+TiO ₂ , PE+TiO ₂ /Fe, PE+TiO ₂ /Ag, PE+TiO ₂ /FeAg [4]	42
Tabela 5: Composição dos filmes produzidos e caracterizados	67
Tabela 6: Perda de peso das cargas na análise de TGA	75
Tabela 7: Resultados da Termogravimetria (TGA)	75
Tabela 8: Porcentagem de perda de peso total dos filmes com 2 a 4wt% de carga depois de 360 horas de irradiação UV.	80
Tabela 9: Porcentagem da perda de peso dos filmes com 4 a 6wt% de carga depois de 360 horas de irradiação UV.	81
Tabela 10: Porcentagem da perda de peso dos filmes com carga de P-25 depois de 360 horas de irradiação UV.	83
Tabela 11: Tabela com os valores da entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos por DSC	89
Tabela 12: Dados obtidos no DSC	90
Tabela 13: Cálculo do grau de cristalinidade pelo método de DSC	93