

4

Materiais e Métodos

4.1. Materiais

Neste trabalho foram produzidos filmes de polímero e nanocompósitos. O polímero utilizado foi o polietileno de baixa densidade (PEBD). As cargas utilizadas foram o TiO_2 comercial Degussa P-25 (70% anatásio e 30% rutilo), trititanatos nanotubulares (TTNT-A1) sem pós-tratamento, trititanatos calcinados a 550°C (TTNT-A5) e trititanatos pós-tratados com ácido (TTNT-A11) [19].

4.1.1. Trititanatos Nanotubulares (TTNT)

Como já foi citado anteriormente, os três tipos de trititanatos foram produzidos por Marco Abreu [19] em sua dissertação de mestrado em 2010 com o objetivo de usá-los no abatimento de gases poluentes com ênfase no NO_x [19].

É importante lembrar do capítulo anterior que Marco Abreu produziu um total de 13 amostras de TTNT, com variações nos parâmetros dos pós-tratamentos realizados (calцинаção e ácido). Entretanto, para o presente trabalho foram eleitas as duas amostras que apresentaram melhor atividade fotocatalítica na fotodegradação do NO_x .

A Figura 30 mostra um esquema resumindo a classificação das cargas utilizadas nesta dissertação.

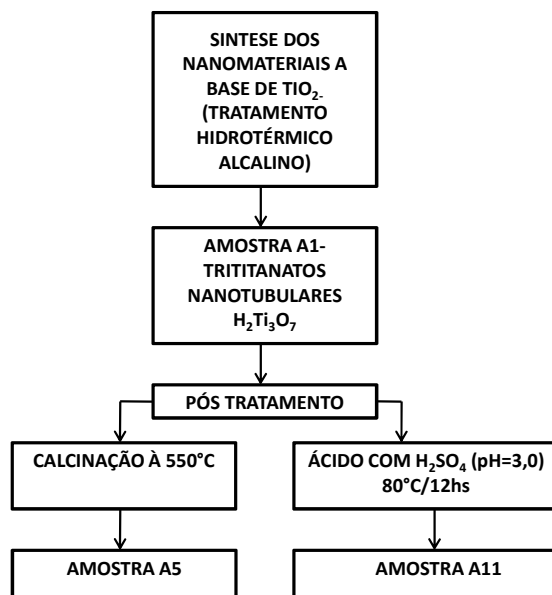


Figura 30: Resumo com o tipo de cargas utilizadas neste trabalho e produzidas por Marco Abreu [19].

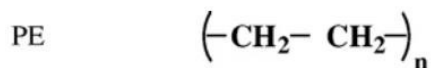
4.1.2. Matriz polimérica- Polietileno de baixa densidade (PEBD)

Os polímeros começaram a ser utilizados por causa de suas duas características principais, estabilidade e durabilidade [41]. A adição de cargas nesses materiais tem como objetivo modificar e/ou melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e ópticas [5].

O polietileno é um termoplástico que tem características como: alta tenacidade, alta resistência a impacto, baixa resistência a intempéries, flexibilidade, boa processabilidade, quimicamente resistente e isolante elétrico [42, 41]. Especificamente, o polietileno é utilizado em várias aplicações cotidianas como sacos plásticos, garrafas de água, embalagem de alimentos e brinquedos [1].

Dependendo das condições reacionais de polimerização na fabricação do polietileno é possível obter três tipos: de baixa densidade, de alta densidade e linear de baixa densidade. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. O tipo utilizado neste trabalho é o polietileno de baixa densidade [41]. Geralmente o PEBD é semicristalino (50-60%), possui temperatura de transição vítrea de -110°C (podendo variar este valor de acordo com o processamento deste polímero) e temperatura de fusão de 115°C [42].

Abaixo a estrutura do monômero do polietileno.



4.2. Método de fabricação dos filmes de nanocompósitos

4.2.1. Aplicação do método de fabricação de filmes

A fabricação dos filmes foi desenvolvida em duas etapas: a primeira consistiu em desenvolver a produção de filmes, e a segunda na metodologia para a adição das cargas baseadas em titânio no polímero.

O procedimento realizado se baseou nas referências [2, 4, 20, 21, 22, 37] que descrevem o processo de fabricação de filmes de nanocompósitos. Estes artigos afirmam que é necessário fazer uma solução do polímero com um solvente, sob uma determinada temperatura e agitação. De acordo com Wasim Ashar et al [4] e Xu Zhao et al [37] para obter uma solução de polietileno (PE) com cargas à base de titânio seria necessário realizar uma mistura de 100 ml de ciclohexano com 1 g de PE na temperatura de 70°C por 60 minutos em vigorosa agitação. Em seguida, acrescentar as cargas homogeneamente suspensas. Em nenhum dos artigos é detalhado como inserir as cargas com boa dispersão na solução. Então, com a solução pronta, é separada uma alíquota de 20 ml de solução para ser espalhada em uma placa de Petri. Segundo os artigos [4, 37], no processo de secagem, seria necessário manter os filmes durante 20 minutos numa temperatura de 70°C e depois durante 48 h em temperatura ambiente.

Entretanto, não foi possível reproduzir a metodologia descrita acima [4, 37], pois utilizando todos os parâmetros especificados (temperatura, tempo, tipo de secagem) não se conseguia produzir os filmes porque o polímero não se dissolvia. Desta forma, foi necessário realizar várias tentativas até encontrar o procedimento que produzia os filmes com a superfície mais homogênea e sem furos. Além disso para conseguir manter o controle da temperatura interna, foi necessário usar um sistema fechado com refluxo que permitia manter a solução no sistema por mais tempo sem o ciclohexano evaporar.

Na primeira tentativa de fabricar filmes poliméricos, realizada no CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobrás), manteve-se a mesma temperatura, agitação e concentração como descrito nos artigos, modificando apenas o tempo do sistema para 120 minutos. No final do experimento o polímero não dissolveu

completamente na solução, sobrando pedaços sólidos de polímero. O resultado foi vários pequenos pedaços de filmes muito finos, como mostra a Figura 31(a).

Na segunda tentativa, também realizada no CENPES, decidiu-se manter os mesmos parâmetros de tempo, agitação e volume de solvente. O único parâmetro alterado foi a temperatura da solução que foi mantida próxima à temperatura de ebulição do ciclohexano (81°C). Após duas horas de processo, foi possível observar que o polímero estava dissolvendo. A etapa de secagem ocorreu numa estufa a 70°C por 20 minutos e depois 24 horas descansando em temperatura ambiente. O resultado foi um filme retorcido com a superfície pouco homogênea, Figura 31(b).

Na terceira tentativa, realizada na PUC-Rio, os filmes foram colocados durante 20 minutos na placa aquecedora a 70°C e depois 24 horas descansando em temperatura ambiente. O resultado foram filmes menos retorcidos e com uma superfície um pouco mais contínua (Vide Figura 31(c)). Repetindo-se este mesmo método para preparar a solução, mas sem a etapa de secagem em temperatura elevada, o resultado foi um filme com alguns buracos e com uma superfície mais homogênea. É possível ver esta diferença na Figura 31 (d).

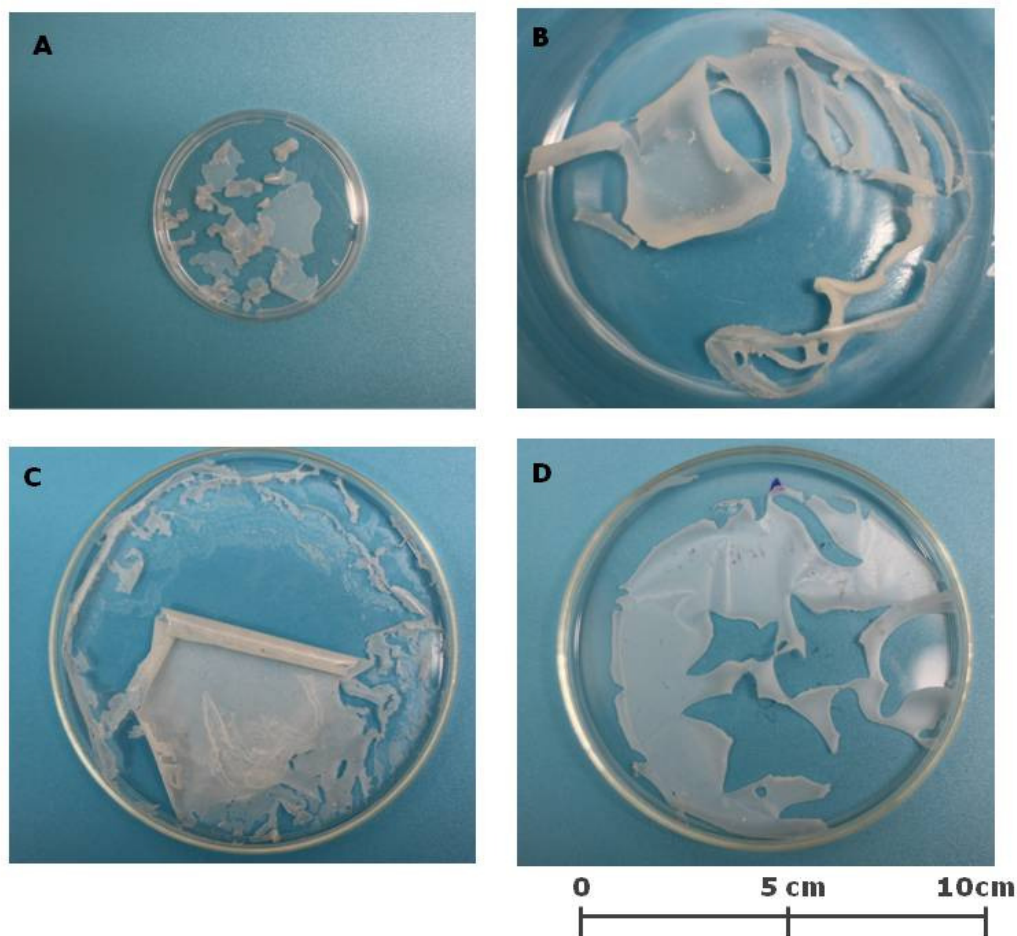


Figura 31: Filmes de PE: (a) Temperatura da solução de 70°C com secagem na estufa por 20 minutos à 70°C (b) Temperatura da solução $\approx 80^\circ\text{C}$ com secagem na estufa por 20 min à 70°C (c) Temperatura da solução $\approx 80^\circ\text{C}$ com secagem na placa aquecedora (d) Temperatura da solução $\approx 80^\circ\text{C}$ com secagem em temperatura ambiente por 24 horas.

Com isso, observou-se que os parâmetros que mais influenciam o resultado são a temperatura do sistema e o método de secagem do filme.

A temperatura influencia na dissolução dos *pellets* no solvente, pois foi possível observar que existe uma temperatura ideal para que o sólido se dissolva na solução. Nos dois primeiros experimentos realizados no CENPES, o sistema dispunha de um termômetro para controlar a temperatura interna da solução, ao passo que os experimentos realizados na PUC não tiveram este controle – utilizou-se como referência apenas o indicador de temperatura da placa aquecedora utilizada. Com isso, não foi possível ter total domínio na quantidade de polímero dissolvido e tampouco do resultado final da solução. Desta forma, de acordo com todas as experiências realizadas estima-se que a temperatura do sistema ficava em torno de 80°C.

A secagem é um fator determinante para a qualidade final dos filmes obtidos. Observou-se que quanto mais lento é o processo, melhor a qualidade final do material, com uma superfície mais homogênea e com menos buracos.

Partindo desta conclusão, modificou-se a metodologia de secagem destes filmes de forma que a evaporação do solvente pudesse ocorrer da forma mais lenta possível. Para comprovar esta afirmação, numa mesma experiência foram produzidos dois filmes nas mesmas condições modificando apenas o processo de secagem. Um filme foi seco a temperatura ambiente (Figura 32A) e o segundo foi mantido 24 horas dentro de uma dessecadora fechada sem vácuo e depois 48 horas com a dessecadora semi-aberta Figura 32B.

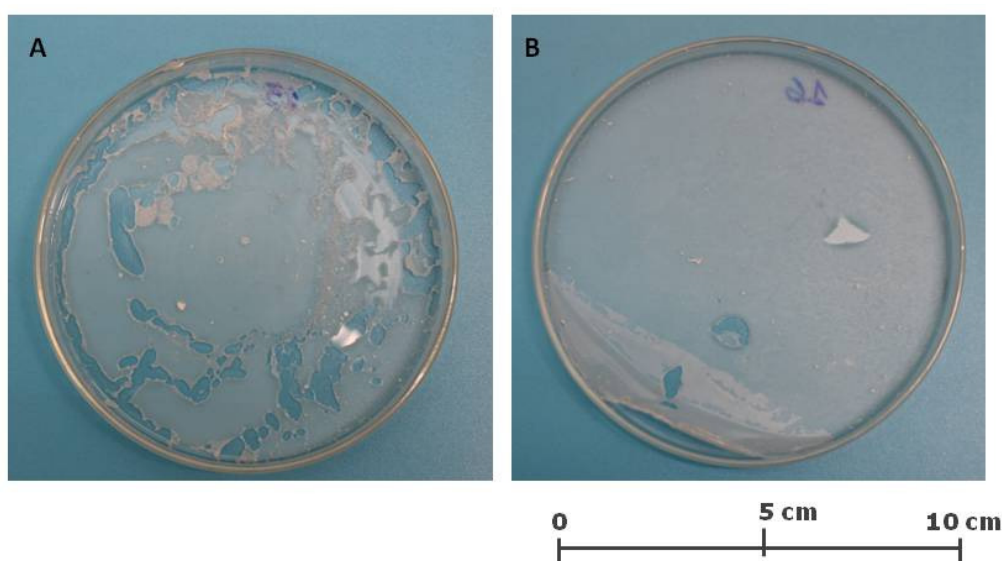


Figura 32: Filme com secagem a temperatura ambiente (a) fora da dessecadora (b) na dessecadora.

4.2.2. Procedimento padrão utilizado para a fabricação de filmes de nanocompósitos.

Após as tentativas descritas acima, foi elaborado um procedimento padrão para a fabricação dos nanocompósitos. A fabricação de cada filme foi realizada em duas soluções separadas: uma do polímero dissolvido em um solvente e outra para a dispersão das cargas.

Como o método de dispersão das cargas na solução de polímero não é detalhado nos artigos, foi realizada uma dispersão com ultrassom antes de adicioná-las à solução polimérica.

Na primeira solução, 1g de polietileno em *pellets* foi dissolvido em 100 ml de ciclohexano PA (adquirido através da empresa VETEC) em uma temperatura próxima de 80°C com agitação magnética durante 150 minutos. O processo ocorreu em sistema fechado, composto por uma condensadora com fluxo de água gelada para evitar a evaporação do ciclohexano. A Figura 33 mostra o sistema montado no CENPES. Na PUC-Rio o sistema foi reproduzido sem o refrigerador de água e o termostato.

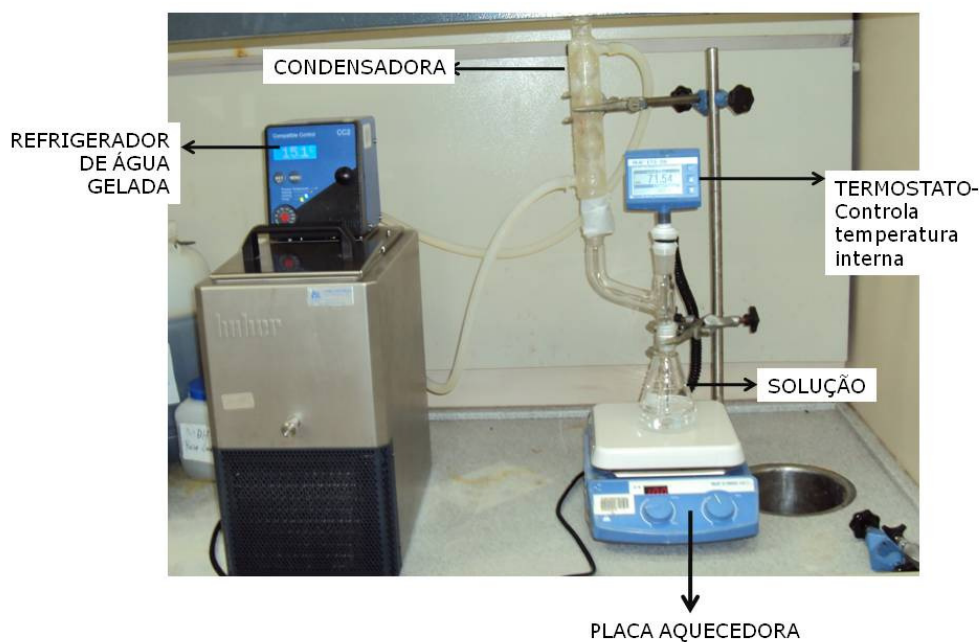


Figura 33: Sistema montado no CENPES-Petrobrás.

Na segunda solução, as cargas de titânio ou titanato são dispersas em banho de ultrassom em uma solução de ciclohexano durante 30 minutos. A concentração desta solução está especificada no Apêndice 1.

Após as soluções prontas, uma alíquota de 36 ml da solução de polímero é adicionada à solução com as cargas. As duas soluções são misturadas manualmente por apenas 5 minutos em temperatura ambiente para evitar a polimerização, e depois espalhadas em uma placa de Petri de 9,5 cm de diâmetro.

Inicialmente, a mistura das duas soluções era realizada por agitação magnética e temperatura elevada de aproximadamente 60°C, porém a solução final não ficava homogênea. Desta forma, optou-se por misturar as duas soluções manualmente em temperatura ambiente até formar uma solução completamente homogênea, e assim as espalhar nas placas petri.

O método de secagem consistiu em manter os filmes 24 horas na dessecadora fechada sem vácuo, e depois 48 horas com a dessecadora semi-aberta. Na Figura 34 podemos observar dois filmes produzidos com o processo de secagem lento. Estes filmes já são nanocompósitos com cargas de P-25.

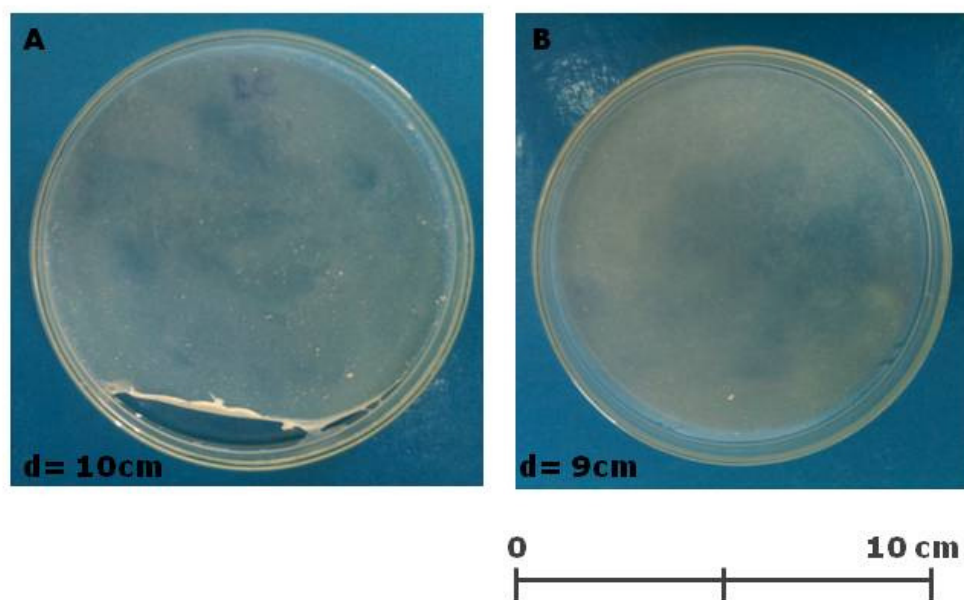


Figura 34: Filmes de nanocompósito com carga P-25 produzidos com o método padrão elaborado.

Logo, foram produzidos filmes de polímeros e nanocompósitos com as cargas citadas acima (P-25, A1, A5 e A11) com concentrações variando de 3 a 5% de cargas e com espessuras variando de 40 a 55 μm .

4.3. Técnicas de caracterização

4.3.1. Microscópio Eletrônico de varredura (MEV)

As imagens foram obtidas no microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6510L, operado com tensão de 20 kV. O MEV foi usado no modo EDS para obter análise qualitativa dos elementos e no modo BSE (elétrons retro-espalhados) para obter as imagens. O objetivo de utilizar o modo EDS foi realizar uma pré-análise qualitativa para identificar a presença do titanato incorporado aos filmes, evidenciando uma possível má distribuição espacial das cargas inseridas na matriz, visualizando os aglomerados. Se não houvesse aglomerados teríamos que obter imagens de MET (Microscópio Eletrônico de Transmissão). Em uma

segunda análise, utilizou-se o MEV no Modo BSE (elétrons retro-espalhados) com o objetivo de realizar uma comparação da morfologia da superfície dos filmes antes e após a fotodegradação.

4.3.2. Sistema fotocatalítico

O sistema é composto por uma caixa de aço inox com tampa removível, composta internamente por três lâmpadas UV de 8 Watts cada, sendo estas separadas uma das outras por 4 cm formando um triângulo (Ver Figura 35). Esta disposição espacial permite que ocorra uma distribuição de luz uniforme em toda área. A medida foi realizada a cada 24 horas, quando os filmes foram retirados e pesados um a um em uma balança analítica com 0,0001g de precisão. Com o resultado, se obteve um gráfico da porcentagem da perda de massa ao longo do tempo. O tempo total de cada experimento foi de aproximadamente 340 horas. A temperatura dentro da caixa durante o experimento é de 31°C com 41% de umidade do ar.

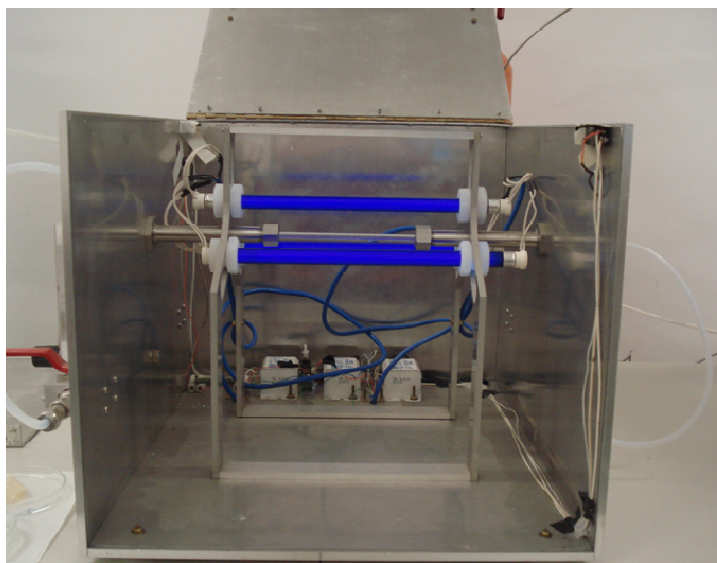


Figura 35: Caixa com sistema fotocatalítico

4.3.3. Termogravimetria (TG)

Com o objetivo de avaliar a porcentagem de carga em cada filme, as amostras foram submetidas a uma análise térmica. A técnica de termogravimetria consiste em analisar a mudança da massa dos filmes em função da variação

controlada da temperatura. Com isso, se obtém um gráfico que representa a perda de massa em função da temperatura.

No resultado desta análise o polímero apresenta uma curva característica com um único estágio de decomposição proveniente da despolimerização [43]. Ao final do processo, é obtida a massa que não foi perdida com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque ao longo do processo térmico o polímero sofre uma degradação oxidativa, restando apenas a massa final que corresponde à carga contida no filme analisado. Desta forma, foi possível obter uma relação entre a massa de polímero e de cargas na amostra analisada.

Esta análise foi realizada na UFRJ, no LADEQ, com o equipamento Perkin Elmer, TGA-PYRIS. O equipamento é composto por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás Nitrogênio com uma taxa de 20 ml/min. Neste caso as medidas foram realizadas com uma variação de temperatura de 23°C a 850°C, com uma taxa de 10°C/minuto, em atmosfera de Nitrogênio.

Com os resultados desta análise foi possível confirmar se a quantidade de carga inserida durante a produção do filme foi de fato alcançada.

4.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A realização da análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) teve como objetivo analisar as características térmicas de cada material para averiguar se houveram alterações em sua estrutura cristalina de acordo com a temperatura de processamento utilizada e com as cargas inseridas na matriz polimérica.

A técnica de DSC mede a diferença de energia necessária entre o material estudado e um de referência enquanto ambos sofrem um processo de aquecimento/resfriamento com temperatura controlada, evidenciando o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura [43]. Na curva do DSC, podem-se obter medidas qualitativas e quantitativas das mudanças físicas e químicas. Tais mudanças envolvem processos endotérmicos, exotérmicos e mudanças na capacidade calorífica do material. Logo, com estes dados é possível identificar algumas características do material como a capacidade calorífica, oxidação, cristalização, temperatura de transição vítrea (T_g), e a temperatura de fusão do polímero (T_f) [43].

Esta análise foi realizada na UFRJ, no LADEQ, com o equipamento Perkin-Elmer, modelo Diamond DSC. Para este trabalho, foi realizada uma corrida de -10 °C até 250°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, seguida de um resfriamento rápido numa taxa de 100 °C/min e depois outra corrida de reaquecimento. A análise foi realizada em atmosfera de Nitrogênio com um fluxo de 20 ml/min.

4.3.5. Difração de Raios-X

A difração de raios-X teve como objetivo identificar se existe alguma diferença nas fases cristalinas nos materiais, de acordo com a temperatura de processamento e com as cargas inseridas no material polimérico. Esta análise foi realizada no laboratório de Difração de Raios-X (DEMa/PUC-Rio) com o Difratorômetro de Raios-X Modelo D5000 Marca Siemens.

Os raios-X são uma radiação eletromagnética que possui altas energias e comprimentos de ondas curtos que estão na ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos nos sólidos. Quando um feixe de raios-X incide sobre um material sólido, parte dele é disperso pela interação com os átomos presentes na trajetória do feixe, causando uma mudança de fase em cada onda eletromagnética (raios-X) [42]. A mudança de fase pode gerar interferência construtiva ou destrutiva. Através da lei de Bragg é possível relacionar o comprimento de onda com o espaçamento interatômico e com o ângulo de feixe difratado. Se a lei de Bragg (eq. 5) não for satisfeita, a interferência é destrutiva gerando um feixe com baixa intensidade [42].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. 5}$$

Sendo n = número inteiro, λ = comprimento de onda, d = distância interplanar, θ = ângulo do feixe difratado.

Cada fase apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados. Com isso ao incidir um feixe na amostra em vários ângulos, nos ângulos correspondentes a cada espaçamento entre os planos do material aparece um pico no difratograma (2θ *versus* intensidade). Em polímeros, esses difratogramas fornecem informações sobre o grau de cristalinidade do material

[42]. Se não forem encontrados picos, o material é amorfo, mas se houver picos o material é semi-cristalino.

4.3.6. Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros das amostras foram obtidos no espectrômetro Agilent 8453 UV-Vis, no Laboratório de Fotocatálise (DEMa/PUC-Rio). Este equipamento é composto por duas lâmpadas: uma de deutério e outra de tungstênio. A primeira emite luz na faixa de comprimentos de onda de 190 a 800 nm e a segunda de 370 a 1100 nm. As medidas são realizadas a temperatura ambiente e o ar é utilizado como uma referência para a absorção.

No presente trabalho o objetivo foi adquirir os espectros de absorção dos filmes na faixa entre 190 a 800 nm para identificar se a adição de cargas no polímero modifica a absorção na faixa do Ultra Violeta (UV) e na faixa do visível.