

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados da fabricação dos filmes e também as propriedades fotocatalíticas destes materiais. O objetivo é analisar se as cargas utilizadas (P-25, A1, A5 e A11) são eficientes para a fotodegradação de filmes poliméricos. Para isto é necessário estabelecer uma breve comparação em relação aos resultados obtidos por Marco Abreu [19] na utilização destas mesmas cargas na degradação de gases poluentes, mais especificamente, o NO_x . As cargas utilizadas neste trabalho apresentaram boa atividade fotocatalítica na degradação do NO_x e por isso foram selecionadas para serem inseridas em polímeros.

É importante ressaltar também que até o presente momento, não foi encontrado nenhum artigo que tenha utilizado nanotubos de titanato pós-tratados em filmes poliméricos com o objetivo de degradá-los. Pesquisadores já detectaram que os nanotubos de titanato não possuem atividade fotocatalítica superior às partículas de óxido de titânio, mas os nanotubos pós-tratados têm sido considerados promissores para a degradação de poluentes, como já foi discutido anteriormente [19, 30, 32].

A primeira etapa deste trabalho se concentrou basicamente na produção dos filmes poliméricos e nanocompósitos. E a segunda na caracterização dos melhores filmes produzidos.

5.1. Fabricação dos filmes de nanocompósitos

Devido aos problemas explicitados no capítulo 4 (Materiais e Métodos) no qual a metodologia apresentada nos artigos [4, 37] não produziu bons resultados, foi necessário a realização de muitas tentativas e a produção de vários filmes. No total foram fabricados 43 filmes, sendo 20 de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 23 de nanocompósitos (PEBD + cargas). No Apêndice 1 está a lista e

no Apêndice 2 as fotos com todos os filmes e os parâmetros utilizados na produção de cada um deles.

Após a elaboração do procedimento padrão adotado para a produção destes filmes, alguns problemas foram detectados ao longo do experimento. A idéia inicial era produzir filmes com as cargas já definidas em duas concentrações 3% e 5% e com espessuras pré-definidas de 30 μm . Entretanto, como foi dito anteriormente, a ausência de controle da temperatura interna do sistema não permitiu que fosse possível o controle exato de todos esses parâmetros, pois não era possível saber a quantidade de polímero dissolvida no sistema durante a produção. A quantidade de polímero era descoberta no dia seguinte, ao fazer a pesagem das sobras de pellets. Tal questão acarretou duas conseqüências principais:

Não foi possível manter um padrão nas espessuras dos filmes devido à incerteza da quantidade de polímero que estava sendo dissolvido no sistema.

No final do sistema de produção dos filmes, a porcentagem de carga em cada filme variava de acordo com a quantidade de polímero dissolvido. Por isso, após o término do sistema era necessário realizar um cálculo em que, ao ter o valor real de polímero dissolvido, podia-se prever a porcentagem de carga final no filme e confirmar este resultado com os valores obtidos na análise termogravimétrica (TGA).

Em geral, com o procedimento padrão da fabricação dos filmes, foi possível obter entre 40 a 50% de *pellets* dissolvidos em um sistema (Vide Apêndice 1).

Outra questão foi a dispersão das cargas na matriz polimérica. Foram produzidos filmes com 3wt% de carga para os três tipos de reforço, entretanto não foi possível produzir filmes de 5wt% com todas as cargas utilizadas porque a suspensão saturava e formava uma dispersão instável. O óxido de titânio (P-25) foi facilmente disperso no solvente e adicionado na solução polimérica independente de sua concentração (3 ou 5wt%). Entretanto, os nanomateriais do tipo A5 com 5wt%, formavam uma dispersão instável na solução, que quando adicionada ao polímero rapidamente se aglomerava. Na Figura 36 podemos observar o filme 36 (PEBD+5wt% de A5) logo depois da fabricação (antes do solvente evaporar) e o resultado final. Os objetos brancos são os aglomerados das cargas A5.

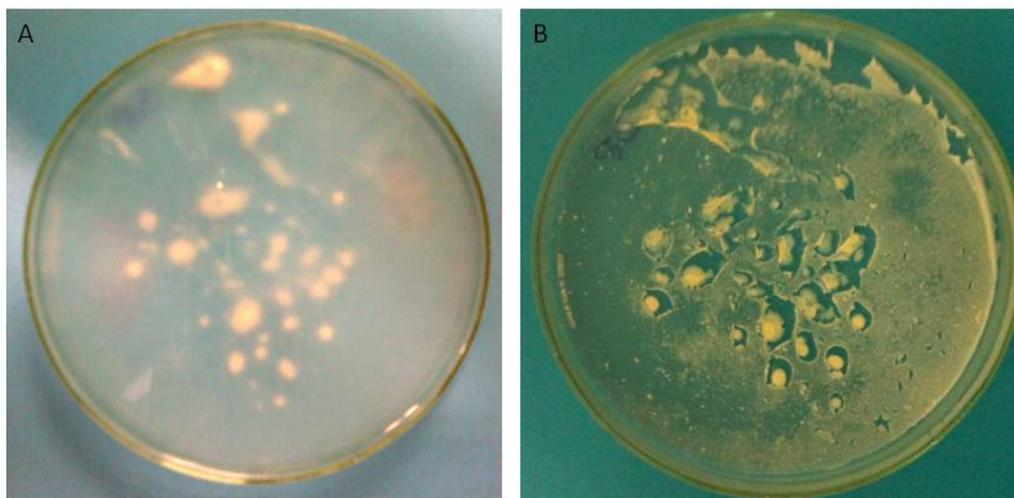


Figura 36: Filme 36 (a) após a fabricação; (b) após a secagem, sendo o resultado final.

Esse resultado pode ter duas razões: primeiro a dispersão das cargas foi realizada com um solvente apolar (ciclohexano), sendo que alguns autores [10, 40] constataram que a dispersão de nanotubos em solventes apolares não é estável, gerando uma forte tendência de se aglomerarem e precipitarem rapidamente [10, 40]. E segundo, como o material A5 possui uma área específica maior do que o P-25 é mais difícil dispersar numa solução mais concentrada por causa da tendência de aglomeração destes materiais. Após estes resultados com a amostra A5, ao produzir filmes com as amostras de A1 e A11, fabricou-se somente filmes com concentrações de ~3wt%.

Diante destas questões, foram escolhidos 9 filmes para serem caracterizados e discutidos no presente trabalho, com as diferentes cargas e concentrações. Dentre eles, um filme é de polietileno de baixa densidade (PEBD) puro e os outros 8 são compósitos (PEBD + cargas). Em algumas análises outros filmes foram utilizados para comparação. No Apêndice 1 está a lista com todos os filmes produzidos e suas composições de cargas. A Tabela 5 lista a descrição dos principais filmes caracterizados.

Tabela 5: Composição dos filmes produzidos e caracterizados

Filme	Matriz	Tipo de Carga	Porcentagem em peso (wt%) PLANEJADA	% Pellets dissolvidos	Porcentagem em peso (%) CALCULADA	Porcentagem em peso (%) REAL (Valores TGA)
2	PEBD	sem carga	X	~51%	X	0,18%
31	PEBD	P-25	3%	~23%	6%	5,30%
32	PEBD	P-25	5%	~23%	11%	10,60%
33	PEBD	P-25	3%	~50%	3%	1,81%
34	PEBD	P-25	5%	~50%	5%	3,60%
35	PEBD	A5	3%	~41%	3,77%	3%
39	PEBD	A1	3%	~31%	5%	4,95%
40	PEBD	A1	3%	~50%	3%	3%
42	PEBD	A11	3%	~40%	4%	3,75%

Na Tabela 5 existem três valores de porcentagens de cargas contidas em cada filme. A porcentagem em peso planejada corresponde à proporção de carga inserida na solução durante a fabricação do nanocompósito. A porcentagem em massa calculada corresponde à proporção de *pellets* dissolvidos em solução como uma correção do valor planejado. A porcentagem em peso real é o valor que foi encontrado na análise de TGA, onde é confirmada a porcentagem de carga inserida no filme. No caso do filme polimérico existe um resíduo de massa de 0,18 que foi desconsiderado por se tratar de algum resíduo de impureza, pois o polímero é totalmente degradado. Pode-se notar que os valores calculados se aproximam bastante dos obtidos por TGA, exceto para os filmes 33, 34 e 35, com erros percentuais de 65, 39 e 22%, respectivamente.

5.2. Análise de dispersão das cargas nos filmes por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os primeiros filmes de nanocompósitos fabricados foram descartados por não ser possível identificar as cargas inseridas. Diante desta questão, antes de submeter os filmes ao sistema fotocatalítico, se tornou importante identificar as cargas dispersas nos filmes.

Com isso, através de análises com imagens obtidas em MEV pelo método EDS, foi possível observar que os nanomateriais inseridos na matriz polimérica (com 3 e 5wt%) formaram aglomerados, apresentando uma baixa dispersão.

A baixa dispersão foi identificada porque ao realizar as imagens era possível observar regiões de um mesmo filme com muitos aglomerados e outra sem nenhuma carga.

Nas micrografias obtidas pelo modo BSE (elétrons retro-espalhados) foram identificados estes aglomerados na matriz polimérica. Com isso, o método de dispersão utilizado neste trabalho foi considerado pouco eficiente para dispersar nanomateriais. E, como foi dito anteriormente, muitas pesquisas [7, 8, 9, 10, 11] estão focando em estudos para melhorar a dispersão destas nanopartículas que possuem uma tendência muito grande de se aglomerarem. Entretanto, até o momento, nenhuma pesquisa apresentou um método padrão de alta eficiência que permita obter uma excelente dispersão de nanocargas.

Através do modo EDS é possível detectar Ti em objetos identificados na superfície do filme 34 (Figura 37), confirmando a presença de aglomerados na matriz polimérica. Já nas regiões de matriz o equipamento indica uma pequena presença de Ti, podendo indicar que além dos aglomerados existem também algumas partículas dispersas. O mesmo ocorreu no filme 31, ver Figura 38.

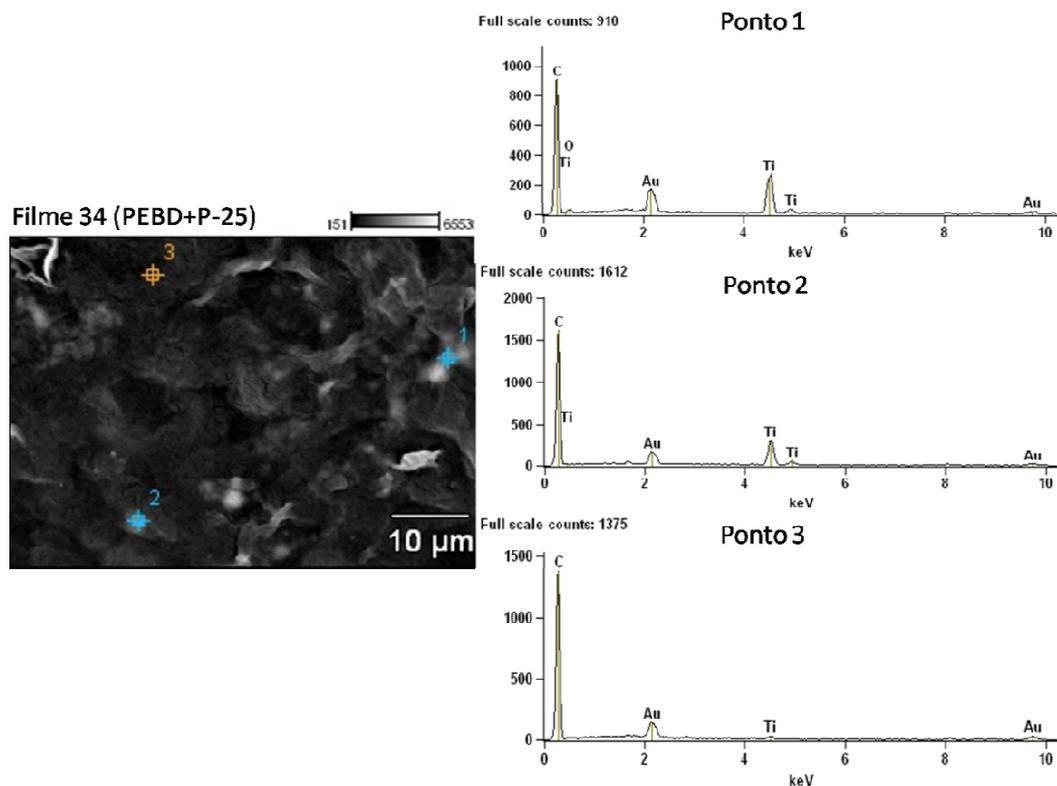


Figura 37: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 34

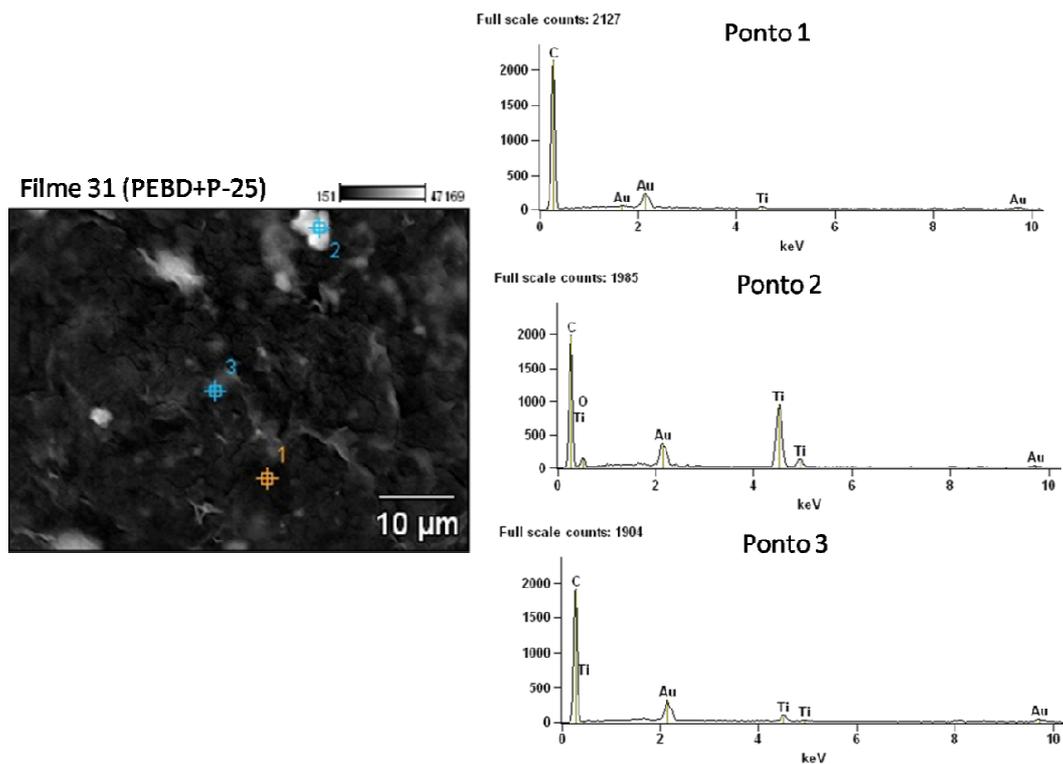


Figura 38: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 31

Para os filmes 35 e 39 (Figura 39 e Figura 40) não foi possível identificar Ti na matriz, indicando que a quantidade de carga dispersa na matriz é muito pequena ou nula.

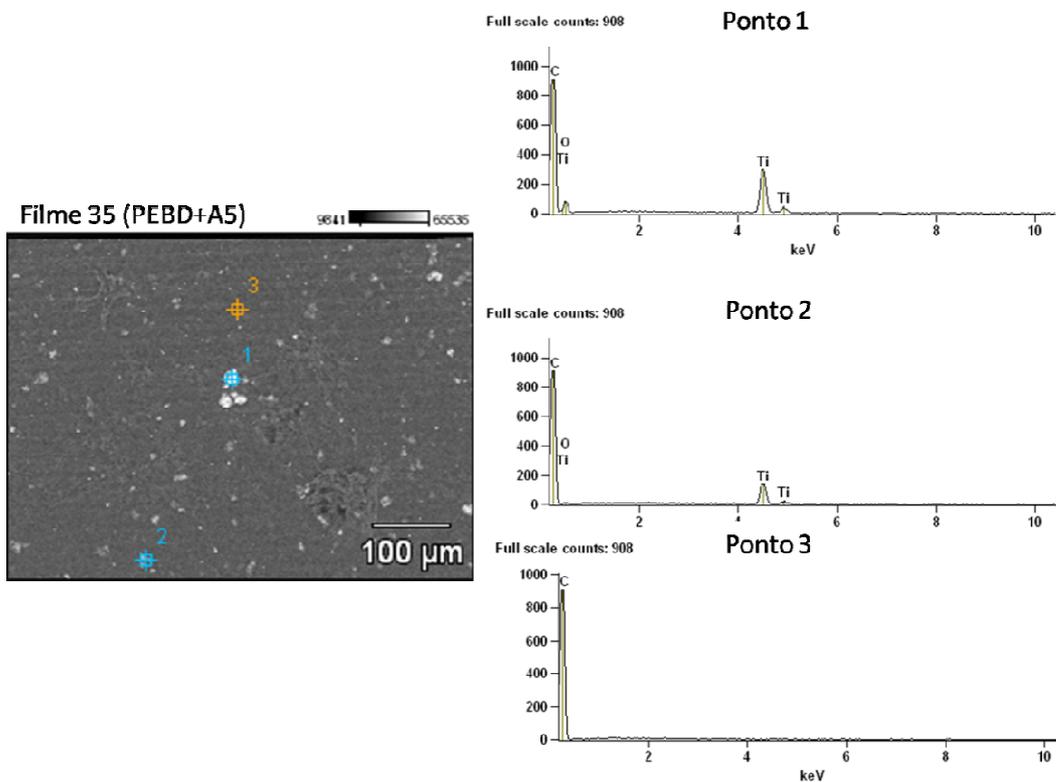


Figura 39: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 35

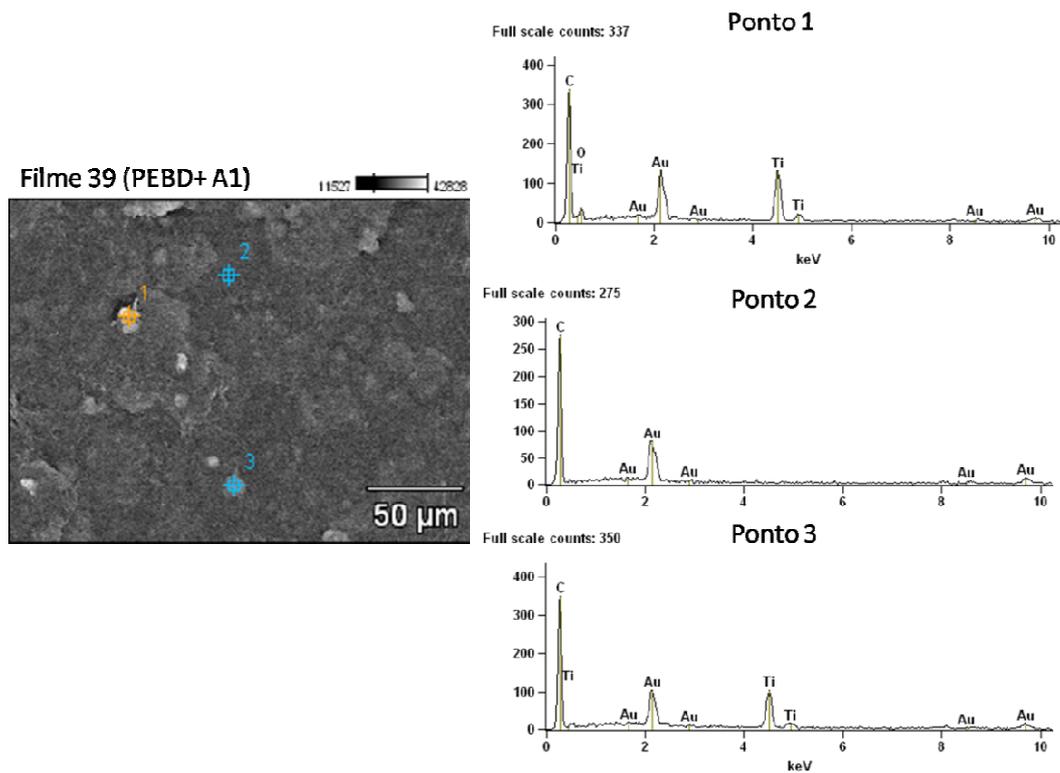


Figura 40: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 39

Na Figura 41 está a análise da superfície do filme 42. Podemos notar que existem duas regiões, uma com uma grande concentração de partículas aglomeradas e outra em que não se detectou Ti.

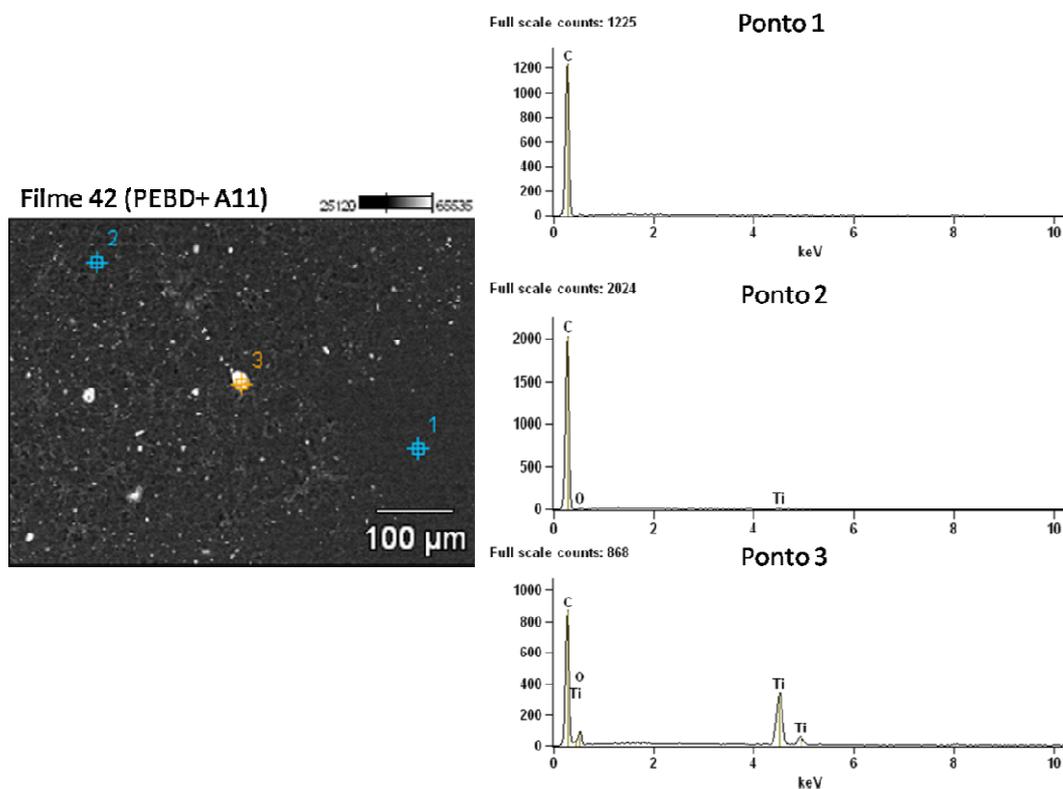


Figura 41: Imagens de MEV e análise em EDS do filme 42

Além disso, ao realizar a varredura de EDS em várias regiões das amostras de todos os filmes, o espectro sempre indicava a presença de Ti, confirmando a inserção das cargas na matriz polimérica durante a produção dos filmes.

Comparando as superfícies dos materiais produzidos através das imagens de MEV (modo BSE), podemos notar que a do filme de PEBD puro é lisa enquanto nos filmes de nanocompósitos é possível visualizar a presença das cargas aglomeradas, como apresentado na Figura 42.

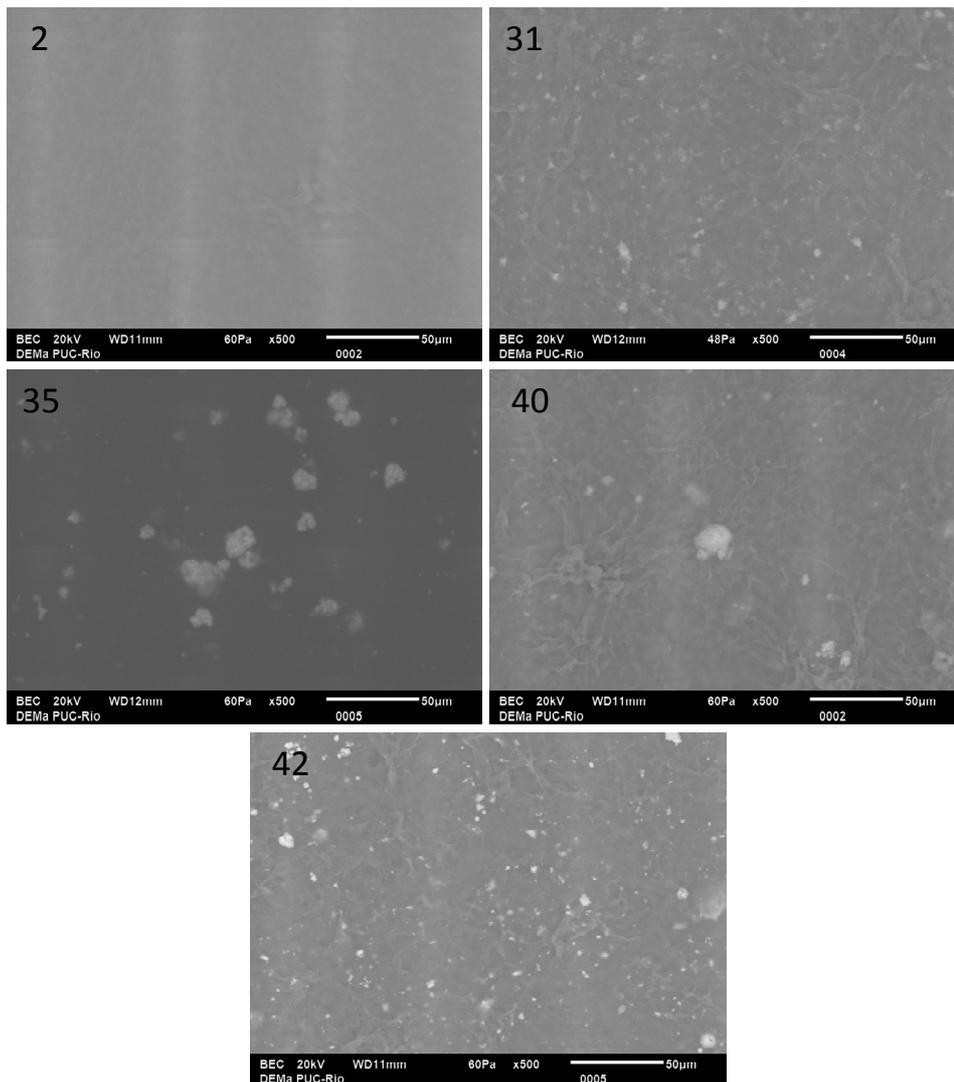


Figura 42: Imagens de MEV das superfícies dos filmes 2(PEBD), 31 (PEBD+P-25), 35 (PEBD+A5), 40 (PEBD+A1) e 42 (PEBD+A11).

5.3. Termogravimetria (TGA)

Os resultados obtidos por TGA permitiram confirmar a composição dos materiais produzidos e caracterizar o perfil de degradação do polímero.

Quando a temperatura do sistema é aumentada, o polímero sofre uma degradação e a massa final corresponde à carga inserida dentro da matriz polimérica. Com isso, através da TGA é possível classificar todos os filmes utilizados no sistema fotocatalítico de acordo com a porcentagem em peso das cargas.

A curva termogravimétrica característica de um polímero apresenta um único estágio de decomposição. Nestes filmes, ocorre uma pequena perda de massa até a temperatura de 100°C proveniente da água adsorvida na superfície, da umidade do ar. Depois, em temperaturas variando de 450 a 480°C, ocorre a degradação do material em maior velocidade, evidenciando o estágio único de decomposição, como apresentado na literatura [43, 44, 45].

Neste trabalho a técnica foi considerada eficiente para analisar os nanocompósitos formados pelo óxido de titânio (P-25) e nanotubos tratados (A5 e A11), pois estes possuem apenas água adsorvida na superfície. Com isso, ao final do processo a massa restante é a quantidade de carga que foi inserida no material.

No caso dos nanotubos de titanato não tratados (A1), a massa final da análise de TGA não corresponde exatamente à quantidade teórica de carga contida inicialmente no filme. Segundo Morgado et al [46] esse fato ocorre porque os TTNT sofrem dois processos de perda de massa distintos. A primeira perda de massa ocorre entre 0°C a 100°C, no qual os nanotubos perdem água adsorvida na superfície proveniente da umidade do ar. Geralmente este valor varia de acordo com a pressão atmosférica e período de tempo que estes materiais ficam armazenados. A segunda perda de massa que ocorre de 100°C a 500°C é relativa a água contida na composição estrutural dos nanotubos, que possuem como fórmula geral $\text{Na}_x\text{H}_{x-2}\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Ao elevar a temperatura do sistema até 500°C, os TTNTs mudam sua estrutura química de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ para TiO_2 (fase anatásio) e água. Ver Equação 6 [46]:



Por essa razão é preciso fazer uma correção no cálculo da porcentagem de carga de cada filme, onde se leva em consideração a massa final resultante da análise térmica de TGA somada com a perda de massa ocorrida no intervalo de 100°C a 500°C, pois este último valor será a perda da água que pertence à fórmula química dos titanatos inseridos inicialmente no filme.

Desta forma, o TGA foi realizado em duas etapas: primeiro foi realizado o TGA somente das cargas (P-25, A1, A5 e A11) e depois dos filmes de polímero e nanocompósito. Sendo que as análises do P-25, A5 e A11 foram realizadas por Marco Abreu [19]

Ao realizar o TGA somente das cargas é possível averiguar quanto de peso as cargas perdem isoladamente, permitindo descontar estes valores no resultados de TGA nos filmes que terão a perda do polímero mais a perda de água das cargas.

Como podemos observar nas curvas termogravimétricas da Figura 43 e nos valores da Tabela 6, a amostra A1 tem uma maior perda de massa enquanto nas outras amostras a perda é menor (menos de 3%). Nas amostras P-25, A5 e A11 a perda inicial de peso se refere à água adsorvida na superfície.

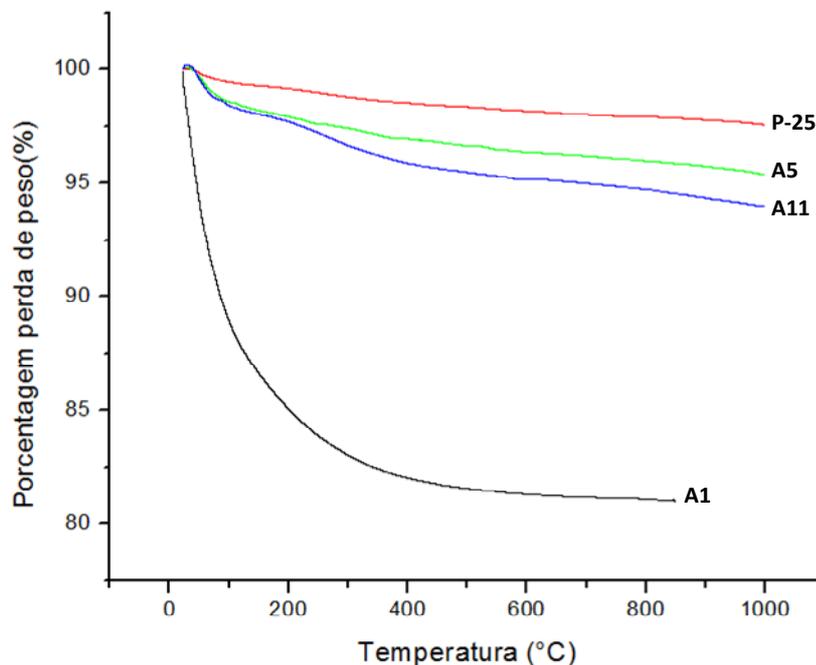


Figura 43: Curvas termogravimétricas do óxido de titânio comercial (P-25) [19], do nanotubo de titanato sem pós-tratamento (TTNT- A1) e dos nanomateriais pós-tratados (A5 a A11) [19].

Tabela 6: Perda de peso das cargas na análise de TGA

Perda de peso (%)		
	até 100°C	100°C-500°C
P-25	0,54	1,08
A1	10,97	7,32
A5	1,41	1,93
A11	1,57	2,94

Na amostra A1 a perda de massa até 100°C foi de aproximadamente 10,97% enquanto de 100°C a 500°C foi de 7,32%. Este segundo valor está de acordo com os resultados encontrados por Morgado et al [46] nos quais a perda de massa dos TTNTs sem tratamento entre as temperaturas de 100°C a 500°C ficaram na faixa de 7 a 9% [46].

Na Tabela 7 podemos analisar a porcentagem de massa final resultante do processo, que é a quantidade de carga contida em cada filme, e que confirma a porcentagem de nanomateriais inseridos durante a produção. Em todos os filmes os valores da TGA foram muito próximos dos valores estimados após cada processo.

Tabela 7: Resultados da Termogravimetria (TGA)

Filmes	Composição	Onset (°C)	% da massa final TGA	Valor real
2	PEBD	461,6	0,18	0,18
31	PEBD+ P-25	476,99	5,28	5,28
32	PEBD+ P-25	476,25	10,62	10,62
33	PEBD+ P-25	481,44	1,81	1,81
34	PEBD+ P-25	476,72	3,60	3,60
35	PEBD+A5	473,29	3,09	3,09
39	PEBD+A1	454,57	4,57	4,95
40	PEBD+A1	468,54	2,37	2,57
42	PEBD+A11	477,82	3,75	3,75

← Massa final do TGA + % em perda de H₂O estrutural

As temperaturas em que a degradação de todos os filmes ocorreu em maior velocidade (*Onset*) estão próximas, variando de 454,57°C a 481,44°C (vide Tabela 7 e Figura 44). Estes valores estão de acordo com o que foi encontrado na literatura [44, 45]. A temperatura mais baixa se refere ao polietileno puro (PEBD) e ao filme 39 (PEBD+A1) indicando uma menor estabilidade térmica do polímero puro e do filme com reforço de nanotubo de titanato sem pós-tratamento. Os valores mais altos são referentes aos filmes compostos por cargas que possuem os

nanomateriais à base de TiO_2 com a fase anatásio (P-25, A5 e A11). Este resultado indica que ao inserir estas cargas, ocorre um aumento na temperatura de degradação do polímero, contrariando a literatura, em que cargas metálicas geraram uma menor temperatura de degradação do PEBD [44]. Além disso, podemos notar que os filmes 31 e 32 possuem temperaturas *onset* muito parecidas, confirmando que possivelmente possuem propriedades semelhantes já que foram produzidos no mesmo processo. O mesmo ocorre com os filmes 33 e 34 que foram produzidos no mesmo sistema e possuem *onsets* com uma pequena diferença de 5°C .

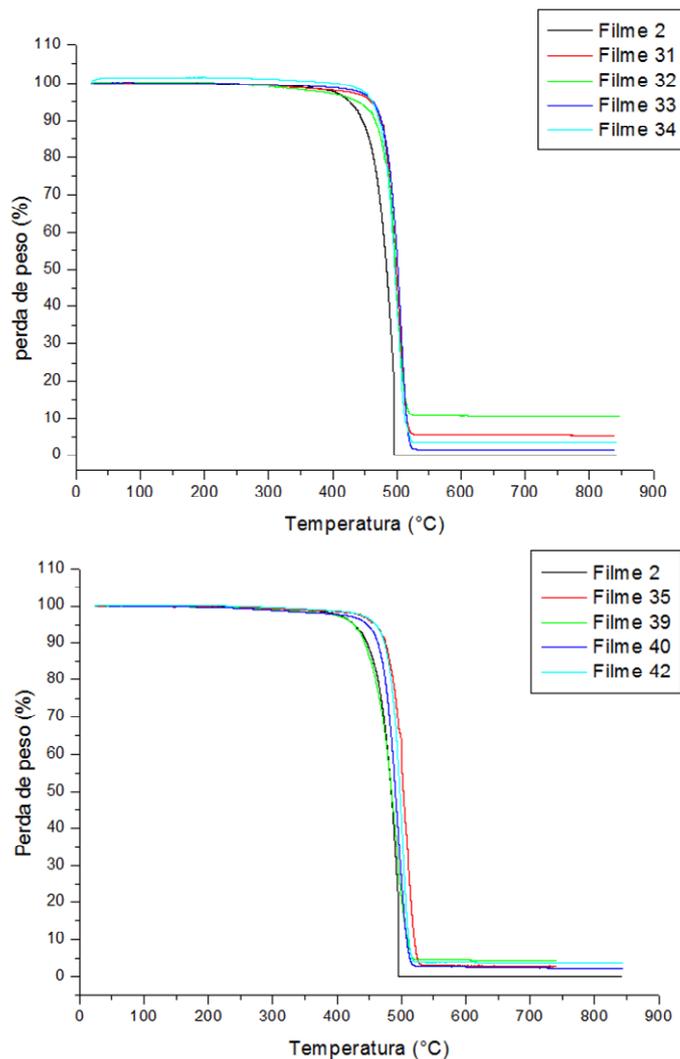


Figura 44: Curvas termogravimétricas de todos os filmes produzidos: (a) Filme de PEBD puro (filme 2) com os filmes de PEBD+P-25 (filmes 31, 32, 33 e 34), e (b) Filme de PEBD puro (filme 2) com os filmes de PEBD+A5, A1 e A11, respectivamente filmes 35, 39 e 42.

Ao analisar as curvas termogravimétricas de cada filme (Figura 45), podemos observar que os filmes 31 e 32 (compostos com TiO_2) que foram

produzidos no mesmo sistema possuem, próximo à temperatura de 375°C, uma perda de massa inicial significativa de 1,51% e 2,368%, respectivamente. Já os filmes 33 e 34 (Figura 46), que foram produzidos juntos em outro sistema e também possuem como carga o TiO₂, não possuem essa perda de peso inicial. Os outros filmes de polímero e outras cargas (A1, A5 e A11) também não apresentaram esta perda inicial de massa. Desta forma, fica evidente que esta perda no início do processo não deve estar relacionada com o tipo de carga, mas sim com as variáveis de cada processo, como a temperatura do sistema, temperatura do ambiente e principalmente, a umidade do ar durante o processo e durante a secagem.

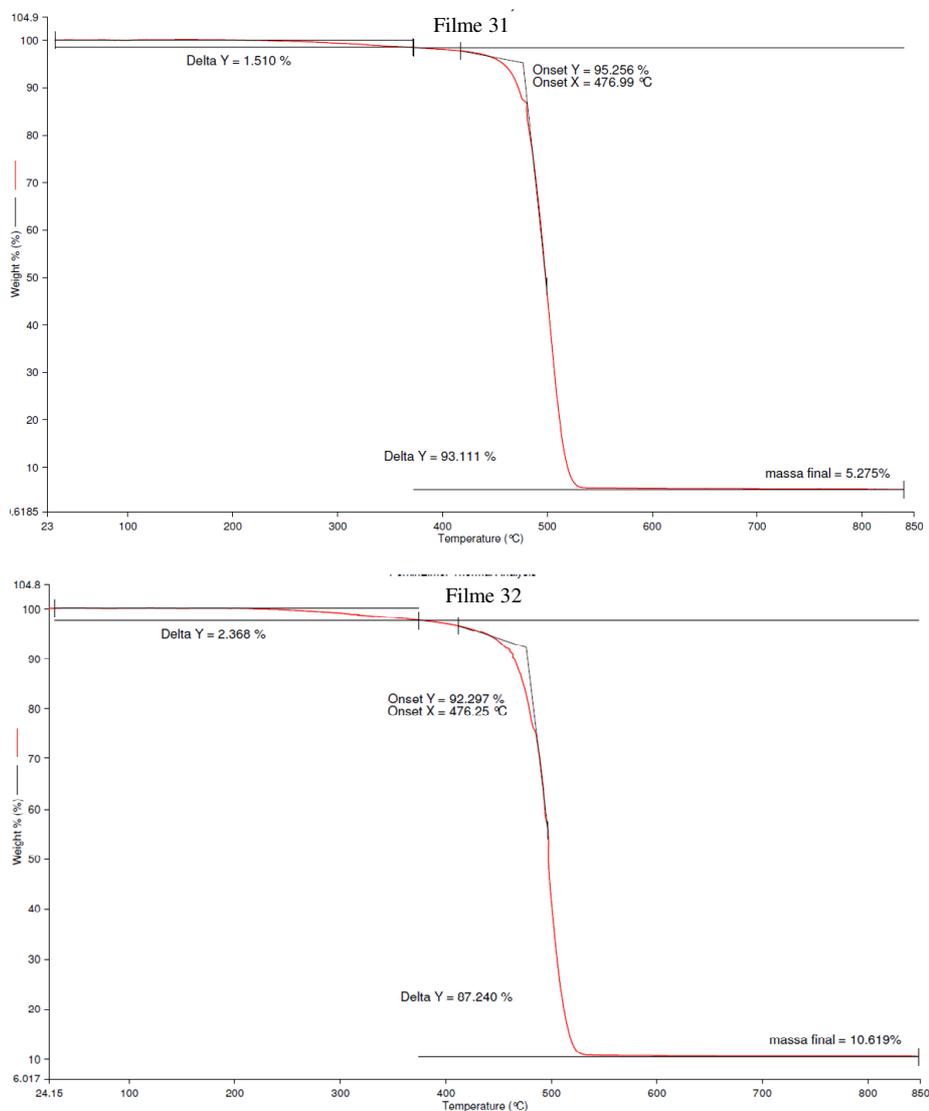


Figura 45: Curvas termogravimétricas dos filmes 31 e 32.

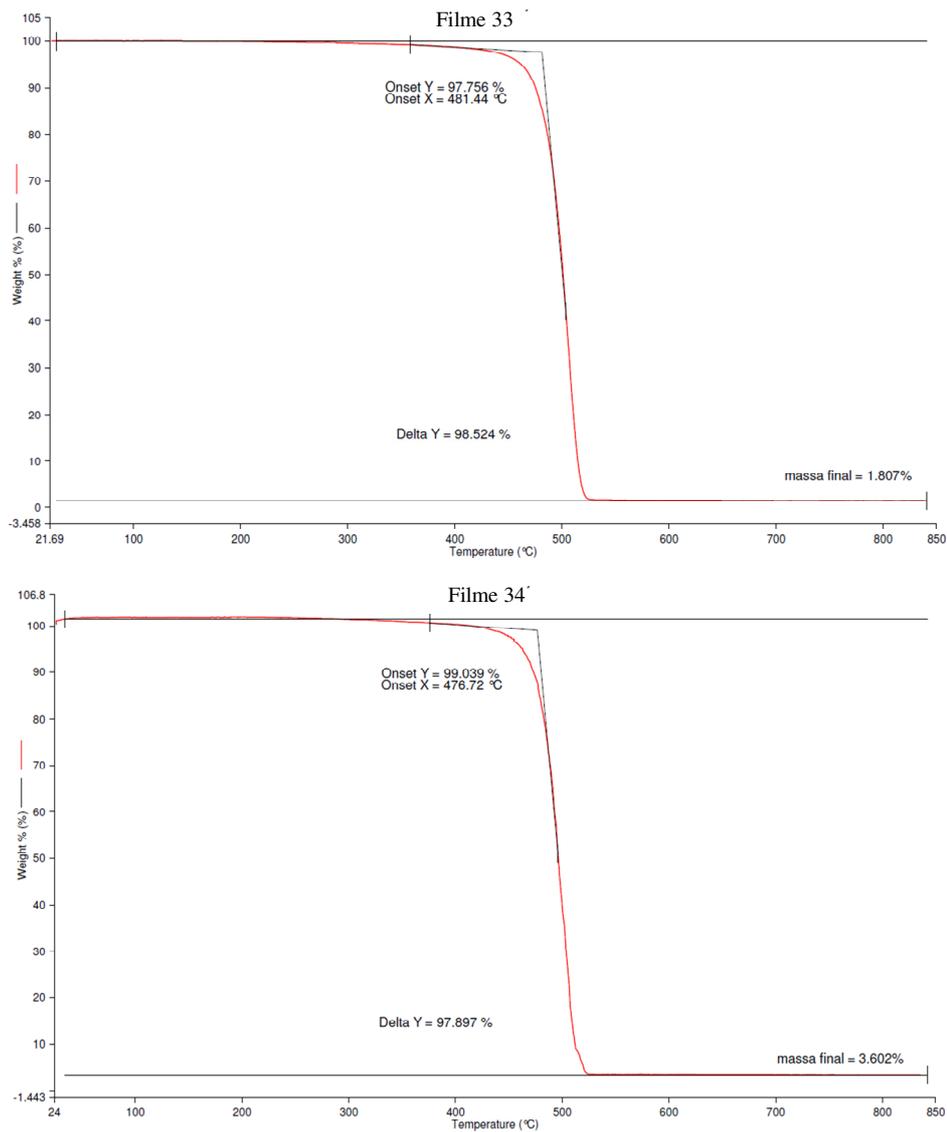


Figura 46: Curvas termogravimétricas dos filmes 33 e 34.

Além disso, analisando os resultados de TGA é possível sugerir que as propriedades dos filmes produzidos não são muito diferentes, apesar das variações de parâmetros do sistema de produção dos filmes.

5.4. Sistema fotocatalítico

Os filmes inseridos no sistema de fotodegradação foram divididos em três grupos, de acordo com a porcentagem em peso real das cargas encontradas nas análises de TGA:

Grupo 1- Filmes de nanocompósitos com 2,5wt% a 4wt% de carga

Grupo 2- Filmes de nanocompósitos com 4wt% a 6wt% de carga

Grupo 3- Filmes de nanocompósitos com várias porcentagens de P-25

No Grupo 1 o objetivo é comparar a degradação entre os diferentes tipos de cargas com porcentagens em peso variando de 2 a 4wt%. Como podemos observar na Figura 47 e na Tabela 8, os filmes que mais degradaram foram os de número 34 e 35 com as cargas de P-25 e A5, respectivamente. O filme 35 degrada de forma aproximadamente linear enquanto o filme 34 possui algumas oscilações nas medidas que podem ser causadas pela margem de erro da balança utilizada para medir o peso dos filmes durante o processo fotocatalítico. No início do processo, o filme 35 degrada mais rapidamente do que o filme 34, entretanto depois de 120 horas o filme 34 aumenta a intensidade de degradação. No final, o filme 34 degrada 3% a mais do que o filme 35. Isso pode demonstrar que a inserção de titanatos tratados termicamente possui uma atividade fotocatalítica em filmes poliméricos similar ao óxido de titânio comercial.

Os filmes 2 e 40 praticamente não perderam peso. No caso do filme 2 é devido ao polímero puro (PEBD) que não degrada com radiação UV, como foi visto na literatura [4, 37]. O filme 40 correspondente à amostra A1 também não degrada, confirmando que os nanotubos de titanato sem um pós-tratamento não possuem atividade fotocatalítica, como alguns pesquisadores também já haviam afirmado [19, 32]. E neste experimento fica muito claro, pois o filme composto com nanotubos degrada praticamente o mesmo que o polietileno puro.

O filme 42 com a carga A11 degrada mais do que o filme com nanotubos de titanato (filme 40) e polietileno puro (filme 2), porém apresenta uma atividade fotocatalítica muito inferior aos filmes compostos por A5 e P-25 (filme 35 e 34, respectivamente). Este resultado já era esperado, pois no abatimento de NO_x o A11 teve uma atividade fotocatalítica inferior ao P-25 e ao A5 [19], como pode ser visto na Tabela 2 na página 28.

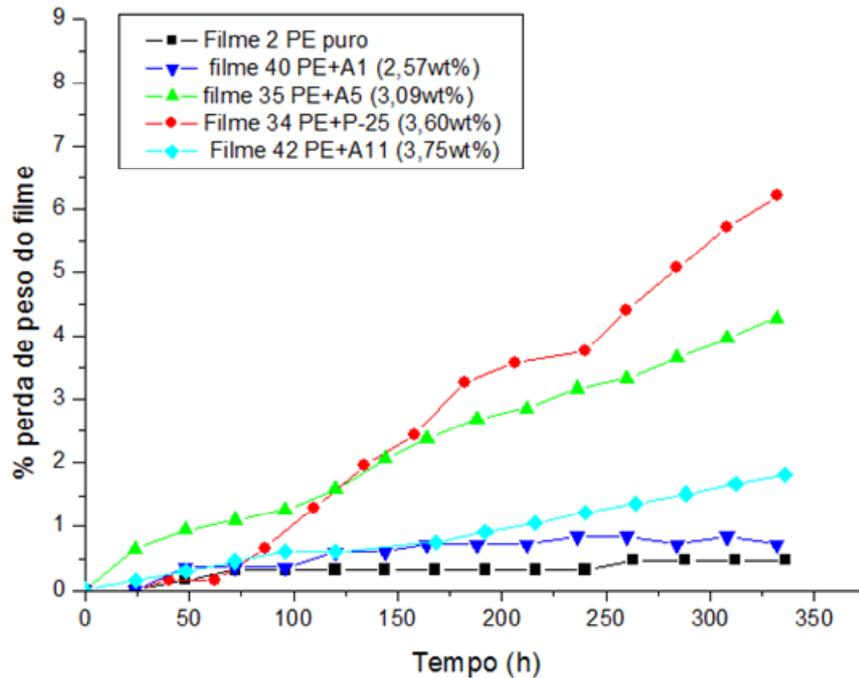


Figura 47: Perda de peso dos filmes expostos a radiação UV durante aproximadamente 340 horas.

Tabela 8: Porcentagem de perda de peso total dos filmes com 2 a 4wt% de carga depois de 360 horas de irradiação UV.

FILME	COMPOSIÇÃO	% DE CARGA	% PERDA DE MASSA
2	PEBD	X	0,48
40	PE+A1	2,57	0,72
35	PE+A5	3,09	4,29
34	PE+P-25	3,60	7,68
42	PE+A11	3,75	1,98

No segundo grupo foram comparados os filmes de nanocompósitos com porcentagem de perda de peso variando de 4 a 6wt% de carga. Como podemos observar na Figura 48 e na Tabela 9, o filme 31 com P-25 degradou mais do que os filmes 39 e 42 com cargas de A1 e A11, respectivamente. O filme 39 praticamente não perdeu peso, degradando quase que o mesmo que o filme 2 de polímero puro, corroborando com o resultado obtido no grupo 1 em que o filme 40 com carga A1 também quase não degradou. Já o filme 42 perdeu 2% do seu peso inicial, muito menos do que o filme 31 que perdeu perto de 20% do seu peso.

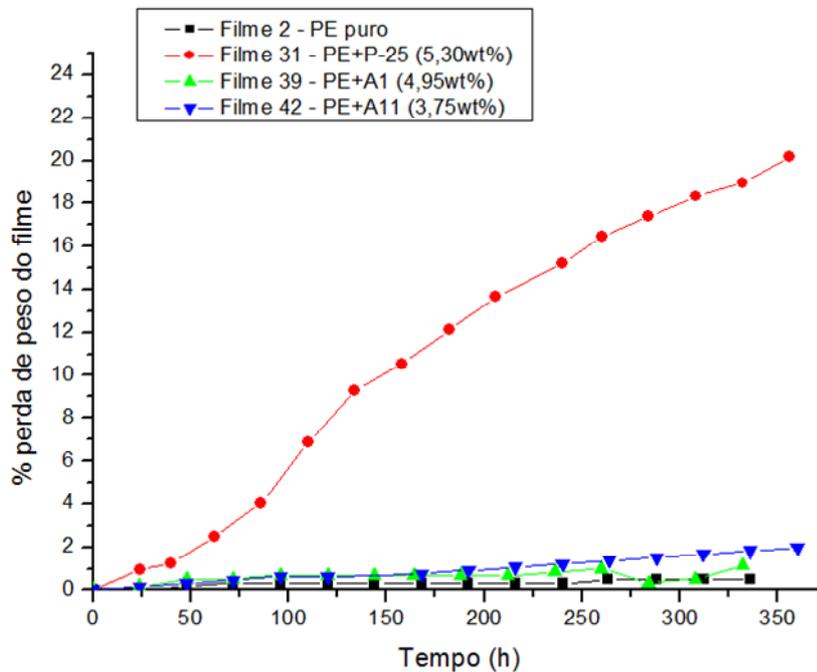


Figura 48: Perda de peso dos filmes expostos a radiação UV durante aproximadamente 360 horas.

Tabela 9: Porcentagem da perda de peso dos filmes com 4 a 6wt% de carga depois de 360 horas de irradiação UV.

FILME	COMPOSIÇÃO	% DE CARGA	% PERDA DE MASSA
2	PEBD	X	0,48
31	PE+P-25	5,30	20,19
39	PE+A1	4,95	1,17
42	PE+A11	3,75	1,98

Devido à boa atividade fotocatalítica apresentada pelos filmes de matriz polimérica com cargas de óxido de titânio (P-25), é válido realizar uma análise de todos os filmes com diferentes concentrações desta carga.

Por isso, o terceiro grupo é formado por todos os filmes com cargas de P-25 em várias concentrações, com o objetivo de comparar o efeito da proporção matriz/carga. Na Figura 49 e na Tabela 10 está exposta a porcentagem de perda de peso de todos os filmes. É possível notar que ao aumentar a porcentagem de carga até aproximadamente 5% no composto, a fotodegradação também aumenta. Porcentagens maiores, como a do filme 32 obtiveram um desempenho muito inferior.

Estes resultados podem ter duas possíveis explicações. A primeira está relacionada à dispersão das cargas na matriz, pois como foi observado em algumas imagens de MEV, estas partículas ficaram muito aglomeradas. A causa da aglomeração está relacionada com o processo de fabricação destes filmes que incluía apenas o ultrassom como um método de dispersão. Diante desta questão é possível que o pedaço do filme 31 inserido no sistema fotocatalítico tivesse muitas partículas aglomeradas enquanto o pedaço do filme 32 possuía uma região com baixíssima concentração de cargas. A outra justificativa possível é a saturação no ganho de propriedades do material. Teoricamente quanto maior a porcentagem em peso de carga, maior seriam os ganhos nas propriedades. Entretanto pode existir um máximo de aumento no ganho das propriedades independente da adição de mais carga. Por exemplo, o filme 31 com 5,30 wt% pode ter degradado mais que o filme 32 com 10,60 wt% porque o ganho máximo de propriedades de degradação obtido ocorre quando é inserido aproximadamente 5wt% de carga neste material. Desta forma, não necessariamente vale a pena inserir uma grande quantidade de cargas em uma matriz polimérica.

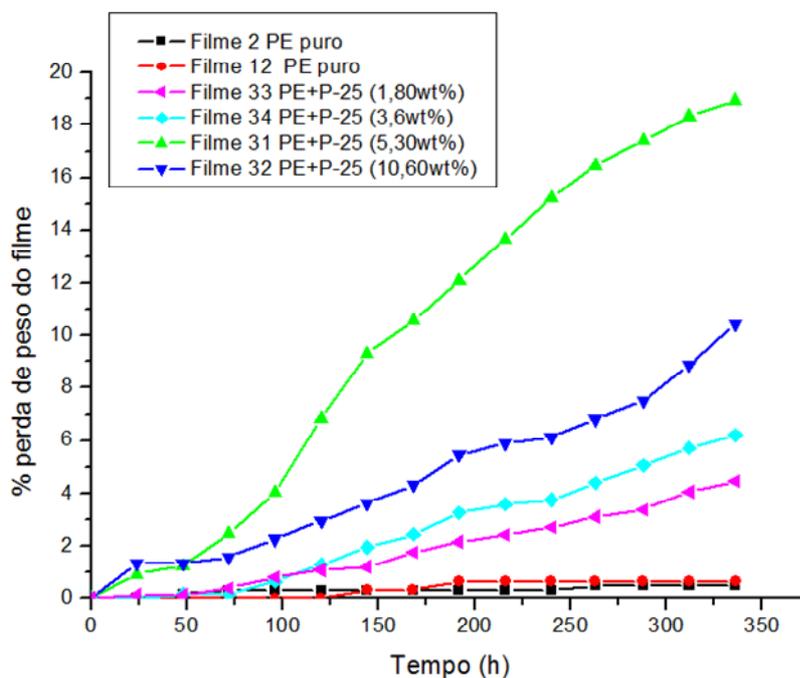


Figura 49: Perda de peso dos filmes expostos a radiação UV durante aproximadamente 360 horas.

Tabela 10: Porcentagem da perda de peso dos filmes com carga de P-25 depois de 360 horas de irradiação UV.

FILME	COMPOSIÇÃO	% DE CARGA	% PERDA DE MASSA
2	PEBD	X	0,48
12	PEBD	X	0,65
33	PE+P-25	1,80	7,68
34	PE+P-25	3,60	5,15
31	PE+P-25	5,30	20,19
32	PE+P-25	10,60	11,59

Os resultados obtidos nos filmes reforçados por P-25 nestes experimentos são diferentes dos artigos estudados com outros tipos de óxido de titânio. Por exemplo, o filme 33 com 1,8w% de P-25 degradou 7,68% enquanto Xu Zhao et al [20] obtiveram 10% de degradação em filme de PE+ 1wt% de TiO₂ exposto a luz solar. E, como foi dito anteriormente, a degradação em radiação solar é sempre menos eficiente do que em lâmpadas UV. Wasim Asghar et al [4] também obtiveram uma redução de peso de 10,6% com os filmes PE+1wt% de TiO₂, expostos por 300 horas a uma potência total de 12 W (no presente trabalho foi utilizado um total de 24 W). Essas diferenças podem ser devidas a variações na produção dos filmes, na dispersão das partículas (o método utilizado não é citado por nenhum dos dois artigos), ou pelas diferentes condições ambientais em que cada experimento foi realizado.

Como foi discutido por Wenjun Fa [2], a umidade do ar tem uma forte influência na eficiência fotocatalítica dos polímeros. Quanto maior a umidade do ar, maior a degradação destes filmes. Entretanto, os artigos dedicados a esse tema detalham pouco as condições ambientais em que este tipo de experimento foi realizado. No presente trabalho, a umidade do ar estava em torno de 41%, podendo ser baixa para ocorrer uma maior degradação. Este fator deve ser analisado no futuro por influir diretamente na eficiência fotocatalítica das partículas de TiO₂.

5.5. Análise das superfícies dos filmes com o Microscópio Eletrônico de varredura (MEV)

Após retirar os filmes do sistema fotocatalítico, uma informação relevante obtida nas micrografias de MEV foi a comparação da superfície dos filmes antes e depois da fotodegradação.

A Figura 50 e a Figura 51 mostram a superfície dos filmes 31(PEBD+ 5,30W% de P-25) e 34 (PEBD+ 3,60w% de P-25) antes e depois da fotodegradação. Inicialmente a superfície dos filmes é um pouco rugosa, mas bastante homogênea, enquanto após a fotodegradação a superfície apresentou rachaduras e buracos.

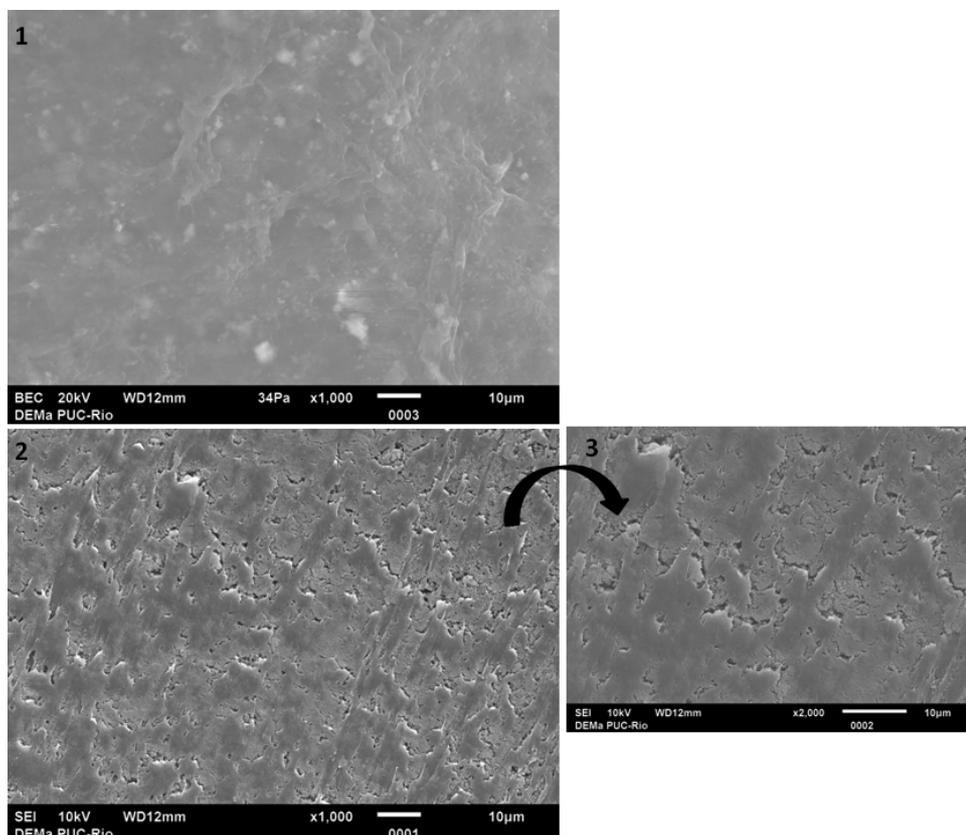


Figura 50: Superfície do filme 31 (PEBD+ 5,30wt% de P-25). (1) antes da fotodegradação; (2) Após a fotodegradação; (3) superfície após a fotodegradação apresentada em maior aumento.

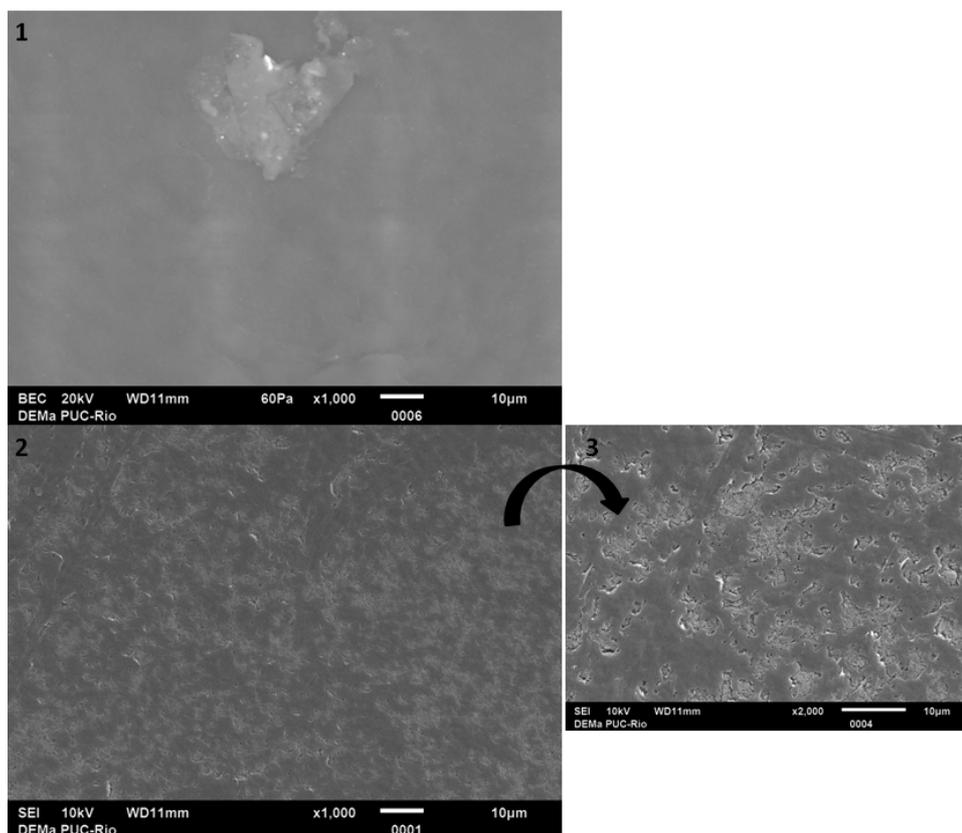


Figura 51: Superfície do filme 34 (PEBD+ 3,60wt% de P-25). (1) antes da fotodegradação; (2) Após a fotodegradação; (3) superfície após a fotodegradação apresentada em maior aumento.

Devido à baixa dispersão, foi necessário procurar regiões em que a degradação fosse visível na superfície dos filmes, que são encontradas somente em algumas partes em que a presença de Ti é mais expressiva.

5.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O objetivo desta caracterização é identificar alguma variação nas características destes materiais para averiguar se a falta de controle da temperatura durante o processamento dos filmes influenciou a estrutura cristalina destes polímeros e, conseqüentemente, suas propriedades. Isto pode ter ocorrido porque a temperatura de processamento e resfriamento de um polímero tem forte influência na organização da estrutura cristalina [42]. A questão é tentar compreender também os resultados obtidos na fotodegradação e UV-Vis, que não foram conforme o esperado. Outro dado que se pode obter com o DSC é o grau de cristalinidade dos filmes.

Até o momento pode-se afirmar que a diferença nas propriedades fotocatalíticas dos filmes se deve à aglomeração das cargas na matriz polimérica, e como foi dito anteriormente, as cargas produzidas por Marco Abreu [19] possivelmente aglomeraram mais que o P-25 devido à maior área específica, que aumenta a atração entre as partículas.

Diante destas questões, optou-se por realizar o DSC nos seguintes filmes:

Filmes 2 e 12: são filmes de PEBD produzidos em sistemas diferentes. O objetivo é investigar se as variantes do processo de fabricação modificam suas propriedades e estrutura cristalina.

Filmes 31 e 33: os dois são compostos por PEBD+P-25, mas processados em dias diferentes. Como tiveram comportamentos térmicos diferentes no TGA (Figura 45 e Figura 46), é interessante investigar se existem diferenças entre eles. Neste caso, os filmes 32 (produzido junto com o 31) e o filme 34 (produzido junto com o 33) não foram avaliados por se considerar que as propriedades oriundas da estrutura do polímero são as mesmas por terem sido fabricados juntos.

Filmes 35, 39 e 42: foi escolhido um filme de cada tipo de carga utilizada, A5, A1 e A11, para avaliar se ocorrem mudanças ao modificar a carga inserida no polietileno.

Para a análise de DSC todos os filmes foram submetidos a corridas com as mesmas condições de temperatura, taxa de aquecimento/resfriamento, atmosfera e tempo. Além disso, foram realizados dois aquecimentos, sendo o primeiro com o objetivo de retirar a memória da amostra e remover os resíduos de solvente ou de outros elementos que poderiam interferir nos resultados. As curvas são apresentadas na Figura 52 e na Figura 53.

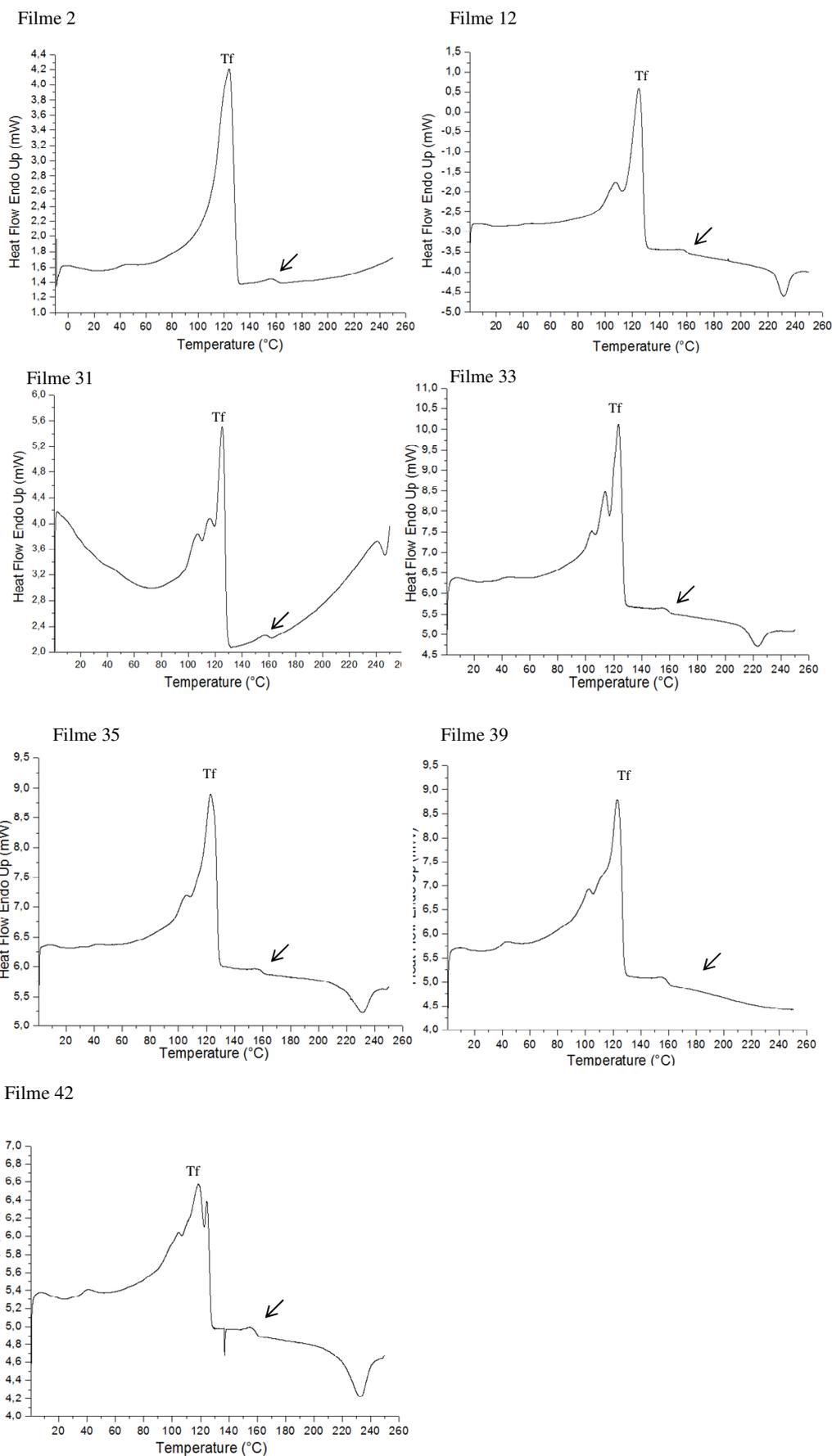


Figura 52: Curvas de DSC do 1° aquecimento

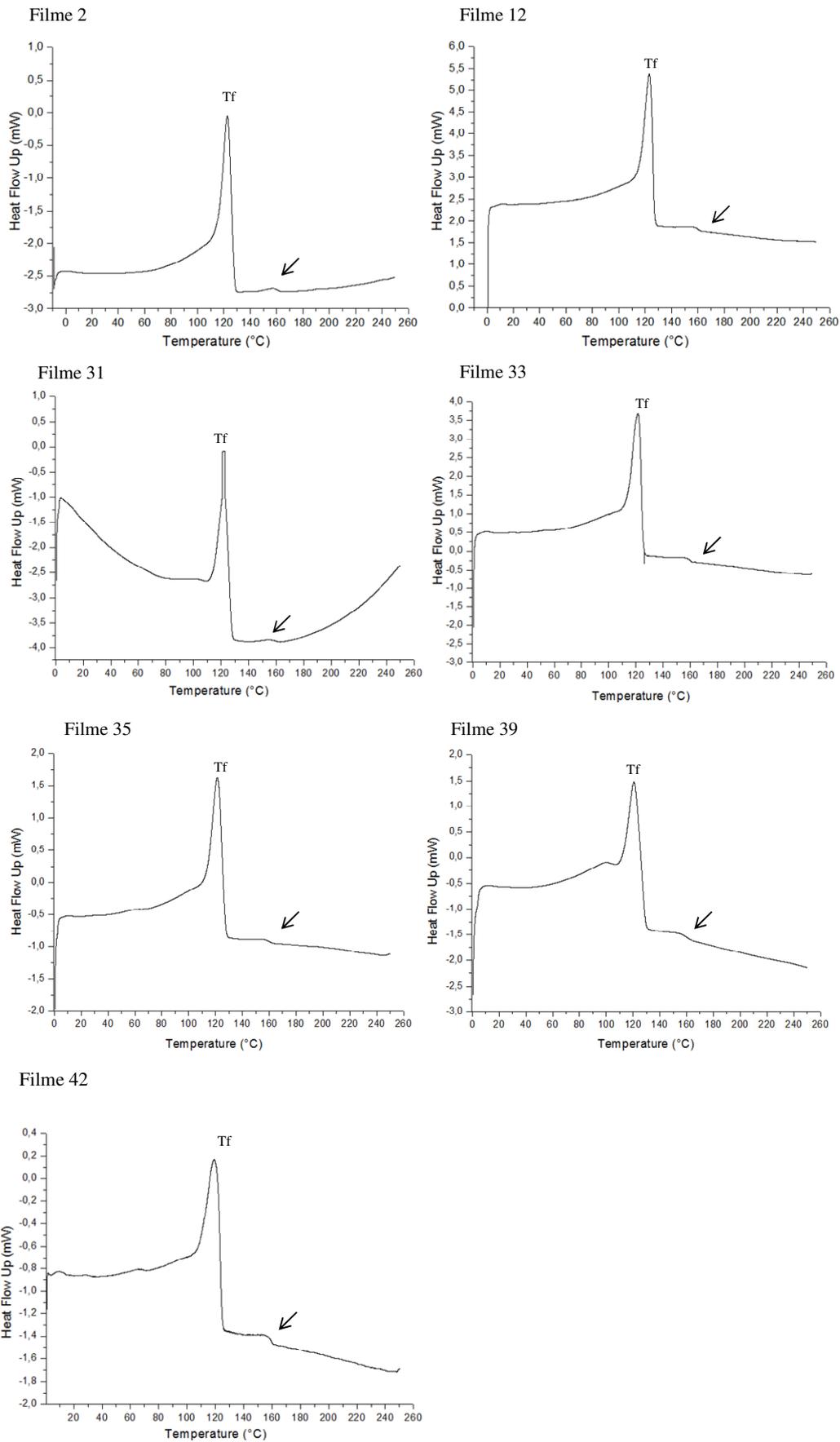


Figura 53: Curvas de DSC do 2° aquecimento

As curvas de DSC do 1° e 2° aquecimento evidenciam um pico endotérmico que é característico da temperatura de fusão do material (T_f), como podemos ver na Figura 52 e na Figura 53.

Em todos os filmes este pico possui uma forma semelhante, mas com larguras e intensidades diferentes, pois a área abaixo da curva varia de acordo com o tipo de material. Esta área nos fornece o valor de entalpia de fusão (ΔH_f).

Em relação à entalpia de fusão (ΔH_f) foi preciso realizar um cálculo para descontar a massa referente às cargas. Este cálculo deve ser feito porque a entalpia obtida através da área do pico é dada em Joule/grama, e este valor está baseado no peso total da amostra inserida no equipamento. Entretanto, para os nanocompósitos, este peso inicial contém polímero e uma quantidade de cargas, dependendo da concentração. E como as cargas não sofrem fusão nesta temperatura, é preciso calcular o valor real de ΔH_f em relação ao peso inicial do polímero, sem o peso das cargas, pois somente o polímero sofre fusão. Na Tabela 11 estão explicitados os valores obtidos deste cálculo.

Tabela 11: Tabela com os valores da entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos por DSC

	FILME 31	FILME 33	FILME 35	FILME 39	FILME 42
Massa inserida no equipamento (mg)	4,430	4,707	3,145	5,356	3,005
Porcentagem de carga (%)	5,300	1,81	3,1	4,95	3,75
Massa de carga total inserida (mg)	0,235	0,085	0,097	0,265	0,113
Massa de polímero total inserida (mg)	4,195	4,622	3,048	5,091	2,892
Entalpia total (J/g)	26,123	54,4975	49,1444	53,4665	44,2408
Área do pico (mJ)	115,777	256,52	154,559	286,367	132,944
Entalpia do polímero inserido (J/g)	27,597	55,502	50,717	56,251	45,965

Na Tabela 12 aparecem os dados adquiridos na análise de DSC. É possível notar que todos os filmes possuem T_f do PEBD com valores muito próximos, variando de 120°C a 122°C. Estes valores estão de acordo com o valor teórico de 115°C e com outros experimentos encontrados na literatura que obtiveram temperaturas variando de 115 a 120°C [44, 45, 47, 48, 49].

Tabela 12: Dados obtidos no DSC

Filme	Matriz	Tipo de Carga	Porcentagem em peso(%) REAL (Valores TGA)	Início da Fusão (ONSET)	Temperatura de fusão Tf (°C)	* ΔH total(J/g)	** ΔH do polímero no Tf (J/g)
2	PEBD	sem carga	0,20%	112,83	122,67	67,72	67,72
12	PEBD	sem carga	x	113,44	123,32	80,87	80,87
31	PEBD	P-25	5,30%	113,64	122,51	26,12	27,59
33	PEBD	P-25	1.81%	113,46	121,69	54,50	55,50
35	PEBD	A5	3.1%	113,32	121,61	49,15	50,72
39	PEBD	A1	4.95%	111,79	120,83	53,47	56,25
42	PEBD	A11	3.75%	107,87	120,00	44,24	45,97

*ΔH Total = valor de entalpia da massa total inserido no equipamento

** ΔH do polímero no Tf= valor de entalpia somente do polímero, descontando a massa de carga contido no filme inserido para realizar a medida.

Por outro lado, apesar da T_f não ter variado muito entre os diferentes tipos de filme, a entalpia de fusão (ΔH_f) varia muito em cada caso. Entre os filmes de polímero puro, ΔH_f do filme 12 é muito maior do que do filme 2, indicando uma maior estabilidade química para o filme 12. Este resultado indica que podem existir diferenças entre estes dois filmes de PEBD, fabricados em sistemas diferentes.

Analisando os dois filmes reforçados com cargas de TiO_2 , também existe uma grande variação de ΔH_f , pois o filme 31 possui um valor muito menor do que o filme 33, apesar das temperaturas de fusão serem praticamente iguais. Essa discrepância nos valores de entalpia indica que o filme 33 (e possivelmente do filme 34 produzido no mesmo sistema) precisa receber mais energia para mudar de fase do que o filme 31 (e conseqüentemente do que o filme 32), possuindo então maior estabilidade. Este resultado também pode explicar o fato dos filmes 33 e 34 terem degradado muito menos do que os filmes 31 e 32, mesmo considerando a variação na concentração de cargas, pois a degradação dos filmes não foi proporcional à quantidade de carga contida em cada amostra.

Os filmes 35, 39 e 42 apresentam uma variação de entalpia de fusão (ΔH_f), mas não é possível afirmar que houve uma modificação muito grande no comportamento térmico destes materiais com a adição de diferentes cargas. Além disso, estes valores estão próximos ao do filme 33, indicando um grau de estabilidade semelhante.

Ao comparar os valores de entalpia de fusão dos filmes de PEBD puro e dos filmes de nanocompósitos, observa-se que a ΔH_f dos nanocompósitos é menor do

que a dos polímeros puros, indicando uma menor estabilidade química dos nanocompósitos. Este resultado é positivo uma vez que a menor estabilidade química pode estar relacionada com a aceleração do processo de fotodegradação dos filmes com polietileno de baixa densidade reforçados com nanomateriais à base de óxido de titânio.

Analisando as curvas do DSC na Figura 52 e na Figura 53, nenhum filme apresentou uma mudança da linha de base antes do primeiro pico endotérmico o que indicaria a temperatura de transição vítrea (T_g).

Comparando as curvas do primeiro e segundo aquecimentos (Figura 52 e Figura 53), é notório que em todos os filmes o pico endotérmico da T_f apresenta mais de um pico no primeiro aquecimento, sugerindo a presença de outros elementos que no segundo não estão presentes, como por exemplo, impurezas ou resíduos do solvente utilizado para dissolver o polímero e dispersar as cargas. Tais picos também não aparecem nas curvas de DSC de PEBD da literatura [44, 45, 47, 48, 49]. Em todos os casos, estes primeiros picos se iniciam a partir de 80°C tendo seu pico máximo entre 100°C a 120°C. Uma das possibilidades é a evaporação de resíduos do ciclohexano que permaneceu no filme após a secagem, pois sua temperatura de ebulição é de 81,5°C.

No primeiro aquecimento de quase todos os filmes (12, 31, 33, 42, 35) aparece um pico exotérmico em temperaturas variando de 223 a 235°C (Figura 52 e Figura 53). Não foi encontrado na literatura análise de DSC em polietileno de baixa densidade que chegue a temperaturas próximas de 250°C. Geralmente a temperatura máxima atingida é ~180°C [45,47,48,49], pois o interesse é analisar a T_g e a T_f . Somente, em um trabalho, realizado por Coelho et al [44], a análise de DSC do PEBD foi até 400°C, mas esse pico não foi encontrado. A decomposição do PEBD na temperatura deste pico exotérmico é descartada considerando que na TGA a temperatura de degradação do PEBD ficou na faixa de 450°C a 480°C (Vide Tabela 7, pag. 76), e também não é possível que seja a degradação do TiO_2 , pois sua T_f está em torno de 1843°C. Coelho et al [44] realizaram análise de DSC de 50°C até 550°C e TGA no polietileno de baixa densidade e encontraram um pico endotérmico no DSC na faixa de 400°C a 450°C, que coincide com a temperatura de degradação do polímero obtida por TGA.

Em todos os filmes encontrou-se no 1° e 2° aquecimento uma mudança horizontal na linha de base após o pico endotérmico da T_f em temperatura próxima de 160°C (indicado por seta na Figura 52 e na Figura 53). Segundo Mothé et al [43] mudanças na linha de base após picos endotérmicos ou exotérmicos podem ser causados por variações de massa, razão de aquecimento ou calor específico da amostra. Na literatura [44] este fenômeno também não foi encontrado nas curvas de DSC de PEBD.

Além disso, outra informação relevante obtida através da técnica de DSC é o grau de cristalinidade dos polímeros. A cristalinidade é determinada pelo arranjo ordenado das cadeias moleculares, que depende da taxa de resfriamento durante a solidificação. Quanto mais lento o resfriamento, mais tempo as cadeias possuem para se organizarem e se alinharem para formar uma configuração mais ordenada, pois quaisquer tipos de torções, contorções e enovelamentos impedem a correta ordenação dos segmentos das cadeias carbônicas, gerando regiões amorfas. Geralmente, uma grande parte da estrutura cristalina dos polímeros é composta por regiões amorfas fazendo com que o grau de cristalinidade possa variar desde completamente amorfo até quase totalmente cristalino (no máximo 95%) [42, 50].

O cálculo do grau de cristalinidade por DSC é realizado através do valor da entalpia de fusão do material estudado e da entalpia de fusão do mesmo tipo de polímero com 100% de cristalinidade, com está explicitado pela Eq. 7:

$$\alpha_c = \Delta H_f / \Delta H_{f\ 100\%} \quad \text{Eq. 7}$$

A $\Delta H_{f\ 100\%}$ é um valor teórico obtido pela diferença entre a curva de entalpia de um material completamente amorfo com a curva de um material 100% cristalino. Por isso este valor é tabelado, sendo que para o polietileno de baixa densidade a $\Delta H_{f\ 100\%}$ é igual a 293 J/g.

Apesar deste cálculo ser um dos mais utilizados por pesquisadores, Kong et al [51] detectam dois problemas deste método: o primeiro é que o grau de cristalinidade é calculado em diferentes temperaturas (cada filme apresenta uma temperatura de fusão diferente), e nenhum cálculo corrige esta diferença, pois este método utiliza a entalpia na temperatura de fusão sendo que o ideal seria calcular na temperatura ambiente. O segundo problema se refere à arbitrariedade na definição da linha de base que limita a área calculada abaixo do pico endotérmico

que se refere ao valor obtido da entalpia de fusão. Por isso muitas vezes esse cálculo conflita com os valores obtidos por outros métodos.

Na Tabela 13 estão os valores de grau de cristalinidade calculados neste trabalho.

Tabela 13: Cálculo do grau de cristalinidade pelo método de DSC

FILME	COMPOSIÇÃO	GRAU DE CRISTALINIDADE (α_c)
2	PEBD	23,12
12	PEBD	27,60
31	PEBD+P-25	9,42
33	PEBD+P-25	18,94
35	PEBD+ A5	18,943
39	PEBD+ A1	19,20
42	PEBD+ A11	15,69

Como é possível observar, o grau de cristalinidade para os filmes de PEBD puro é maior do que os filmes de nanocompósitos. Ambos os filmes de PEBD puro apresentam graus de cristalinidade semelhantes, como também os filmes com cargas. Apesar dos filmes 31 e 33 possuírem o mesmo tipo de cargas, os valores obtidos são consideravelmente diferentes. Uma possível justificativa é a variação de alguns parâmetros durante o processamento, já que foram fabricados separadamente.

Alguns autores [52, 53] afirmam que ao reforçar polímeros com cargas, estas podem agir como agentes nucleadoras que influenciam e favorecem a organização das lamelas da estrutura do polímero, de forma que fiquem mais ordenadas, e com isso aumentam o grau de cristalinidade destes materiais. Entretanto no presente trabalho, o resultado foi o oposto, pois as cargas diminuíram o grau de cristalinidade do polímero. Logo, não foi possível correlacionar este fenômeno.

5.7. Difração de Raios-X

Os difratogramas das cargas utilizadas indicam as fases cristalinas presentes. Através de uma série de análises incluindo as de DRX, Marco Abreu [19]

identificou que os nanotubos de titanato, após passarem por um pós-tratamento, sofrem uma transformação para a fase anátasio. A Figura 54 apresenta os difratogramas dos nanomateriais inseridos nos filmes produzidos.

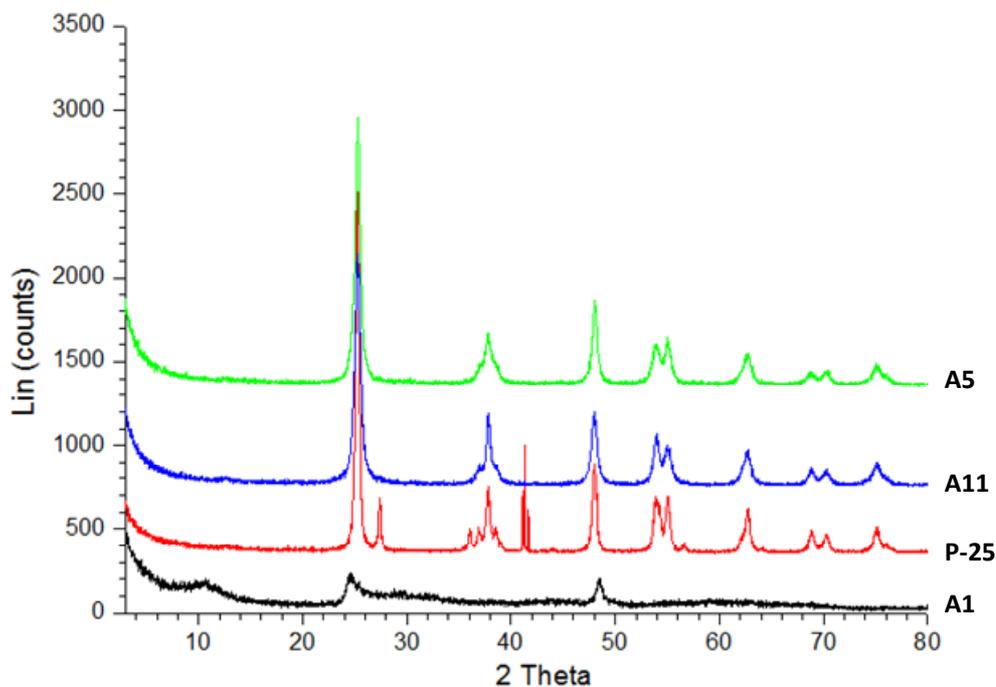


Figura 54: Difratogramas dos nanomateriais P-25, A1, A5 e A11 [19].

A principal linha de difração característica da fase anátasio possui $2\theta = 25,3^\circ$. Os outros picos aparecem em menor proporção e também estão apresentados na Figura 54. No difratograma da amostra A1 (formada pelos nanotubos de titanato), os picos são diferentes. De acordo com a literatura [24], o pico característico dos trititanatos é localizado em $2\theta = 10^\circ$ como aparece no difratograma da amostra A1 ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) [19].

Nos difratogramas dos filmes, todos se apresentaram como semi-cristalinos, pois possuem uma região amorfa abaixo dos picos cristalinos. Em relação ao polietileno puro (filmes 2 e 12), este apresenta os picos característicos localizados em $2\theta = 22^\circ, 24^\circ, 40^\circ, 41^\circ$ e 42° , sendo que os dois primeiros são os mais expressivos, segundo a identificação realizada pelo programa Diffrac EVA da Bruker e na literatura [45, 47].

Na Figura 55 e Figura 56 é possível observar que os difratogramas os dois polietilenos puros fabricados em dias diferentes apresentam picos idênticos.

A posição dos picos está de acordo com o que foi encontrado na literatura [45, 47]. Isto pode indicar que a estrutura cristalina de ambos os polímeros é

semelhante, mesmo com as diferenças nas condições de cada processo. A única diferença encontrada nos dois filmes foi a análise de DSC que evidenciou uma maior estabilidade química para o filme 12 pela entalpia de fusão.

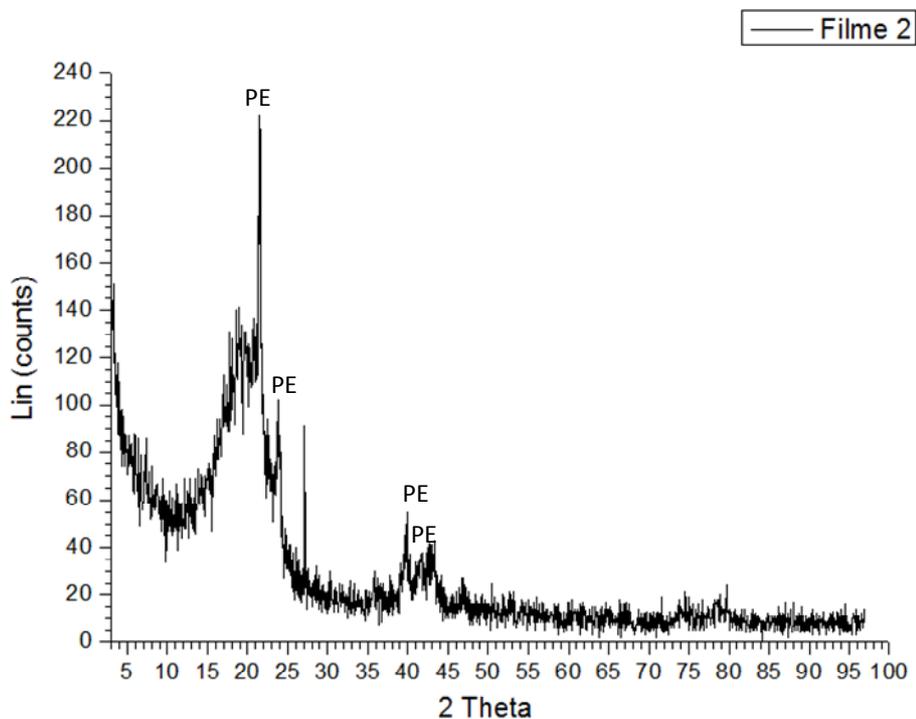


Figura 55: Difratograma do filme 2 (PEBD puro)

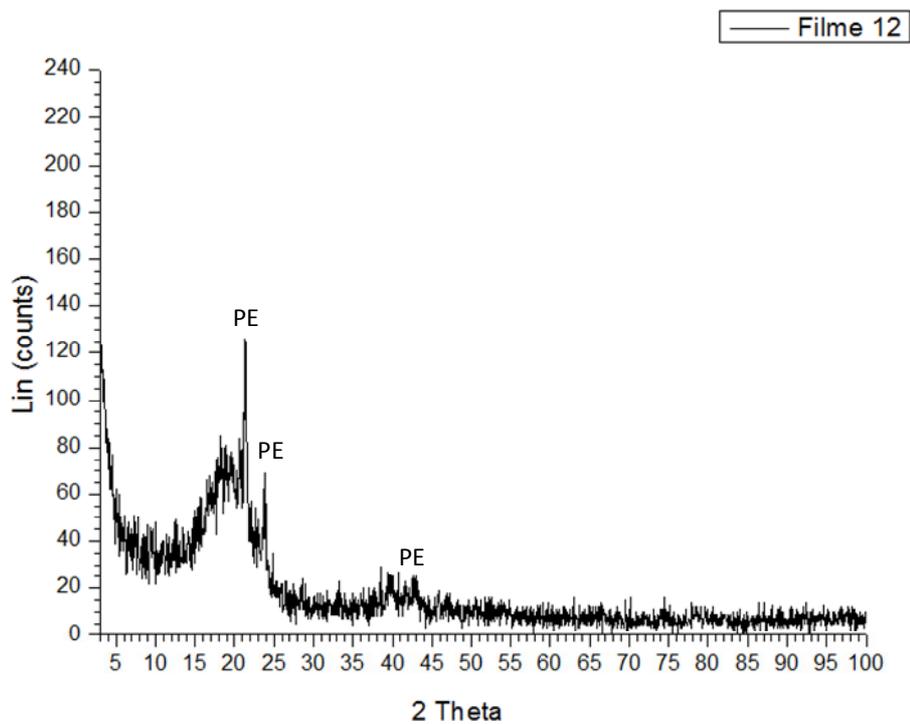


Figura 56: Difratograma do filme 12 (PEBD puro)

Os difratogramas dos filmes nos fornecem as fases presentes no material confirmando a composição de cada filme. Na Figura 57 estão os difratogramas dos filmes 31, 32 e na Figura 58 os difratogramas dos filmes 33 e 34, todos compostos com cargas de P-25 em diferentes concentrações em peso. Como era esperado, em todos os filmes é possível observar a presença dos picos principais do polietileno e do anatásio. A única diferença entre o grupo 31 e 32 e o grupo 33 e 34 é que a partir de $2\theta = 30^\circ$, os filmes 33 e 34 apresentam vários picos de baixa intensidade enquanto os filmes 31 e 32 apresentam estes picos com menor intensidade.

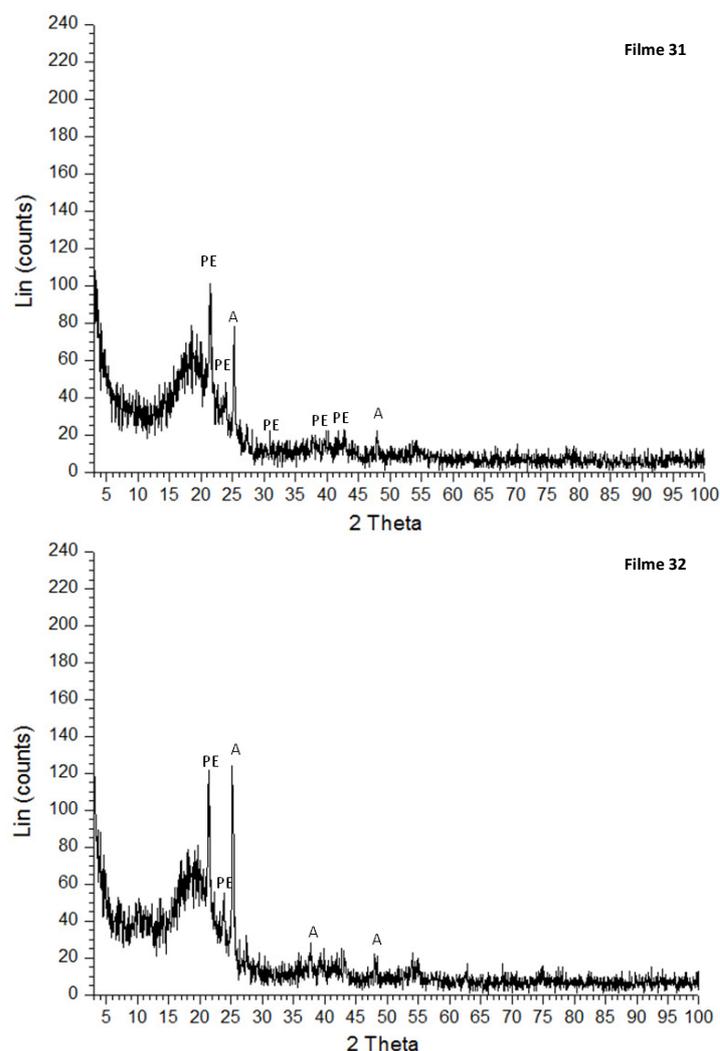


Figura 57: Difratogramas dos filmes 31 e 32 (PEBD+P-25)

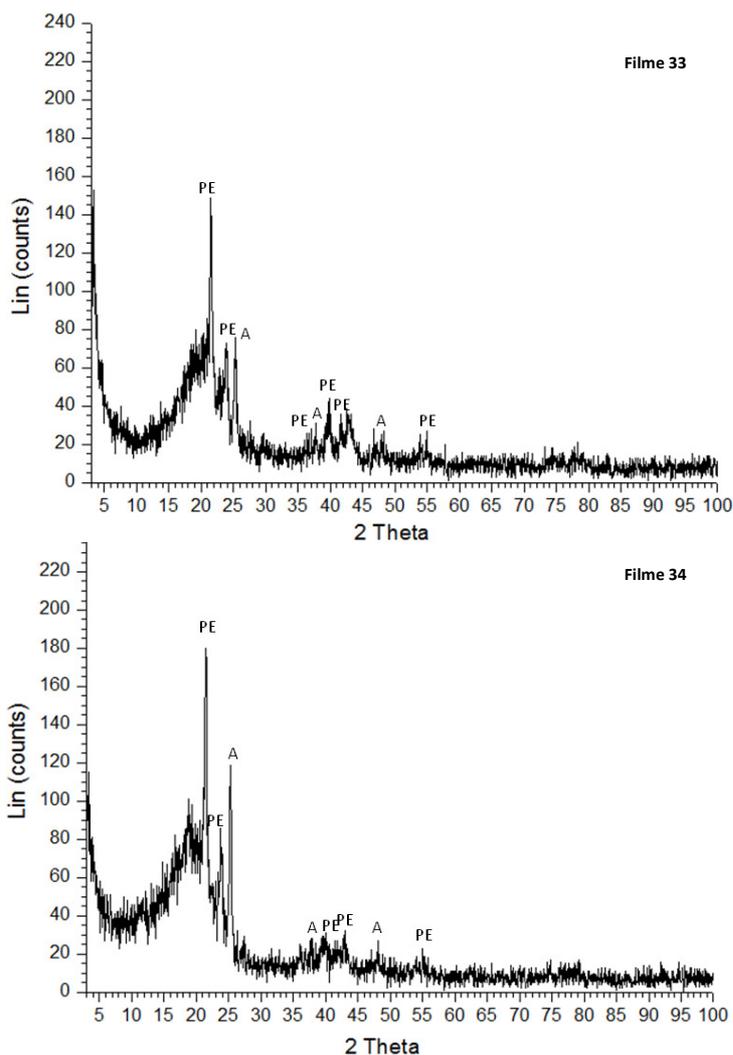


Figura 58: Difratogramas dos filmes 33 e 34 (PEBD+P-25)

Os difratogramas dos filmes com as cargas de TTNT sem pós-tratamento (Filme 39 com A1) e os TTNTs pós-tratados (Filmes 35 e 42 com A5 e A11, respectivamente) apresentam picos diferentes (vide Figura 59). O filme 39 (PEBD+A1) apresentou o pico característico dos TTNTs ($2\theta = 10^\circ$), enquanto os filmes 35 (PEBD+A5) e 42 (PEBD+A11) apresentaram os picos característicos da fase anátasio. Como concluiu Marco Abreu [19], os TTNTs após sofrerem tratamentos térmicos por calcinação e tratamento ácido, mudam sua fase cristalina de titanato para anátasio. Logo, os difratogramas estão de acordo com estes resultados. O filme 42 apresentou um pico em aproximadamente $2\theta = 17^\circ$ que não foi identificado como anátasio, TTNT ou PE.

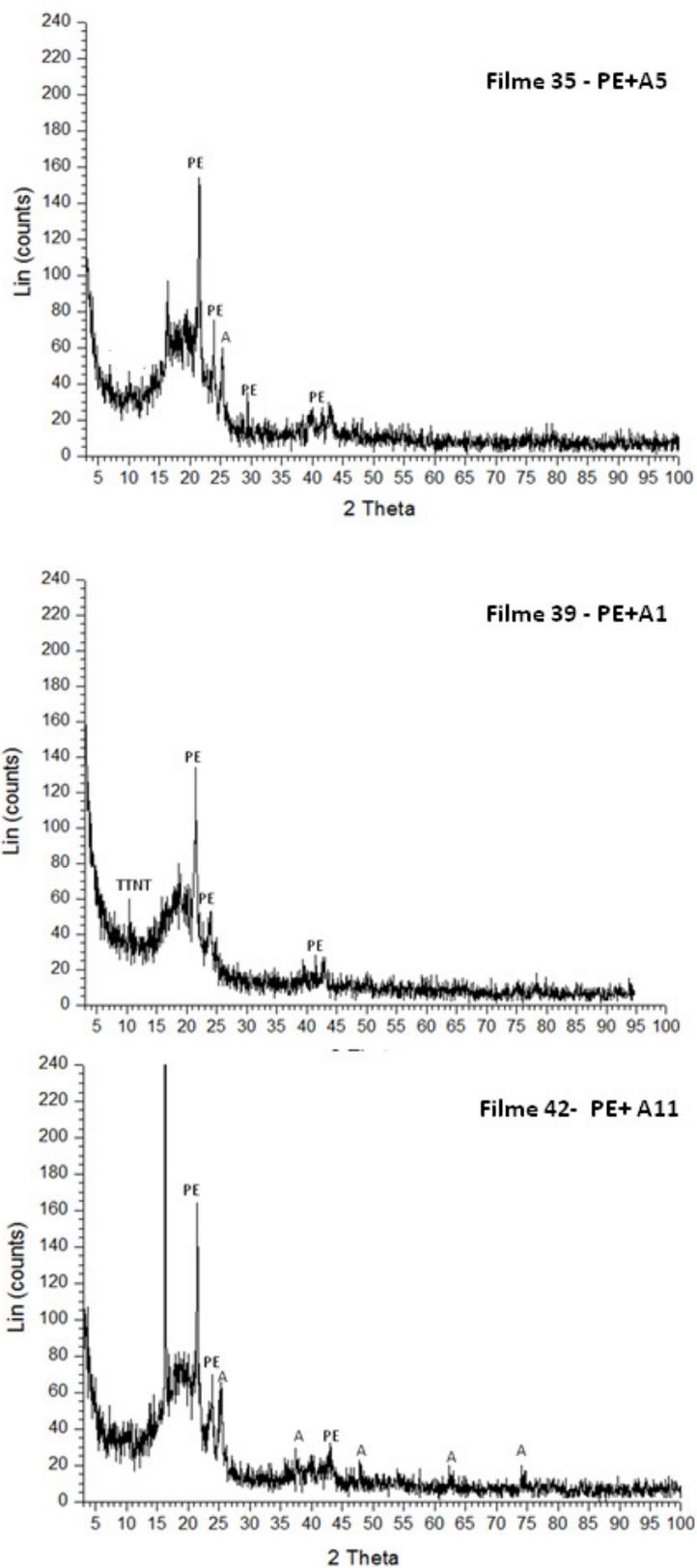


Figura 59: Difratomogramas dos filmes 35 (PEBD+A5), 39(PEBD+A1) e 42 (PEBD+ A11)

É importante ressaltar que a técnica de difração geralmente é realizada com o material em pó. Como não foi possível transformar os filmes de polímero em pó, a análise foi realizada com pedaços do filme. Como consequência disso, os difratogramas dos filmes estão ruidosos. Este fato pode ser consequência da rugosidade da superfície do material que pode interferir no espalhamento dos raios-x e dificultar a melhor definição dos picos. Outro fator que limitou a qualidade dos difratogramas foi um problema detectado no equipamento que causou o aumento de ruído nos difratogramas.

Realizando uma comparação entre os resultados de DRX e das análises térmicas (TGA e DSC) podemos perceber que os filmes apresentaram pequenas diferenças estruturais e químicas. Na análise de TGA não ocorreram variações significativas na temperatura de decomposição do polímero, indicando apenas que os filmes com cargas possuem maior estabilidade por possuírem temperaturas de degradação maiores. No DSC, as temperaturas de fusão se mantiveram similares em todos os filmes, variando consideravelmente a entalpia de fusão (ΔH_f). Já os difratogramas do DRX que não apresentaram diferenças significativas entre os diferentes filmes.

5.8. Espectroscopia no Ultra Violeta (UV-Vis)

No presente trabalho os espectros de absorção dos filmes foram adquiridos 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.

O espectro do filme de polietileno de baixa densidade obtido (Figura 60) na faixa de 200 nm está parecido ao disponível na literatura [54, 55] ilustrado na Figura 61, que apresenta um pico próximo a 200 nm. Por outro lado, o pico invertido próximo a 650 nm (correspondendo a uma janela de transmissão) encontrado em todos os filmes do presente trabalho não é encontrado na literatura. Outro aspecto que deve ser analisado é o fato de dois polímeros puros iguais, mas fabricados em dias diferentes possuírem espectros com os picos iniciais deslocados, representados na Figura 60. Para confirmação dos resultados o experimento foi repetido.

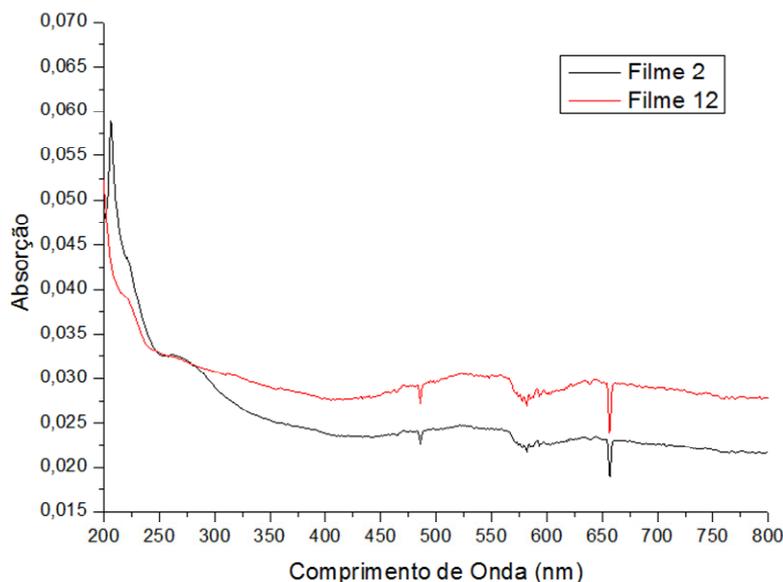


Figura 60: UV-Vis de absorção de dois filmes de polietileno puro.

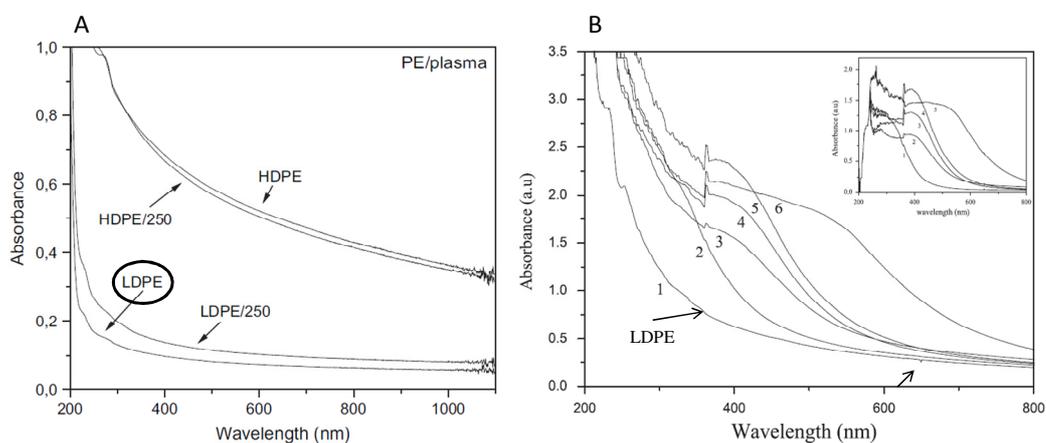


Figura 61: Espectros do PEBD (em inglês *LDPE*) encontrado na literatura. (A) [55], (B) [54].

A medida também foi realizada para as nanocargas de modo que fosse possível compará-las entre si e analisar a influência que elas causam na absorção dos filmes. Cada solução foi preparada com 0,005g de carga em 100ml de água, inseridas em cubetas para levar ao equipamento. Na região do UV o óxido de titânio absorve mais do que os titanatos e acima de 550 nm os titanatos absorvem um pouco mais. Comparando os diferentes tipos de titanatos, os que passaram por pós-tratamento absorvem mais do que os nanotubos de titanato sem pós-tratamento, como podemos ver na Figura 62.

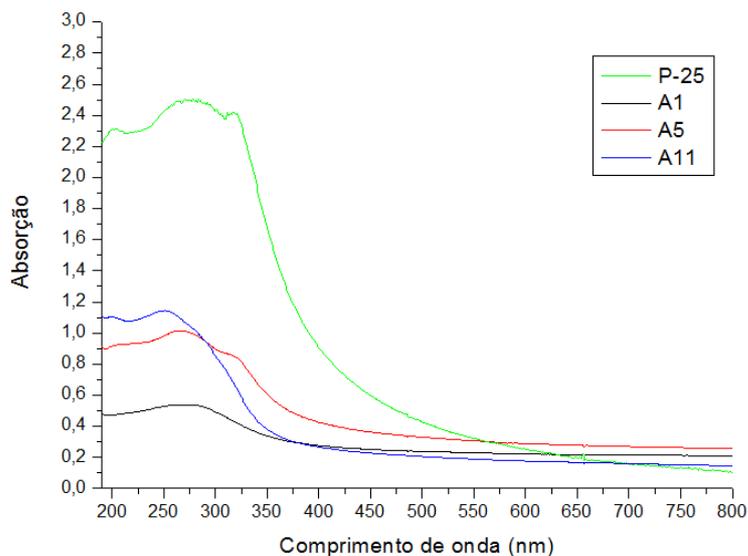


Figura 62: Espectro de absorção das cargas em suspensão

Entretanto, ao analisar os filmes de nanocompósitos os resultados não foram conclusivos. Como é possível ver no apêndice 3 os filmes de nanocompósitos com o mesmo tipo de carga apresentaram picos diferentes.

Como está apresentado na figura 3 do apêndice 3, os filmes 31 e 32 absorvem em dois comprimentos de onda específicos enquanto os filmes 33 e 34 absorvem em outros comprimentos de onda, apesar dos 4 serem reforçados por P-25. Inicialmente se atribuiu este comportamento ao processamento, pois como não havia controle da temperatura, seria possível ter produzido filmes poliméricos com estruturas cristalinas diferentes. Entretanto, como foi observado nas análises de TGA, DSC e DRX, os filmes possuem apenas pequenas diferenças em suas estruturas cristalinas.

Diante destas questões, decidiu-se que este experimento precisa ser estudado mais detalhadamente em um trabalho futuro. Dentro do escopo do presente trabalho não foi possível encontrar explicação para tais questões. Por isso, os espectros de absorção foram deslocados para um apêndice deste documento.

É importante ressaltar que dois aspectos dificultaram muito a análise. A primeira foi a variação de espessura dos filmes produzidos. A espessura influencia a intensidade de absorção dos filmes, sendo que em alguns momentos ocorreu uma saturação da absorção. Para amenizar este efeito, normalizou-se os espectros através de uma divisão pelo valor de sua espessura.

O segundo aspecto é relacionado à dispersão. É provável que a baixa dispersão possa alterar os resultados, uma vez que regiões com uma grande quantidade de carga pode ter um espectro diferente de uma região com baixa concentração de carga.

Desta forma, para realizar esta análise é preciso obter filmes mais homogêneos e mais padronizados.