



CARACTERIZAÇÃO DA DISPERSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PP/TiO₂ NÃO MODIFICADOS

Igor L. Soares^{1*}, Maria I. B. Tavares¹, Leandro Luetkmeyer², Vanessa A. da Silva¹, Cintia Legramanti¹

1* - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas – IMA, igorl@ima.ufrj.br

2 – Universidades Federais do Mato Grosso – UFMT, Escritório de Inovação Tecnológica – EIT

Resumo: Os nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos nos quais uma partícula inorgânica, que apresenta uma de suas dimensões na escala nanométrica, é dispersa em uma matriz polimérica. Nanocompósitos, empregando Polipropileno (PP) como matriz polimérica e dióxido de titânio (TiO₂) como carga, apresentam grande versatilidade em aplicações mercadológicas, fator esse inerente ao PP e à capacidade fotodegradativa relacionado às partículas de TiO₂. Tal combinação poderá originar um material largamente utilizado e com um tempo de degradação pós-descarte reduzido, tornando-se, assim, um resíduo de baixo impacto ambiental. Este trabalho teve como objetivo avaliar a dispersão e distribuição da partícula de TiO₂ não modificada, na matriz de PP, utilizando o processo de preparação em estado fundido via extrusão e caracterização dos materiais obtidos: quanto à dinâmica molecular, usando RMN de baixo campo no estado sólido, com medidas do tempo de relaxação spin-rede (T₁H); morfologia utilizando a técnica de DRX; e análise térmica com a técnica de TGA do PP puro e dos nanocompósitos de PP/TiO₂.

Palavras-chave: Nanocompósitos, Polipropileno, Dióxido de titânio, RMN de baixo campo

CHARACTERIZATION OF DISPERSION OF NANOCOMPOSITES PP/TiO₂ NON MODIFIED

Abstract: Polymeric nanocomposites are composite materials where an inorganic particle, which has a dimension in the nanometer range, is dispersed in a polymer matrix. Nanocomposites, using polypropylene (PP) as matrix polymer and titanium dioxide (TiO₂) as filler, have great versatility in marketing applications, this factor is inherent in the PP and the inherent ability photodegraded TiO₂ particles. This combination can lead to a widely used material and a degradation time after discharge reduced, there by becoming, a residue of low environmental impact. This study aimed to evaluate the dispersion and particle distribution of TiO₂, non modified, in PP matrix, using the process of preparation by melt extrusion pathway and characterization of the materials obtained: on the molecular dynamics, using low field NMR solid state, measures the relaxation time spin-network (T₁H); morphology using XRD technique, and thermal analysis technique with the TGA of pure PP and nanocomposites PP/TiO₂.

Keywords: Nanocomposites, Polypropylene, Titanium dioxide, NMR in solid state

Introdução

Como se observa ao nosso redor, o emprego de materiais plásticos aumentou significativamente por apresentar uma grande variedade de aplicações. Esta ampla utilização dos plásticos no cotidiano pode ser atribuída a algumas propriedades particulares desses materiais, tais como: flexibilidade, inércia química, baixo custo e peso, resistência mecânica, além da durabilidade

[1]. A busca por soluções que levem a um plástico descartável ideal vem mobilizando cientistas e ambientalistas há algum tempo [2]. Atualmente tenta-se resolver o problema do descarte dos plásticos com alguns métodos, como: biodegradação, fotodegradação, incineração e reciclagem [3].

Acredita-se que os métodos mais adequados para o futuro do planeta sejam a biodegradação e a fotodegradação. Isso porque a maioria dos polímeros comerciais pode ter a sua estabilidade alterada frente às condições ambientais. Radiação ultravioleta (UV), variações de temperatura, presença de oxigênio, umidade e poluição do ar são alguns fatores que podem desencadear uma série de reações químicas que alteram as propriedades físicas dos polímeros como, por exemplo, a resistência ao impacto e tensão, a elasticidade e as propriedades ópticas (descoloração, amarelecimento, perda de transparência e brilho) [4]. Uma das rotas adotadas no atual meio acadêmico para minimizar o excesso de plástico descartado no meio ambiente retrata a produção e utilização de nanocompósitos poliméricos empregando nanopartículas que tenham a capacidade de acelerar o processo de degradação e, conseqüentemente, diminuir o tempo de vida pós-descarte dos plásticos.

Os nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos nos quais uma carga inorgânica, em uma escala nanométrica, é dispersa dentro da matriz polimérica [5]. A preparação de nanocompósitos multifuncionais inorgânicos/polímero apresenta uma tarefa desafiadora para melhorar as propriedades da matriz polimérica e abre uma perspectiva mais favorável para sua posterior aplicação em diversas áreas. Os efeitos da nanopartícula sobre as propriedades dependem intensamente de sua forma, tamanho de partícula, tamanho do agregado, características da superfície e grau de dispersão. A dispersão das nanopartículas é de difícil controle, apesar de melhorias de propriedade ter sido obtida em uma variedade de nanocompósitos [6]. A partícula mais utilizada, atualmente, com caráter fotodegradativo é o dióxido de titânio (TiO_2) por ser um material inerte, atóxico, barato e possui a capacidade de absorver a luz ultravioleta [7-8]. Para se obter uma nanopartícula de TiO_2 , se faz necessária a modificação da superfície da partícula. Tal etapa evita que as partículas se aglomerem, melhorando assim, a dispersão e a distribuição das mesmas na matriz polimérica. Um dos métodos de obtenção de nanocompósitos de polímero/óxido é a intercalação por fusão. A intercalação por fusão se utiliza de força mecânica para obter um elevado grau de dispersão em função do cisalhamento [9]. A força mecânica apenas diminui o tamanho do aglomerado em caso de incompatibilidade química. Quando os componentes da mistura apresentam afinidade química, observa-se que quase todas as condições de processamento podem ser utilizadas, pois os nanocompósitos apresentam boa dispersão [10]. Este trabalho teve como objetivo avaliar a dispersão e distribuição da partícula de TiO_2 não modificada, na matriz de PP,

utilizando o processo de preparação em estado fundido via extrusão e caracterização dos materiais obtidos.

Experimental

Preparação dos nanocompósitos de PP/TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) utilizado procedeu da empresa Proquimios com altíssimo grau de pureza (99,50%) e massa molar de 79,88 g/mol, sendo usado como recebido. A Difração de Raios X (DRX) mostrou um percentual predominante da forma rutilo na estrutura do TiO₂ utilizado. O TiO₂ foi adicionado ao polímero em baixas concentrações, sem sofrer modificação em sua superfície, com o propósito de observar a dispersão da partícula somente pela ação mecânica. Foi utilizado o polipropileno (PP) de procedência da empresa Prolen, este se encontrava na forma de *pellet*, apresentando alto teor de pentades isotáticas (95%), que foi moído em moinho de facas. A preparação dos nanocompósitos de PP/TiO₂ foi feita a partir da intercalação por fusão utilizando uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, modelo DCT-20 Teck Trill, com L/D de 36 e 20 mm de diâmetro da rosca, composta de nove zonas de temperatura, acoplada a banho tradicional e pelletizador. Os parâmetros de processamento utilizados apresentaram temperaturas na faixa de 150 – 200 °C, de forma crescente da zona 1 do alimentação ao cabeçote, rotação da máquina de 450 rpm e rotação do alimentador 10 rpm.

Inicialmente foram processados o polipropileno puro e três formulações dos nanocompósitos de PP/TiO₂ não modificados nas proporções de 0,25%, 0,50% e 0.75% (m/m) de TiO₂. Por fim, todos os materiais foram caracterizados pelas análises de Difração de Raios X, Termogravimétrica (TGA) e Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo no estado sólido (RMN-BC), por meio da análise de relaxação nuclear de T₁H.

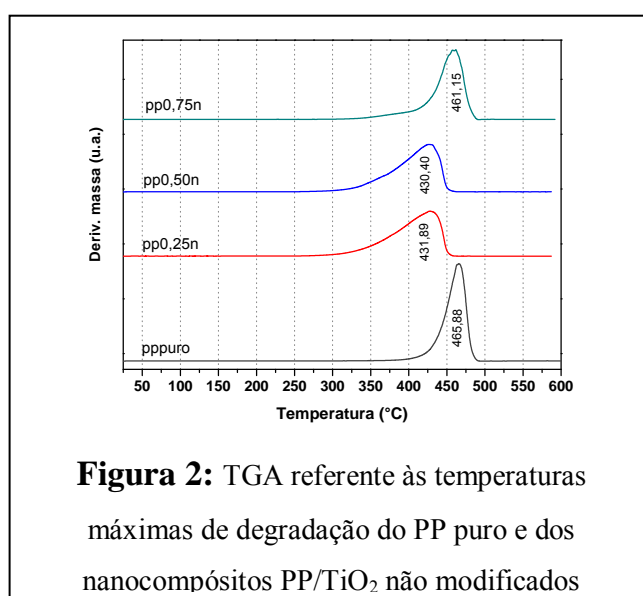
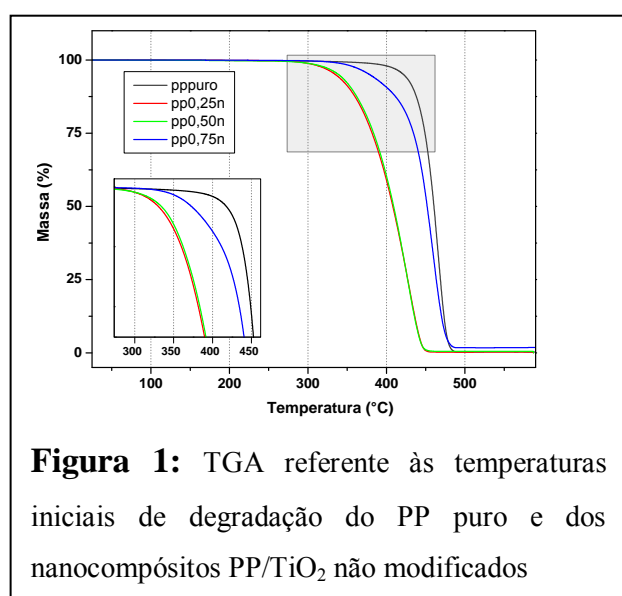
Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram efetuadas em atmosfera inerte (nitrogênio), tendo como função a investigação das faixas de temperaturas, iniciais e máxima de degradação térmica dos nanocompósitos de PP/TiO₂ e do PP. A análise das curvas de TGA da Fig. 1 mostra que os materiais apresentam perda de massa em uma única etapa e que as temperaturas iniciais de degradação dos nanocompósitos diminuiram em comparação ao PP. O termograma mostra que

quanto menor for o percentual de TiO_2 maior será a influência da partícula na aceleração da degradação térmica da matriz polimérica, sendo assim, o menor valor de temperatura de degradação apresentado foi para a amostra que continha 0,25% de TiO_2 não modificado.

A Fig. 2 mostra que as curvas referentes às temperaturas de degradação máxima dos nanocompósitos também diminuem quando comparadas ao PP. Além disso, os nanocompósitos que contêm 0,25 e 0,50% de TiO_2 apresentaram um deslocamento e alargamento dos picos, estes foram relacionados à heterogeneidade da dispersão da nanocarga na matriz polimérica, causando uma distribuição não homogênea da nanopartícula na matriz. É observado ainda que a temperatura final de degradação diminua conforme o aumento do percentual de partícula, sendo um efeito menor para a concentração de 0,75%.



Esses resultados indicam que a dispersão das partículas foi melhor em baixas concentrações. Provavelmente, nessas concentrações foram obtidas nanopartículas que atuaram como catalisador de degradação térmica, como mostra a Fig. 1.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de baixo campo e Difração de Raios X

As análises de RMN no estado sólido de baixo campo avaliaram o tempo de relaxação longitudinal do núcleo de ^1H ($T_1\text{H}$). Estas análises foram realizadas em um espectrômetro de RMN de baixo campo Resonance Maran Ultra de 23 MHz para o núcleo de ^1H . As medidas de $T_1\text{H}$ foram usadas para caracterizar a dinâmica molecular dos polímeros puros e dos nanocompósitos PP/ TiO_2 . A Fig. 3 apresenta as curvas de domínios de tempo de relaxação do PP e dos nanocompósitos de PP/ TiO_2 . As curvas de distribuição de $T_1\text{H}$ dos nanocompósitos apresentaram o mesmo número de domínios do PP, no entanto, a forma do domínio principal foi alterada. Isso indica que houve

interação entre os componentes devido a boa dispersão. Além disso, o alargamento sugere que o material é mais heterogêneo. Pelo alargamento observa-se que em concentrações superiores a 0,50%, a interação é menos intensa (já que não se observa muita alteração em relação à curva de 0,75% com a do PP). Isso pode ter sido ocasionado pela aglomeração do TiO_2 , que aumenta o tamanho médio de partícula, diminuindo a área superficial total da interação. Esse resultado reforça a hipótese de uma dispersão e distribuição heterogênea da partícula na matriz polimérica. A Fig. 4 apresenta os picos cristalográficos do difratograma de Raios X do PP e dos nanocompósitos PP/ TiO_2 . O difratograma dos nanocompósitos não apresentaram os picos referentes às partículas de TiO_2 , somente os picos referentes ao PP. Este resultado é esperado visto que as partículas se apresentam em baixa concentração.

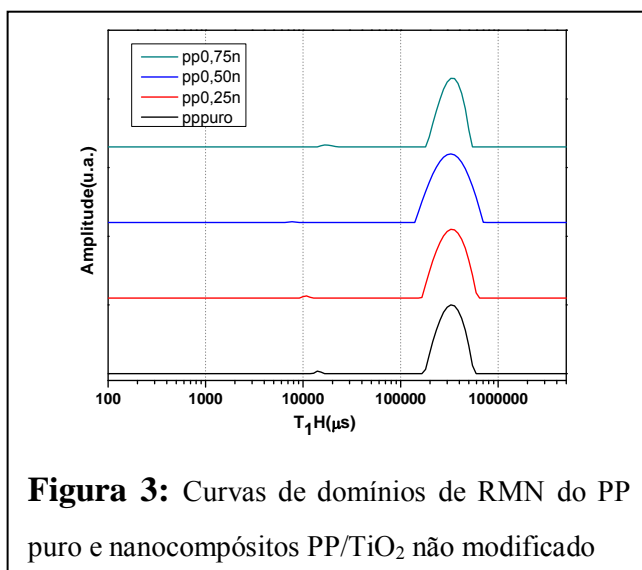


Figura 3: Curvas de domínios de RMN do PP puro e nanocompósitos PP/ TiO_2 não modificado

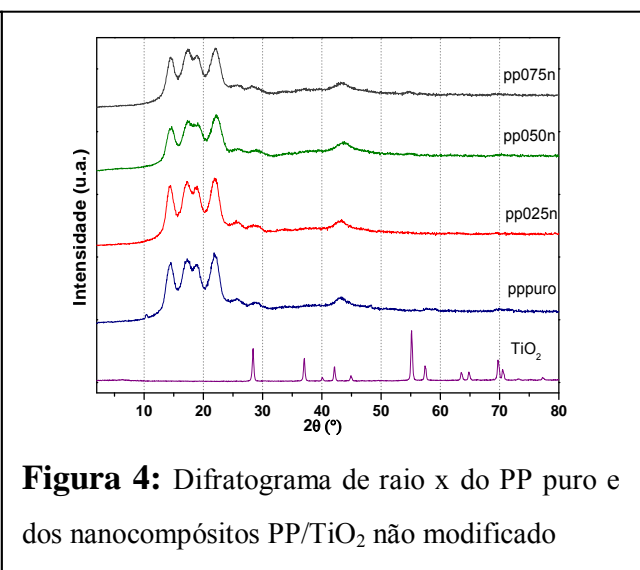


Figura 4: Difratograma de raio x do PP puro e dos nanocompósitos PP/ TiO_2 não modificado

Os graus de cristalinidade de cada amostra foram calculados três vezes e as médias dos valores foram relacionadas na Tabela 1, para saber se as partículas de TiO_2 influenciaram na nucleação e na cristalinidade da matriz polimérica. Pode se visualizar na Tabela 1 que as partículas não influenciaram, significativamente, na cristalinidade do polímero, já que os valores obtidos foram muito próximos ao do PP. A mesma observação pode ser aplicada aos valores T_1H . A Tabela 1 também apresenta uma correlação entre o grau de cristalinidade (X_c) e o tempo de relaxação global (T_1H) do PP e dos nanocompósitos, podendo-se assim, observar uma mesma tendência entre as técnicas de RMN e DRX, o que nos leva a afirmar que uma técnica corrobora à outra.

Tabela 1: Grau de cristalinidade e tempo de relaxação do PP puro e dos nanocompósitos de PP/ TiO_2 não modificado

Amostras	Grau de cristalinidade (X_c %)	Tempo de relaxação global (T_1H - ms)
pppuro	55	316
pp0,25n	56	319
pp0,50n	52	314
pp0,75n	53	317

Conclusões

Os resultados da técnica de TGA mostraram que as partículas de TiO₂ podem influenciar na diminuição das temperaturas iniciais e máximas de degradação do material formado, sendo que o efeito é maior em baixas concentrações, por se apresentarem melhor dispersas. A técnica de RMN de baixo campo mostrou a heterogeneidade na mistura PP/TiO₂, levando à conclusão de que baixas concentrações resultam em melhores dispersões, porém com distribuição heterogênea da partícula de TiO₂. Por DRX, concluiu-se que o grau de cristalinidade não é influenciado significativamente pelo TiO₂. As mesmas tendências entre os resultados obtidos nas técnicas de RMN e DRX mostram que uma complementa a outra quando se trata da análise de dispersão e distribuição de partículas na matriz polimérica. Apesar de ser possível obter dispersões do TiO₂ em PP, a distribuição no meio é heterogênea. Esse problema pode ser resolvido modificando o TiO₂ visando aumentar sua compatibilidade com o PP.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- 1 L.C. Santos, Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.
- 2 A.L. Roz; R. Giesse *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, 13, p.4-6.
- 3 G.E.da C.Peixoto Filho Disponível em:
<<http://www.pmcg.ms.gov.br/SEMADES/downloads/672III-115.pdf>>. Acesso em 19 Jan. 2010.
- 4 H. Kaczmarek; J.F. Rabek *Angewandte Makromolekulare Chemie* 1997, 247, p. 111-130.
- 5 W.B. Xu; P.S. He; D.Z. Chen *European Polymer Journal* 2003, 39, 617-625.
- 6 Y.B Luo; W.D Li; W.L. Wang; D.Y. Xu; Y.Z. Wang *Acta Materialia* 2009, 57, 3182-3191.
- 7 A. Kubacka; C. Serrano; M. Ferrer, H. Lunsdorf; P. Bielecki; M.A.L. Cerrada; M. Fernandez-Garcia *Nano Letters*, 2007, 7, 2529-2534.
- 8 S. Mallakpour; S. Soltanian *Polymer*, 2010, 51, 5369-5376.
- 9 T.D. Ngo; M.T. Ton-That; S.V. Hoa; K.C. Cole *Composites Science and Technology*, 2009, 69, 1831-1840.
- 10 H.R. Dennis; D.L. Hunter; D. Chang; S. Kim; J.L. White; J.W. Cho; D.R. Paul *Polymer*. 2001, 42, 9513-9522.