

EFEITO DAS PARTÍCULAS DE TiO₂ NA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS OBTIDOS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU

Kácris I. M. da Silva¹, Jesum A. Fernandes², Emerson C. Kohlrausch¹, Jairton Dupont¹, Marcos J. L. Santos¹, Marcelo Priebe Gil^{1*}

¹Instituto de Química – UFRGS – RS (priebe.gil@ufrgs.br)

²Instituto de Física, – UFRGS – RS

Resumo– Nanocompósitos de polietileno reforçado com nanofitas de TiO₂ e compósitos de polietileno reforçados com microesferas de TiO₂ foram preparados via polimerização in situ usando como sistema catalítico Cp₂ZrCl₂ em tolueno à 60 °C, usando metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador. O sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/TiO₂ foi ativo na polimerização do etileno, com atividades que variaram 17.400 e 35.500 kg PE / mol [Zr] • h. De acordo com as análises de DSC, a variação do teor de TiO₂ na matriz polimérica não tem influência sobre o ponto de fusão e cristalinidade dos polímeros. A presença de 0,5% de nanofitas de TiO₂ e de 2% de microesferas de TiO₂ foram suficientes para aumentar, respectivamente, 600% e 180% a fotodegradabilidade do PE quando comparado ao polímero puro. Através da espectroscopia de infravermelho foi possível observar o surgimento da banda C=O em ~1750 cm⁻¹ referente à formação de grupos carbonila e posterior degradação.

Palavras-chave: Polietileno, TiO₂, fotodegradação.

Introdução

Produtos plásticos a base de PE têm sido largamente utilizados em embalagens para alimentos, indústria e agricultura. Muitos destes materiais são de uso único, causando o descarte de uma grande quantidade de plástico. Devido a sua inércia, o PE não é naturalmente biodegradável no meio-ambiente,[1,2] e quando descartado não se decompõe nos aterros sanitários, causando um sério problema ambiental.[3] Além disso, na tentativa de evitar o descarte no meio ambiente esses polímeros têm sido queimados, gerando gases poluentes, ou têm sido reciclados demandando um custo elevado.[4]

O uso de partículas de TiO₂ na produção dos compósitos tem potencial para promover a fotodegradação destes plásticos ao serem descartados no meio ambiente. Sendo assim, considerando evitar a incompatibilidade entre polímero e a partícula, e principalmente o apelo mundial buscando materiais plásticos que sejam degradáveis no meio ambiente, este trabalho visou o desenvolvimento de nanocompósitos a partir da polimerização catalítica na presença de partículas de TiO₂.

Parte Experimental

Polimerização do Polietileno

As reações de polimerização foram realizadas em um reator Parr 4843, com agitação mecânica, controlador interno de temperatura e constante alimentação de etileno. Foram adicionados ao reator, sob atmosfera inerte de argônio, 90 mL de tolueno seco, 10 mL de suspensão de TiO₂ e o co-catalisador MAO ([Al] / [Zr] = 1000), e, então, o sistema foi saturado com etileno. Após atingir o equilíbrio térmico, à 60 °C, a polimerização foi iniciada através da adição de 1 μmol do catalisador Cp₂ZrCl₂. A pressão de etileno foi mantida em 74 psi, sob agitação constante de 500 rpm. O tempo de reação foi de 15 minutos e a reação foi encerrada através da despressurização do reator e adição de etanol acidificado (HCl 1%). Os polímeros sintetizados foram lavados com etanol acidificado, água destilada, etanol e secos sob vácuo a 60 °C durante 8 h.

Experimentos de Fotodegradação

As medições da fotoestabilidade dos filmes foram realizadas sob luz policromática, utilizando uma lâmpada de xénon (300 W), com um conjunto de filtro de 1,5 AM. A intensidade de luz correspondente a 100 a mWcm⁻² (1 sol) foi calibrado com um medidor de potência óptica (Newport) para produzir um espectro semelhante à luz do sol. Os filmes foram irradiados durante 10, 20 e 30 dias. A estabilidade estrutural dos filmes expostos foi monitorada por espectroscopia de infravermelho.

As medidas de evolução de CO₂ foram realizadas em um reator de quartzo com parede dupla, por onde circula água com finalidade de controlar a temperatura do sistema durante os experimentos. A lâmpada de Xe foi posicionada a uma distância de 10 mm da janela de quartzo do reator. O gás produzido foi analisado em função do tempo de exposição à radiação. A cada intervalo de 1 hora foi retirada uma alíquota de gás de 50 μL do reator, o qual foi quantificado pela técnica de cromatografia gasosa (CG)

Resultados e Discussão

Os resultados das polymerizações de etileno estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado das polymerizações de polietileno

Entrada	Atividade ^c (x 10 ³)	% TiO ₂	T _m (°C)	X ^d (%)
1	29,8	-	136,6	57,6
2^a	28,0	0,49	136,6	63,0
3^a	24,0	1,04	135,8	58,3
4^a	23,3	1,97	135,0	60,5
5^a	17,4	2,87	136,7	64,4
6^b	31,2	0,44	135,7	70,1
7^b	32,5	1,08	136,5	69,0
8^b	35,5	2,05	136,0	64,3
9^b	24,4	2,89	134,4	63,0

Condições: Reator Parr; 1 μmol de catalisador T = 60°C, 15 min, Al/Zr = 1000; P = 5 atm; Cocat. = MAO. ^a Nanofitas de TiO₂, ^bMicroesferas de TiO₂, ^cAtividade em kg PE/molZr.h. ^dCristalinidade calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{f,c}) \times 100$, $\Delta H_{f,c} = 293$ J/g;

O sistema catalítico foi ativo na polymerização do etileno, com atividades que variaram entre 17.400 e 35.500 kg PE / mol [Zr] • h, apresentando variação significativa para os diferentes formatos de TiO₂. Onde a menor atividade é do nanocompósito PE/TiO₂ nanofita, e a maior atividade é do compósito PE/TiO₂ microesferas. Estes resultados indicam que o formato do TiO₂ influenciam a atividade catalítica. É possível observar que não houveram mudanças significativas nas temperaturas de fusão, assim como na cristalinidade dos nanocompósitos e dos compósitos obtidos.

Através da análise de CG foi possível observar o aumento da produção de CO₂ com o tempo tanto no nanocompósito quanto no compósito. Comparando-se os resultados obtidos para o PE/TiO₂ com o PE sem nenhuma carga, a quantidade de CO₂ produzida foi 50 vezes maior para o nanocompósito com 2% de nanofitas de TiO₂ na matriz (Fig. 1a) e, para o compósito contendo 0,5% de microesfera de TiO₂ (Fig. 1b), o aumento na quantidade de CO₂ foi 18 vezes maior.

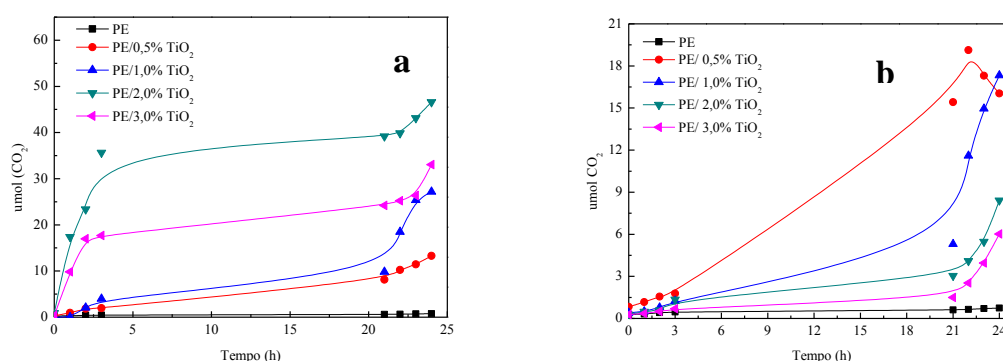


Fig. 1: Monitoramento da produção de CO₂ das amostras de (a) PE/TiO₂ nanofita (b) PE/TiO₂ micro.

O fato das nanocargas serem mais eficientes do que as microcargas na fotodegradação do PE está relacionado à maior interação das nanopartículas com o polímero. Devido à maior razão de aspecto, a área superficial onde essas interações ocorrem são bem maiores do que as cargas convencionais, como por exemplo, as microesferas de TiO₂.

Acredita-se que a menor quantidade de microesferas de TiO₂ (0,5%) ser mais eficiente do que uma quantidade maior de carga está relacionada ao fato que, neste caso, como as partículas são muito grandes, uma maior quantidade delas na matriz impede a passagem da luz pelo filme, dificultando assim a geração de radicais que degradam o PE.

A fotodegradação do PE contendo TiO₂ inicia quando a luz excita um elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO₂ [5,6]. As moléculas de água na superfície do TiO₂ doam elétrons para a banda de valência gerando radicais hidroxila e as moléculas de O₂ ganham elétrons da banda de condução do TiO₂ gerando espécies ativas de oxigênio, que voltam para o processo, a fim de reagir com radicais HOO*, como descrito no mecanismo abaixo (Fig. 2).

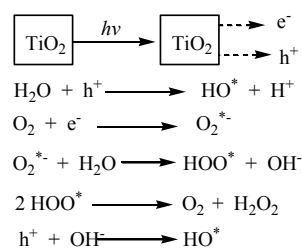


Fig. 2. Mecanismo de formação dos radicais responsáveis pela degradação do PE.

A Figura 3a e 3c mostram os modos de vibração característicos do PE, as bandas observadas em 2903 cm^{-1} e 2833 cm^{-1} são características de estiramento axial da ligação C-H; em 1475 cm^{-1} e 1462 cm^{-1} referentes às deformações angulares (“*bending*”) da ligação C-H; em 735 cm^{-1} e 720 cm^{-1} referentes às deformações angulares (“*rocking*”) da ligação C-H. As bandas encontradas no espectro de infravermelho do PE sem exposição são compatíveis com as encontradas na literatura [7] para o mesmo material.

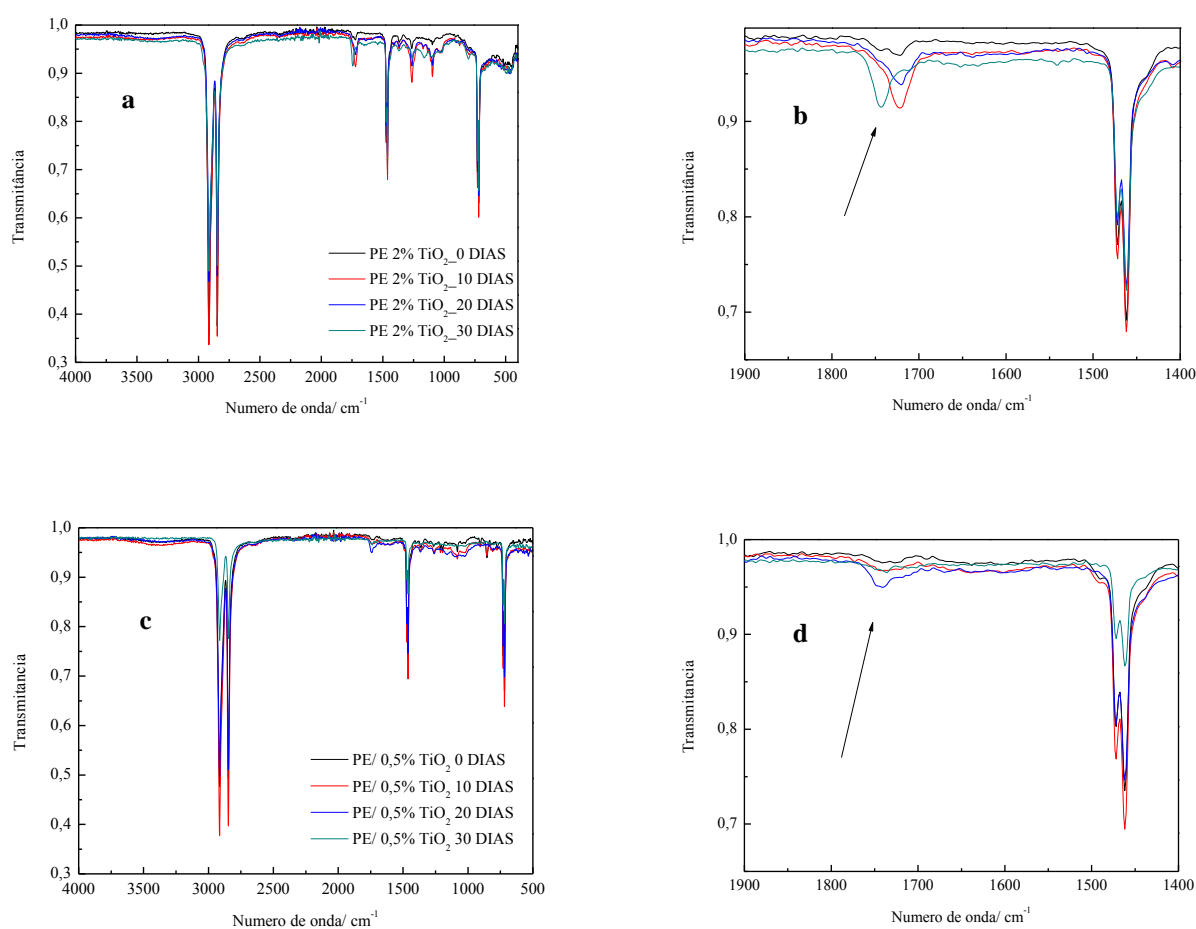


Fig. 3: Espectros de Infravermelho das amostras (a) PE/TiO₂ nanofita, (b) PE/TiO₂ nanofita, formação do pico referente à C=O, (c) PE/TiO₂ micro e (d). PE/TiO₂ micro, formação do pico referente à C=O, antes de depois da exposição solar.

O PE possui ligações C-C, que apresentam modos vibracionais característicos na região entre 1000 e 1250 cm^{-1} , contudo estes modos não são observados na Figura 3, devido a simetria da cadeia polimérica do PE, que induz às vibrações C-H simétricas. Os modos característicos da ligação C-C são observados em polímeros assimétricos, como por exemplo o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS). A formação de grupos carbonila no PE, após irradiação UV foi previamente descrita na literatura.[8,9].

Conclusão

A partir dos resultados de evolução de CO₂, é possível concluir que a nanopartícula de TiO₂ possui uma maior eficiência na fotodegradação do PE. Baseando-se no mecanismo proposto para fotodegradação de PE em compósitos com TiO₂, uma sugestão para explicar este comportamento é que as nanopartículas absorvem uma porção maior do espectro do que as microesferas de TiO₂. Esta propriedade levaria a um aumento relativo do número de pares elétron-buraco e conseqüentemente na quantidade de radicais formados de acordo com o mecanismo descrito na Figura 2. Também foi possível observar um aumento na produção de CO₂ com a adição do TiO₂ quando comparado ao PE puro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (processo n° 472948/2007-5), a ProPesq-UFRGS e ao PPGCiMat pelo auxílio financeiro. Kácris I. M. da Silva e Jesum A. Fernandes agradecem ao CNPq e a CAPES pelas bolsas concedidas.

Referências

- [1] van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Aguado, J.; García R.; Rojo, C. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2001, 58, 127.
- [2] Kumar, S; Panda, A. K.; Singh, R. K., *Resour. Conserv. Recycl.*, 2011, 55, 893
- [3] Singh, G; Kaur N; Bhunia H.; Bajpai, P. K.; Mandal, U. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 124, 1993.
- [4] Roy, P.K.; Hakkarainen, M; Varma, I. K.; Albertsson, A. C.; *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45, 4217.
- [5] Hoffmann M. R, Martins S. T, Choi W, Bahnemann D W. *Chem Rev.* 1995; 95 (1): 69.
- [6] Nakayama N, Hayashi T. *Polym Degrad Stab*; 2007; 92: 1255
- [7] Pita, V.J.R.R., Monteiro, E.C.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1996, (Jan/Mar). 50.
- [8] Ranby B.; Rabeck J.F, *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*; John Wiley and Sons, New York, 1975.
- [9] Sing, A.; *Radiat. Phys. Chem.*, 1999, 56, 375.