

PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) / PE/TiO₂ FOTO E BIODEGRADÁVEL.

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 (marcelo.priebegil@gmail.com)

²Instituto de Física, – UFRGS – RS

Resumo– Filmes de PLA/PE, PLA/PE/TiO₂ nanoesferas e PLA/PE/TiO₂ nanotubos foram fotodegradadas sob simulação da luz solar. Os filmes foram analisados por FTIR-ATR, MEV e medidas de tensão-deformação. Observou-se que tanto as nanoesferas quanto os nanotubos de TiO₂ afetam a cristalinidade do PLA e que existe uma correlação direta entre a organização estrutural e a fotoestabilidade. De acordo com os resultados, o TiO₂ promove a degradação do PLA e do PE, afetando a cristalinidade dos polímeros. A partir da adição das nanopartículas de TiO₂ nos filmes de PLA/PE, foram observados os modos de vibração característicos dos produtos de degradação e a diminuição do tempo de vida do filme quando comparado com o filme de PLA/PE sem adição de nanopartículas de TiO₂. A análise mecânica mostrou uma melhoria nas propriedades mecânicas dos filmes quando as nanopartículas são adicionadas.

Palavras-chave: Poli(l-ácido láctico), polietileno, nanocompósitos, TiO₂ fotodegradação

Introdução

Polímeros biodegradáveis são uma alternativa ecologicamente correta aos materiais poliméricos sintéticos. No entanto, sua alta fragilidade, baixa temperatura de deformação térmica, difícil processabilidade e sensibilidade à umidade, acaba limitando a sua utilização em algumas aplicações. Por causa disso, o interesse em desenvolver materiais biodegradáveis que possam ser utilizados por um período maior aumenta a cada dia. Preparação das misturas com polímeros sintéticos ou compósitos convencionais usando cargas inorgânicas ou naturais estão entre as rotas mais usadas para melhorar algumas propriedades dos polímeros biodegradáveis. Tendo em vista a obtenção de polímeros biodegradáveis com propriedades mecânicas e térmicas satisfatórias, as blendas poliméricas são muito interessantes devido ao efeito cooperativo que pode ocorrer na mistura, como a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas com relação aos homopolímeros. Neste trabalho foram estudados nanocompósitos de PLA/PE/TiO₂ para obtenção de filmes com boas propriedades mecânicas e ao mesmo tempo biodegradabilidade (PLA) e fotodegradabilidade (PE/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.

Preparação dos Nanocompósitos

Os filmes foram obtidos através da mistura de PLA e PE/TiO₂ em um HAAKE mixer (RHEOMIX 600P). As composições utilizadas estão na Tabela 1. Os compósitos foram obtidos ao fim de 6 minutos de mistura, à 165 °C e uma velocidade de agitação de 40 rpm.

Tabela 1: Composição dos filmes

Amostra	PLA (%)	PE/TiO ₂ (%)	nanopartícula
PLA/PE	94	6.0/0.0	-
PLA/PE/Nanoesfera	94	5.9/0.1	Nanoesfera
PLA/PE/Nanotubos	94	5.9/0.1	Nanotubo

Os filmes nanocompósitos foram obtidos através de prensagem, por 3 minutos, 170 °C, sob pressão de 713 psi. Foram obtidos filmes de ca. 0,15 mm de espessura.

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) 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 e a morfologia foi avaliada utilizando MEV.

Resultados e Discussão

Através das análises de MEV foi possível observar que, após 30 dias de exposição à luz solar, os filmes de PLA/PE/TiO₂ nanotubos (Fig. 1b) e de PLA/PE/TiO₂ nanoesferas (Fig. 1d) foram fotodegradados. Observa-se a formação de erupções nas estruturas em ambos os casos. Nós acreditamos que estas erupções são resultado da grande liberação de gás por baixo do filme. Observou-se que estas erupções estão presentes no filme de PLA/PE (Fig. 1f), entretanto, em uma quantidade consideravelmente menor.

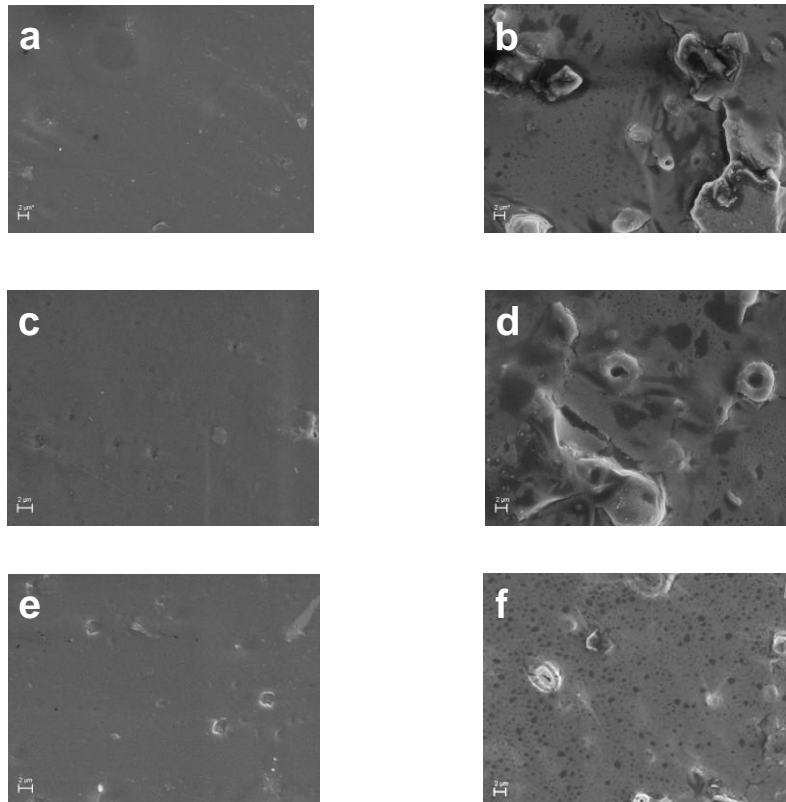


Fig. 1. Imagens de MEV (a) PLA/PE/TiO₂ nanotubos sem exposição (b) PLA/PE/TiO₂ nanotubos após 30 dias de exposição, (c) PLA/PE/TiO₂ nanoesferas sem exposição e (d) PLA/PE/TiO₂ nanotubos após 30 dias de exposição. (e) PLA/PE sem exposição e (f) após 30 dias de exposição..

A espectroscopia de FTIR foi utilizada para monitorar as mudanças estruturais no PE e no PLA dos nanocompósitos, antes e depois da exposição à luz solar. A figura. 2 mostra os espectros de infravermelho de filmes e PE puro PLA antes e após 10 dias de irradiação.

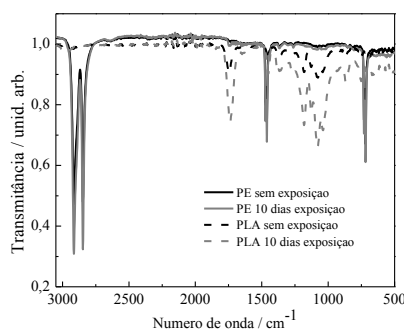


Fig. 2. Espectro de Infravermelho do PE e do PLA antes e depois de 10 dias de exposição solar.

A fotodegradação do PE contendo TiO₂ inicia quando a luz excita um elétron da banda de valência para a banda de condução do TiO₂ [1,2]. 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. 3). Durante a degradação do PLA, as moléculas de água da matriz polimérica hidrolisam os grupos éster. Durante a degradação, a clivagem da cadeia aumenta o número de extremidades carboxílicas. Este processo é conhecido como auto-catálise da hidrólise do éster. Durante o processo, oligômeros solúveis próximos à superfície podem deixar a matriz, antes da degradação, e por sua vez os oligômeros que estão presos à matriz contribuem para a auto-catálise [3].

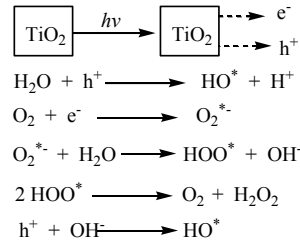
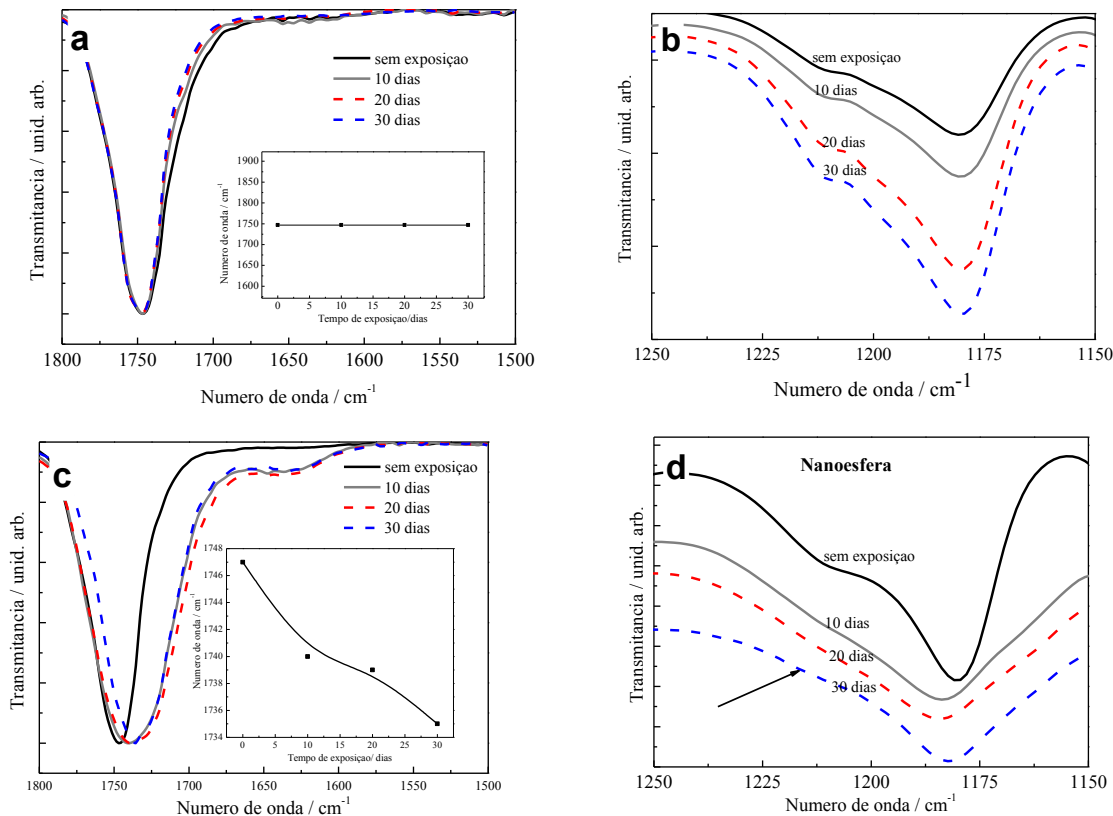


Fig. 3. Mecanismo de formação dos radicais responsáveis pela degradação do PE e do PLA.

As Fig. 4a, c e e mostram a banda de vibração normalizada a ca. 1750 cm⁻¹ correspondentes ao alongamento C=O. A fig. 4a mostra que durante a degradação do PLA no filme PLA/PE, o modo de vibração relacionada ao alongamento C=O não muda (Fig inserida. 4a). A fig. 4c do PLA/PE/TiO₂ nanoesferas e a fig. 4e do PLA/PE/TiO₂ nanotubos mostram que, durante a degradação do PLA este modo de vibração desloca-se para um número de onda menor (Fig. inserida. 4e). Comparando-se as fig. 4c e 4e pode-se observar que as nanoesferas promovem mais a degradação do que os nanotubos. Para o PLA, nos filmes de PLA/PE/TiO₂ nanotubos, o modo de vibração muda menos do que no filme de PLA/PE/TiO₂ nanoesferas. A mudança para números de onda menores indicam a formação de alongamentos C=O de ácidos carboxílicos. Estas observações confirmam que o mecanismo de degradação foi predominantemente por hidrólise da ligações éster, [4,5].



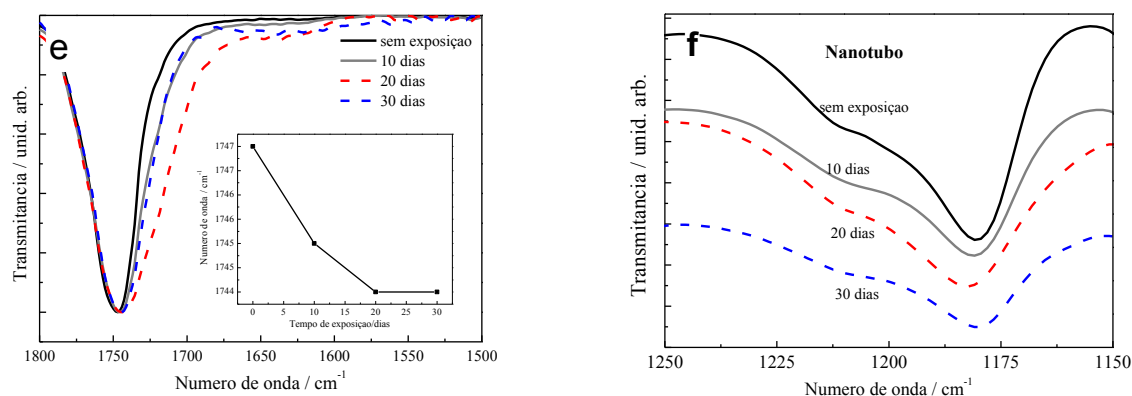


Fig. 4. Espectros de FTIR dos filmes antes e depois da exposição à luz solar. (a,b) PLA/PE. (c,d) PLA/PE/TiO₂ nanoesferas (e,f) PLA/PE/TiO₂ nanotubos.

De modo a estudar os efeitos dos nanotubos e das nanoesferas de TiO₂ nas propriedades mecânicas dos filmes de PLA/PE, realizamos teste mecânico de tensão-deformação nos filmes. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Amostra	$\sigma_{MÁX}$ * (MPa)	Módulo Elástico ** (MPa)	Deformação Final (%)
PLA	17.1 ± 2	1887 ± 45	1.1 ± 0.20
PLA/PE	16.9 ± 2	817.9 ± 245	1.9 ± 0.5
PLA/PE/Nanoesfera	14.1 ± 0.2	1679 ± 35	1.1 ± 0.06
PLA/PE/Nanotubos	27.0 ± 2	1490 ± 60	3.45 ± 0.15

* $\sigma_{MÁX}$ = estresse máximo

** o módulo elástico foi obtido 0,5% de deformação à 25 °C.

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que o PE apresenta um pequeno efeito sobre o $\sigma_{MÁX}$ do PLA. No entanto, observa-se uma diminuição de duas vezes no módulo de elástico e um aumento de quase duas vezes na deformação final. Estes resultados são esperados uma vez que o PE é mais flexível do que o PLA, proporcionando melhores propriedades mecânicas no filme. Um resultado interessante é o efeito dos nanotubos de TiO₂ sobre o estresse máximo e a deformação final do PLA/PE. O $\sigma_{MÁX}$ aumentou cerca de 65% e a deformação final aumentou cerca de 300%, enquanto quase nenhuma alteração foi observada nessas propriedades com a adição das nanoesferas TiO₂. Os resultados sugerem que o comprimento dos nanotubos (ca. 3 mm) desempenha um papel importante na melhoria da resistência mecânica dos filmes.

Conclusão

A partir dos resultados de espectroscopia de FTIR é possível concluir que a forma das nanopartículas de TiO₂ tem influência na eficiência da fotodegradação do PE. Considerando o mecanismo de fotodegradação sugerido para o PE/TiO₂, sugerimos que os nanotubos de TiO₂ absorvem um maior intervalo do espectro de luz do que as nanoesferas. À medida que mais luz é absorvida pelo TiO₂, mais elétrons são excitados, por conseguinte mais radicais são gerados, aumentando a capacidade da nanopartícula em fotodegradar o polímero.

Também é possível concluir que a inserção de nanocargas de TiO₂ aumentam a eficiência da fotodegradação do PLA/PE sem afetar negativamente as propriedades mecânicas dos filmes.

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] Hoffmann M. R, Martins S. T, Choi W, Bahnmann D W. *Chem Rev.* 1995; 95 (1): 69.
- [2] Nakayama N, Hayashi T. *Polym Degrad Stab*; 2007; 92: 1255.
- [3] E.Ikada, *J.Photopolym. Sci. and Tech.*, 1993, 6, 115.
- [4] Torres, A., Li, S.M., Roussos, S., Vert, M., *Appl. Environ. Microbiol.* 1996, 62, 2393.
- [5] Copinet, A., Bertrand, C., Govidin, S., Coma, V., Couturier, Y., *Chemosphere*, 2004, 55, 763.