

## Nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>: Cinética de Degradação não Isotérmica

Rodrigo Silva<sup>1</sup>, Ricardo Oliveira<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PGCIMAT), <sup>2</sup>Instituto de Química, <sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil.

<sup>2\*</sup>Departamento de Química - UFRGS – RS (ricardo.vb.oliveira@ufrgs.br)

**Resumo** – Este estudo investigou a influência da adição do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em diferentes concentrações na matriz de polipropileno (PP) obtidos pela mistura no estado fundido. Essa avaliação foi baseada no efeito das diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub> na cinética de degradação não isotérmica. O ajuste linear a partir do modelo de FWO permitiu calcular a energia de ativação ( $E_a$ ) para entender o mecanismo de degradação. Com o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> ocorreu uma variação significativa da  $E_a$ , identificando uma mudança no mecanismo de degradação causada pela influência da dispersão das nanopartículas. O PP puro e o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c1 apresentaram um aumento da  $E_a$  com a variação do grau de conversão e os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c5 apresentaram uma queda no valor da  $E_a$ . Com o aumento da taxa de aquecimento há um deslocamento das curvas para maiores temperaturas. Isso é devido ao fato do material requerer maior tempo para a cisão das cadeias pelo aumento da taxa de aquecimento.

**Palavras chaves:** polipropileno, dióxido de titânio, nanocompósitos, cinética, FWO.

### Introdução

O uso de PP e nanopartículas inorgânicas é um dos métodos de modificação de polímero para aplicações em altas tecnologias. As formas de incorporação das nanopartículas podem ser pelo estado fundido, solução, polimerização *in situ* e pelo processo sol-gel *in situ* das partículas dentro da matriz polimérica a partir de um precursor orgânico-inorgânico. Materiais inorgânicos como metais e óxidos metálicos tais como, TiO<sub>2</sub>, óxido de zinco (ZnO), óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO) têm atraído muita atenção nas últimas décadas. Devido à sua capacidade de resistir a condições severas de processamento. Os materiais inorgânicos, também são reconhecidos como materiais seguros para ser humano e os animais. [1,2]

A decomposição térmica de polímeros é conhecida por ser um processo complexo e um fator muito importante para o processamento dos materiais poliméricos. Inclui várias reações elementares, intermediárias e finais. Sua contribuição individual para o processo de decomposição não deve ser avaliada somente por um método como análise termogravimétrica (TGA). No entanto, esta técnica pode ser usada para obter informação do tipo  $E_a$  e fator pré-exponencial (A), através da equação de Arrhenius. Deve-se ressaltar que a técnica de TGA mede a perda de massa por volatilização de compostos orgânicos, provenientes da evaporação e/ou decomposição do material que está sendo analisado. No caso dos polímeros, é possível prever sua estabilidade térmica e, em alguns casos, a velocidade da reação de decomposição. Na realidade, uma vez que cada ligação é quebrada nas cadeias do polímero pode ou não haver a evaporação dos produtos. Se os fragmentos de cadeia são suficientemente pequenos para evaporar levando a uma diminuição na massa da amostra a cinética pode ser estudada por esta técnica. [3-5]

### Parte Experimental

Neste trabalho utilizou-se como matriz polimérica para a produção dos nanocompósitos o polipropileno homopolímero isotático, produzido pela Braskem S/A, índice de fluidez de 15g10min<sup>-1</sup> (230°C/2,16kg) e densidade de 0,905gcm<sup>-3</sup>. A nanocarga utilizada foi o TiO<sub>2</sub>, identificado como AEROXIDE<sup>®</sup> P25, com tamanho de partícula de aproximadamente 21nm, produzido pela Evonik Degussa. Os nanocompósitos de PP/TiO<sub>2</sub> foram preparados em uma extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 de dupla rosca co-rotacional com L/D (razão comprimento/diâmetro) de 25. Esta extrusora possui cinco zonas de aquecimento e o perfil utilizado foi de 170, 175, 175, 175 e 180°C. Foi utilizada uma rotação de rosca de 60 rpm, sendo os materiais produzidos por fim granulados. Os nanocompósitos foram identificadas como PP/TiO<sub>2</sub>c1 para 1% m de TiO<sub>2</sub>, PP/TiO<sub>2</sub>c2 para 2% m de TiO<sub>2</sub> e PP/TiO<sub>2</sub>c5 para 5% m de TiO<sub>2</sub>.

Para a realização desta análise a cinética de degradação não isotérmica foi utilizada cerca de 5 mg de cada amostra, previamente pesada em balança analítica, com taxa de aquecimento de 10, 20, 30 e 40°C min<sup>-1</sup> de 40 a 600°C, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Para avaliação dos parâmetros cinéticos tais como,  $E_a$ , ordem de reação e A por análise de TGA é geralmente obtida Eq. (1):

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (1)$$

onde  $da/dt$  é a velocidade de conversão a uma temperatura constante em função da perda de massa em taxa constante. O  $k$  é a constante da velocidade e  $f(\alpha)$  é o modelo de reação, uma função que é dependente do mecanismo de reação. A taxa de conversão de degradação “ $\alpha$ ” pode ser definida segundo a Eq. (2):

$$\alpha = (W_0 - W_t/W_0 - W_f) \quad (2)$$

onde  $W_0$ ,  $W_t$  e  $W_f$  em um dado tempo  $t$ ,  $W_0$  representa a massa inicial e  $W_f$  a massa final da amostra. A constante da velocidade  $k$  é obtida a partir da Eq. (1). O método utilizado nesse trabalho foi o de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), que é derivado do método isoconversional [6]. O valor da  $E_{ar}$  pode ser determinado segundo o coeficiente angular a partir da Eq. (3):

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

onde  $A$  ( $\text{min}^{-1}$ ),  $E_a$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). A combinação da Eq. (1) e (3) pode ser reescrita segundo a Eq. (4)

$$da/dt = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Para uma taxa de aquecimento constante sob condições não isotérmicas a dependência temporal na Eq. (4) é eliminada através da Eq. (5):

$$\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

onde  $\beta = dT/dt$  é a taxa de aquecimento ( $\text{K min}^{-1}$ ) e  $da/dT$  é taxa de reação ( $\text{K}^{-1}$ ).

## Resultados e Discussão

A análise da cinética de degradação do PP puro e dos nanocompósitos para as diferentes taxas de aquecimento estão apresentadas na Figura 1 e Figura 2. Como as amostras apresentaram a mesma tendência, optou-se por escolher uma amostra de cada sistema para representar o estudo cinético. Como pode ser observado na Figura 1(a) e Figura 1(b), que representam os graus de conversão em função da temperatura que está associada à degradação térmica [7], à medida que se aumenta a taxa de aquecimento há um deslocamento das curvas para maiores temperaturas. Esse efeito é devido ao fato do material requerer maior tempo para atingir a perda de massa pelo aumento da taxa de aquecimento. [3] Em menores taxas de aquecimento, o calor que está sendo fornecido, tem tempo suficiente para a difusão do calor da superfície da massa fundida até as camadas mais internas do polímero, promovendo a cisão das cadeias e posterior volatilização dos compostos orgânicos, pois existe menor gradiente de temperatura entre o forno do TGA e a amostra. As degradações realizadas a maiores taxas de aquecimento, que resulta em altas temperaturas de degradação é devido à maior gradiente de temperatura desenvolvida entre o forno do TGA e a amostra, fazendo com que o sistema leve mais tempo para difundir o calor da superfície para as camadas mais internas do polímero e assim a cisão das cadeias do PP.[8,9]

Na Figura 1(a) e Figura 1(b), as amostras apresentam curvas que demonstram uma única etapa de decomposição e um comportamento de uma curva sigmoideal. À medida que se adiciona  $\text{TiO}_2$ , um deslocamento para maiores temperaturas pode ser observado, justificando o aumento da estabilidade térmica nos estágios iniciais de perda de massa. Pode ser visualizado o mesmo comportamento de perda de massa para as duas amostras, havendo somente uma perda de massa associada à porção orgânica do PP. O aumento na estabilidade térmica do nanocompósito pode estar associado à boa superfície de interação que fez com que as nanopartículas retardassem a etapa de eliminação dos produtos voláteis proveniente da cisão das cadeias do PP.

A Figura 2 demonstra a linearização da Eq. 5, modelo de FWO, para obtenção dos valores da  $E_{ad}$  a partir do coeficiente angular,  $\log\beta$  versus  $1/T$  ( $10^{-3}$ ), para os diferentes graus de conversão nas diferentes taxas de aquecimento. A Figura 2(a) e Figura 2(b) demonstram uma mudança do coeficiente angular do nanocompósito em relação ao PP puro, que indica uma aceleração no processo de degradação no momento que atinge os estágios iniciais de perda de massa. É demonstrado um percentual de perda de massa constante ao longo do grau de conversão, onde esse percentual aumenta com o aumento da temperatura de degradação, da direita para a esquerda. [10]

A Figura 3 demonstra a dependência da  $E_a$  com o grau de conversão. O método isoconversional é utilizado para determinar a  $E_a$  em função da fração reagida sem qualquer relação anterior ao modelo cinético utilizado. [11] Pode ser observado que as frações reagidas (dados experimentais) estão bem próximas as linhas tracejadas do ajuste linear, isso indica que o sistema estudado se adequa ao modelo de FWO. Os valores da  $E_a$  para o PP puro apresentaram um

aumento a partir do grau de conversão em 0,4, o nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c1 apresentou um aumento durante todo grau de conversão e os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c5 uma queda a partir do grau de conversão em 0,2.

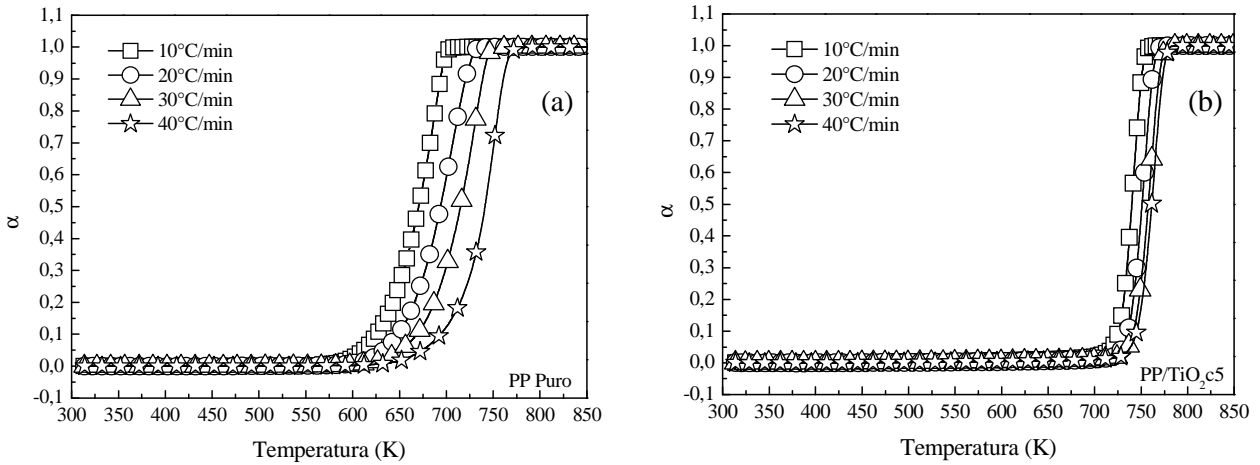


Figura 1. Grau de conversão para: (a) PP Puro e (b) PP/TiO<sub>2</sub>c5.

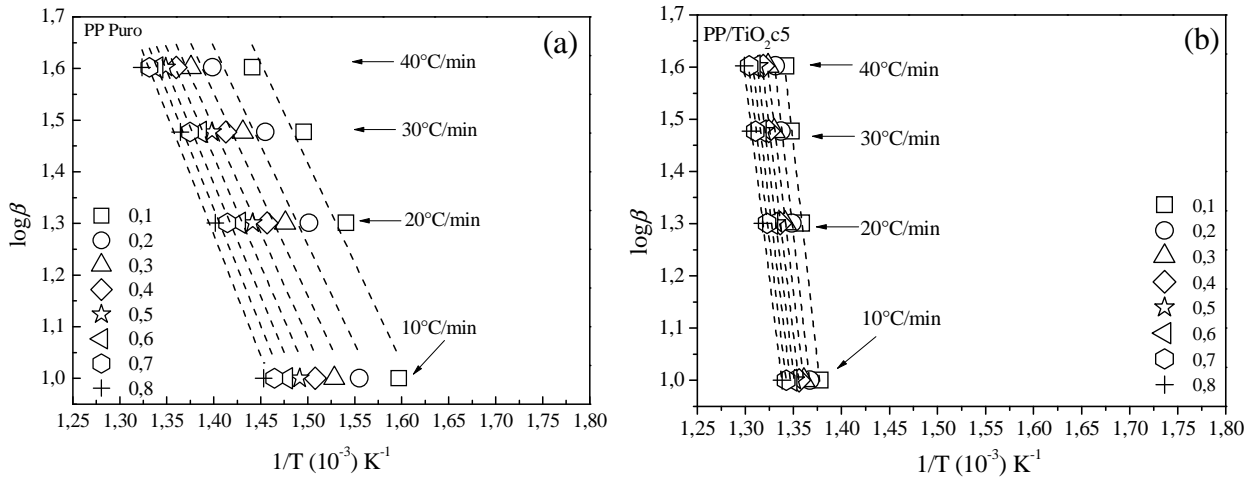


Figura 2.  $\log \beta$  versus  $1/T(10^{-3}) K^{-1}$  para o PP Puro e os nanocompósitos para os dois sistemas: (a) PP puro, (b) PP/TiO<sub>2</sub>c1, (c) PP/TiO<sub>2</sub>c2, (d) PP/TiO<sub>2</sub>c5. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos dados e os símbolos os graus de conversão.

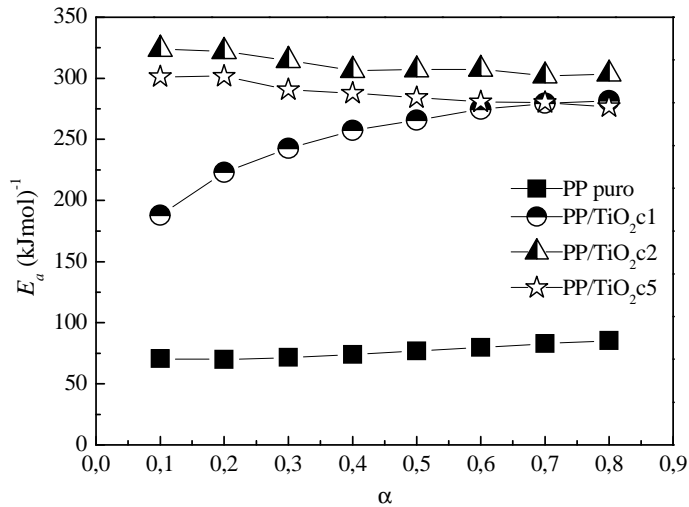


Figura 3.  $E_a$  para o PP puro e nanocompósitos em função do grau de conversão.

Paik e colaboradores [12], estudaram a influência no tamanho das partículas na cinética de degradação térmica do PP. Foi observado, a partir do método de FWO, que para diferentes graus de conversão existia uma variação nos parâmetros cinéticos, onde a  $E_a$  inicialmente diminuía com a redução do tamanho das partículas, mas logo em seguida aumentava com a redução ainda maior do tamanho das partículas, da mesma forma que foi apresentado pelos outros métodos. Wu e colaboradores [13], estudaram a cinética de decomposição térmica de fibras naturais aplicando diferentes métodos para obtenção da  $E_a$ . O método isoconvensional de FWO e Friedman demonstrou que as retas ajustadas estavam bem próximas aos dados experimentais para os diferentes graus de conversão, indicando um simples mecanismo de reação ou a unificação de múltiplos mecanismos.

A  $E_a$  não permaneceu constante com o aumento da taxa de conversão. O mesmo fenômeno foi relatado na literatura indicando uma mudança no mecanismo de reação com a variação do grau de conversão. Para esse sistema estudado os menores valores de  $E_a$  para o PP puro estão relacionados à cisão das ligações C-CH<sub>3</sub> da cadeia polimérica e maiores valores de  $E_a$  estão relacionados à cisão das ligações C-C e com as cisões randômicas do PP. [3,14,15] O aumento da  $E_a$  no nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c1 como demonstrado na Figura 1(b) um aumento na estabilidade pode ser associado ao retardo da difusão dos produtos voláteis proveniente da cisão das cadeias do PP. Em contrapartida a redução na  $E_a$  nos nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c5 podem estar associados a má dispersão das nanopartículas, bem como, o efeito catalítico que o TiO<sub>2</sub> tem em degradar compostos orgânicos. [16] O uso de várias taxas de aquecimento promovem menores magnitudes no erro, para explicar os efeitos observados durante a cinética de degradação e ter maior precisão nos resultados. A degradação no polímero está relacionada a reações ocorridas na cadeia que é função de uma série de etapas a qual cada etapa tem seu próprio parâmetro cinético. [15]

### Conclusão

Este estudo investigou a influência das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no comportamento de degradação do PP, através do estudo cinético não isotérmico. A variação da taxa de aquecimento leva ao deslocamento das curvas para maiores temperaturas, porque com esse aumento da taxa de aquecimento, os fenômenos acabam ocorrendo simultaneamente, enquanto que, em menores taxas de aquecimento, esses fenômenos ocorrem mais lentamente e conseguem ser identificados mais sensivelmente durante o processo de degradação térmica. A mudança na inclinação dos ajustes lineares dos dados experimentais está associada à velocidade de decomposição térmica no momento que atinge os estágios iniciais de perda de massa. As nanopartículas quando bem dispersas possuem uma maior área interfacial, superfície de interação, com as cadeias do PP e retardam a eliminação dos voláteis proveniente da cisão das cadeias. Em contrapartida, quando as nanopartículas estão más dispersas têm uma menor área superficial de contato com o polímero e com isso, tem um efeito menos pronunciado na estabilidade térmica da matriz polimérica. Os resultados obtidos da  $E_a$ , a partir do ajuste linear dos dados experimentais, segundo o modelo de FWO, puderam explicar o mecanismo de degradação do PP. A  $E_a$  do PP puro e do nanocompósito PP/TiO<sub>2</sub>c1 demonstraram um aumento com a variação do grau de conversão e os nanocompósitos PP/TiO<sub>2</sub>c2 e PP/TiO<sub>2</sub>c5 exibiram redução da  $E_a$  com a variação do grau de conversão.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPQ pelo financiamento e a BRASKEM pelo fornecimento do material.

### Referências

- [1] Esthappan; S.K. Kuttappan; S.K. and Joseph; R. Mat. Des, 2012, 37, 537.
- [2] Parthasarathi V and T. G., Journal of Textile and Apparel Technology and Management, 2009, 6, 1.
- [3] Lecouvet; B. Bourbigot; S. Sclavons; M. Bailly; C. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 1745.
- [4] Aboulkas; A. El harfi; K. El Bouadili; A. Energy Conversion and Management, 2010, 51, 1363.
- [5] Jeffery; D. Peterson; S. V. and Wight; C.A. Macromol. Chem. Phys. , 2001, 202, 775.
- [6] Vyazovkin; S. Sbirrazzuoli; N. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27,1515.
- [7] Sánchez; J. Pérez; M. L. A. Perejón; A. Criado; J. M. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94, 2079.
- [8] Lecouvet; B., Bourbigot; S. Sclavons; M. Bailly; C. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97, 1745.
- [9] Liaw; W.C. Chen; K. P. European Polymer Journal, 2007, 43, 2265.
- [10] Cheng; H. Sahoo; N. Lu; X. Li; Lin. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 109, 17.
- [11] Sánchez; J. Pérez; M. L. A. Perejón; A. Criado; J. M. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95, 733.
- [12] Paik, P. Kar; K.K. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93, 24.
- [13] Yao; F. Wu; Q. Lei; Y. Guo; W. Xu; Y. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93, 90.
- [14] Day; M., Cooney; J.D. MacKinnon; M., Polymer Degradation and Stability, 1995, 48, 341.
- [15] Chan; J.H. and Balke; S.T., Polymer Degradation and Stability, 1997, 57, 135
- [16] Ou; B. Ou, Yangjian; Li. Duxin; J. Bo; G. Yong; Z. Zhihua; L. Q. Polymer Composites, 2012, 33, 1054.