

MEMBRANAS DE BORRACHA NATURAL CRUA UTILIZADOS COMO SUPORTE PARA PARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO TÉRMICA POR TG-DTG E DSC

Jusinei M. Stropa,^{1*} Aline S. Herrero,¹ Silvanice A. Lopes dos Santos¹, Alberto A. Cavalheiro,²
Amilcar Machulek Jr,¹ Lincoln C. S. Oliveira.¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - Campo Grande - MS - Brazil.

²Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - Naviraí - MS - Brazil.

*jusineistropa@gmail.com

Accepted 11/09/2016
Published in 01/10/2016

Keywords

Borracha Natural
Dióxido de Titânio
Termogravimetria
Calorimetria Exploratória
Diferencial

DOI 10.18362/bjta.v5.i1.5

RESUMO

No presente trabalho catalisadores de TiO_2 foram preparados pelo método sol-gel e incorporados em membranas de borracha natural nas quantidades de 0, 5, 10 e 15% (massa/massa). Os materiais obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG-DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A partir das técnicas utilizadas foi possível avaliar que o material cerâmico se apresenta na fase anatase e não influencia na estabilidade térmica da borracha, que permanece com temperatura T_0 próxima a 300 °C. A temperatura de transição vítrea da borracha também não é alterada pelo TiO_2 , permanecendo próxima a -63 °C. As características físicas e químicas bem como a morfologia das membranas obtidas, evidenciam que a borracha natural crua se mostra interessante para tal aplicação.

Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) na fase cristalina anatase é o catalisador mais conhecido e utilizado em processos de fotocatalise heterogênea, na purificação e desinfecção de água e ar. O TiO_2 é um semicondutor fotoelétrico, assim, quando irradiado com fótons de energia ($h\nu$) adequada, os elétrons (e^-) da banda de valência (BV) podem atingir a banda de condução (BC) deixando uma lacuna (h^+) ou buraco na BV [1,2].

Esse par elétron-lacuna pode desencadear reações redox que levam à formação de espécies radiculares, principalmente o radical hidroxila ($\bullet OH$), com alto poder de oxidação, que através de um Processo de Oxidação Avançado (POA), mineraliza

os poluentes orgânicos, produzindo principalmente espécies inócuas, como CO_2 e H_2O [3,4].

Catalisadores como o TiO_2 podem ser aplicados na forma de pó em suspensão aquosa, ou imobilizado em algum suporte adequado, como é o caso dos filmes finos suportados em lâminas de vidro. Neste contexto, a aplicação em suspensão apresentam maior eficiência devido à área superficial dos pós, porém deve ser filtrado ao final do processo, enquanto que na forma imobilizada, como os filmes por exemplo, dispensam a filtragem, o que é interessante para aplicação em larga escala [5].

Suportes constituídos de materiais rígidos, como é o caso do vidro, cerâmicas ou metais, podem ter sua aplicação limitada, por não apresentarem

elasticidade e flexibilidade características essenciais para a extensão da aplicabilidade em muitos ambientes. Tais características são apresentadas por alguns polímeros, como é o caso da borracha natural (BN) [6].

Este material é constituído pelo polímero poli (cis-1,4-isopreno) contendo por volta de 1.000 unidades monoméricas e, com massa molar média de aproximadamente $5,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, produzido pela árvore da seringueira *Hevea brasiliensis*. De acordo Rippel e Galembeck [7] "A borracha natural é um material estratégico, pois não pode ser substituído por borrachas sintéticas, no caso de algumas aplicações importantes devido à sua excelente elasticidade, resiliência, flexibilidade mesmo a baixas temperaturas, resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão, adesão fácil aos têxteis, aço e à sua impermeabilidade, propriedades isolantes e capacidade de dispersar o calor. Quando comparado com borrachas sintéticas com desempenho semelhante, seu preço é muitas vezes vantajoso".

Tendo em vista as características favoráveis da borracha natural, este estudo teve por objetivo sintetizar o fotocatalisador TiO_2 e suportá-lo em membranas de borracha natural crua (não vulcanizada) e avaliar o perfil térmico do novo composto.

Materiais e Metodos

Obtenção dos materiais

O fotocatalisador de TiO_2 foi preparado pelo método Sol-Gel, segundo o trabalho de Cavalheiro e colaboradores (2008). Após a obtenção do Gel, este foi seco a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h obtendo-se o Xerogel, que foi posteriormente calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h e triturado em almofariz obtendo-se o pó de TiO_2 [8].

As membranas foram preparadas com massa total de aproximadamente 3,0 g, contendo 0, 5, 10 e

15 % (m/m) do fotocatalisador e foram nomeadas respectivamente como BN, BNT05, BNT10 e BNT15. O catalisador foi pesado diretamente em um béquer de 100 mL, no qual adicionou-se 15 mL de solução de hidróxido de amônio a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação por 10 min para ambientação das partículas. Logo após, o látex 60 % foi acrescentado a essa mistura mantendo-se a agitação por mais 15 min para a homogeneização da mistura final. A mistura foi derramada em placas de Petri de 9 cm de diâmetro interno e levadas à secagem em estufa por aproximadamente 24 h em temperatura de aproximadamente $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterização dos materiais

O difratograma de raios-X para o fotocatalisador foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo Sistema D/MAX – 2100/PC, com radiação K_α do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 120 mA.

As micrografias de SEM foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6380LV. As amostras foram colocadas sobre fitas de carbono em suporte apropriado e depois metalizadas com ouro por evaporação de alto vácuo "sputtering", e então submetidas à análise.

As curvas TG/DTG foram obtidas em um equipamento TGA Q50 da TA Instruments, com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera oxidante de ar sintético, com fluxo de 60 mL min^{-1} , utilizando cadinho de platina como suporte.

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC Q20 da TA Instruments, acoplado a um sistema de resfriamento RCS 90 também da TA Instruments, com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, partindo de $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ até $0 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de Nitrogênio (N_2), com fluxo de 50 mL min^{-1} , utilizando como suporte, cadinhos de alumínio padrão (T zero) com tampa prensada.

Resultados e Discussão

A análise de difratometria de raios-X permite verificar a estrutura cristalográfica do TiO_2 , sendo que a fase desejada para atuar como fotocatalisador é a anatase pois, é a única que apresenta propriedades ópticas e fotônicas favoráveis à essa finalidade. O difratograma (XRD) obtido para o pó de TiO_2 sintetizado (Fig. 1) apresenta um perfil característico da fase anatase, identificada pelos picos 25° , 38° , 48° , 54° , 55° , 63° , 69° , 70° e 74° , de acordo com o padrão JCPDS Cartão 21-1272 [9,10].

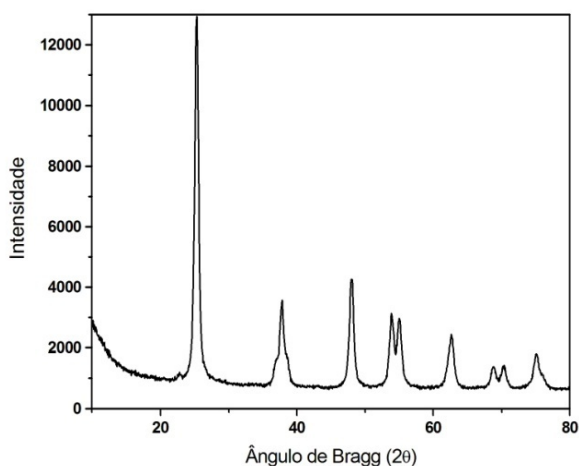


Figura 1: Difratograma (XRD) evidenciando a fase anatase para o fotocatalisador TiO_2 .

O catalisador foi caracterizado por SEM para avaliar a morfologia das partículas. A micrografia obtida pela análise de SEM revelou que o pó de TiO_2 obtido apresenta partículas de tamanhos e formas irregulares (Fig. 2-a). É possível notar a existência de pequenas partículas pontuais que atingem tamanhos na escala nanométrica e, se aglomeram formando blocos maiores na escala micrométrica. As membranas foram avaliadas por SEM para avaliar a morfologia superficial e como ocorre a distribuição do catalisador na borracha. Note que a membrana constituída apenas por borracha natural (BN) apresenta uma superfície lisa, com uma baixa porosidade (em relação às demais)

causada apenas pela evaporação de constituintes voláteis (como o solvente, por exemplo) e/ou por algumas regiões de desordem natural do polímero (Fig. 2-c). As membranas de borracha natural contendo o catalisador apresentaram um aspecto bifásico, sendo possível notar a separação entre a fase cerâmica do catalisador e a fase polimérica da borracha. Essa separação entre as fases é constatada através da micrografia da seção lateral para a membrana NRT15* (Fig. 2-b). Essa separação se deve à diferença na densidade entre o látex de borracha natural e o material cerâmico, pois sendo mais denso, o catalisador sedimenta antes da conclusão do processo de secagem, permanecendo na face inferior das membranas. Quando as membranas são removidas das placas de Petri, o catalisador predomina em uma das faces, que apresenta uma superfície porosa com partículas expostas, sendo possível notar um leve aumento na irregularidade superficial com o acréscimo na quantidade de catalisador (Fig. 2-d, e, f). A permanência das partículas na superfície da borracha, da forma em que se encontram, facilita o processo de ativação pela luz.

A curva termogravimétrica para o fotocatalisador foi utilizada para determinar a quantidade de massa perdida, que expressa o teor de impurezas provenientes dos precursores da síntese [11]. A calcinação é mantida próximo aos 500°C para garantir a obtenção da fase anatase, pois acima desta temperatura pode ocorrer a transição de fase anatase-rutilo, o que ocorre por volta dos 600°C . Entretanto, essa temperatura de calcinação nem sempre é suficiente para eliminar toda a matéria orgânica presente no fotocatalisador. O resultado da análise de TG (Fig.3) revela uma perda de massa mínima de aproximadamente 1%, indicando que o catalisador encontra-se praticamente isento de matéria orgânica.

* As micrografias da seção lateral para as demais membranas não são mostradas aqui.

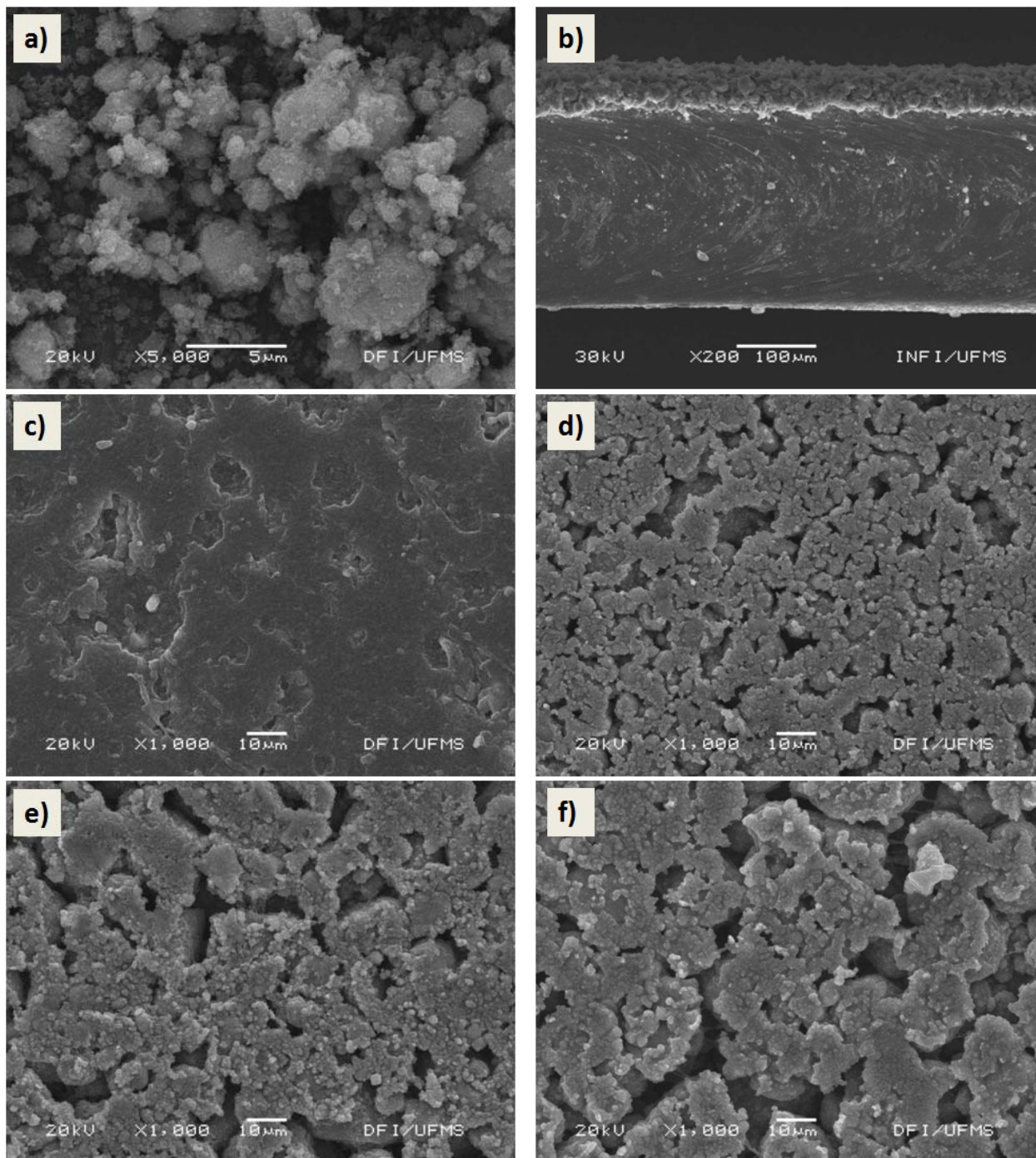


Figura 2: Micrografias (SEM) apresentando a morfologia para: a) Partículas de TiO_2 ; b) Seção lateral da membrana BNT15; c) Superfície da membrana BN; d) Superfície da membrana BNT05; e) Superfície da membrana BNT10 e; f) Superfície da membrana BNT15.

Como praticamente não há perda de massa para o catalisador, no intervalo de temperatura estudado,

a técnica de TG permite a confirmação da quantidade de fotocatalisador adicionada em cada

membrana através da quantidade de resíduo final (Tabela 1). Note que os valores dos resíduos obtidos são bem aproximados às porcentagens de catalisador adicionadas para cada membrana.

A análise de TG para as membranas foi realizada para avaliar a influência do catalisador sobre a estabilidade térmica da borracha natural. As curvas TG para as membranas apresentam o mesmo perfil, tendo como principal etapa uma grande perda de massa iniciada próximo a 300 °C, que é referente à decomposição termo-oxidativa de praticamente toda a carga orgânica da borracha natural. Os valores referentes às temperaturas de início (T_0) da degradação são mostrados na Tabela 1. A temperatura na qual ocorre 50% de perda da massa (T_{50}) é geralmente considerada como um índice da estabilidade térmica [12,13].

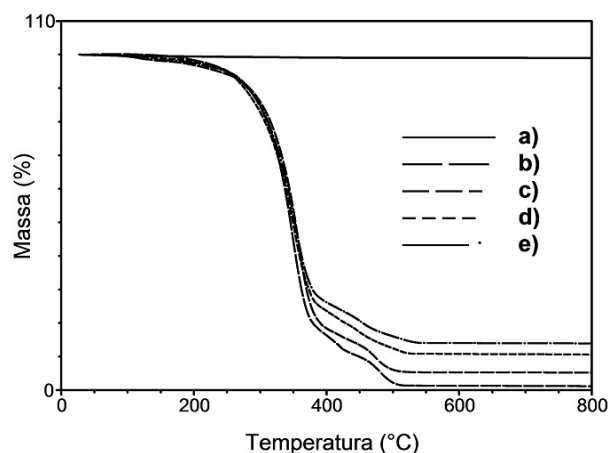


Figura 3: Curvas TG para: a) Partículas de TiO_2 ; b) Membrana BN; c) Membrana BNT05; d) Membrana BNT10 e; e) Membrana BNT15.

Os valores de T_{50} para as membranas (Tabela 1) apresentam valores relativamente próximos, revelando que a estabilidade térmica da borracha não é efetivamente afetada pela adição do catalisador nas quantidades estudadas. A temperatura final da decomposição (T_{final}) é a temperatura, a partir da qual, não há mais variação de massa decorrente da decomposição térmica e é caracterizada pelo instante em que a curva é

estabilizada, adquirindo um valor de massa constante. Os valores de T_{final} para as membranas tendem a ser maiores com o aumento na quantidade de TiO_2 adicionado (Tabela 1). Essa diferença pode estar ligada ao fato de uma pequena parte do material polimérico encontrar-se oclusa nos poros e entre as partículas do catalisador, retardando assim a emissão dos gases provenientes da decomposição térmica. Dessa forma, quanto maior a quantidade de TiO_2 adicionada, maior é a quantidade de polímero presa elevando-se o valor de T_{final} .

As curvas DTG para as membranas revelam que o processo de degradação da borracha ocorre em praticamente três estágios, sendo a etapa principal causada pela perda das unidades do elastômero poli (cis-1,4-isopreno) (Fig. 4). Os outros pequenos eventos indicam a formação de produtos de carbonização, reticulação ou ciclização. O ponto máximo para uma curva DTG representa a temperatura na qual ocorre a maior velocidade na variação de massa. A Tabela 1 mostra a temperatura no ponto máximo da curva DTG para as membranas. A principal etapa de degradação térmica ocorre em velocidades semelhantes para todas as amostras analisadas, o que é evidenciado pela semelhança na largura dos picos correspondentes [14 - 16].

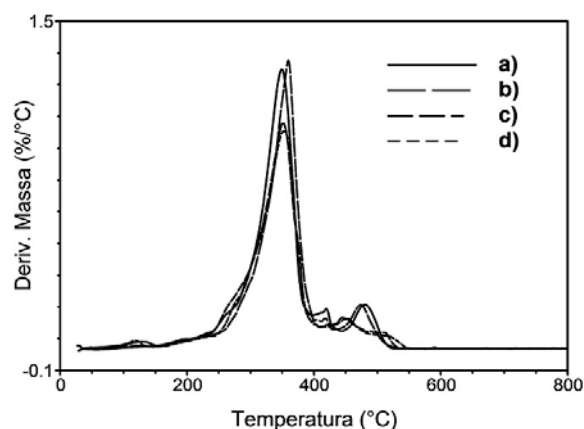


Figura 4: Curvas DTG para as membranas: a) BN; b) BNT05; c) BNT10 e; d) BNT15.

A análise de DSC foi realizada para avaliar a influência do catalisador sobre a transição vítrea (T_g) da borracha crua. As análises de DSC apresentam curvas com comportamento similar para todas as membranas, com uma descontinuidade na linha de base, iniciada entre -63 e -64 °C, que ocorre devido à T_g da borracha natural (Fig. 5). Não houve mudanças significativas para os valores de T_g (Tabela 1), evidenciando que a flexibilidade da borracha natural não é afetada pela adição do

catalisador. A transição vítrea é o intervalo de temperatura no qual um material passa de um estado vítreo rígido para um estado mais flexível, como é o caso da borracha [17]. Abaixo da T_g há relativamente pouca movimentação molecular onde a cadeia polimérica assume uma posição fixa. Acima da T_g a cadeia passa a adquirir uma maior liberdade de movimentação ao longo de seus segmentos, tornando-se flexível e elástica.

Amostra	Resíduo/(%)	T_0 /°C	T_{50} /°C	T_{final} /°C	Temperatura no ponto máximo/°C	Transição vítrea T_g /°C
BN	1.2	304	345	511	350	-63
BNT05	5.2	306	351	514	359	-64
BNT10	10.5	302	344	523	351	-64
BNT15	13.9	301	345	533	352	-64

Tabela 1. Dados termoanalíticos obtidos por TG/DTG e DSC para as membranas BN, BNT05, BNT10 e BNT15.

Segundo Dall'Antonia e seus colaboradores (2009), a flexibilidade de um polímero será maior quanto menor for o valor de sua T_g [18].

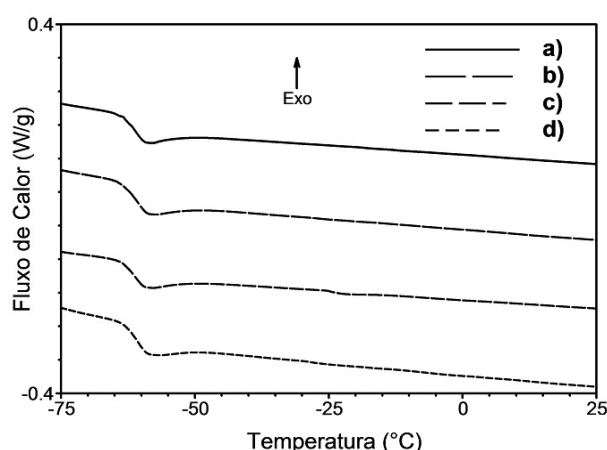


Figura 5: Curvas DSC para as membranas: a) BN; b) BNT05; c) BNT10 e ; d) BNT15.

Conclusão

Os resultados de SEM revelaram que o fotocatalisador permanece em uma das faces das membranas modificadas, com partículas expostas, permitindo assim, a ativação pela luz, o que é imprescindível para o processo de fotocatalise. Além disso, o fotocatalisador não influencia na estabilidade térmica da borracha natural, o que é comprovado pela técnica de termogravimetria. A transição vítrea da borracha natural não foi alterada com a adição do catalisador como revelaram as curvas DSC, evidenciando que a propriedade de flexibilidade do polímero é mantida e consequentemente sua elasticidade. Com base nesses resultados, pode-se concluir que a borracha natural, mesmo crua é um material promissor na aplicação como suporte para fotocatalisadores de TiO_2 .

Agradecimentos

Ao CNPq pela concessão das bolsas e à FUNDECT pelo apoio financeiro ao projeto.

Referencias

- [1] Henderson M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports* 2011: 66: 185-297. doi:10.1016/j.surfrep.2011.01.001
- [2] da Silva W L, Lansarin M A, Moro C C. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Quim. Nova*. 2013;36(3):382-386. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300006>
- [3] Ziolli R L, Jardim W F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Quim. Nova*. 1998;21(3):319-325. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000300013>
- [4] Mendes G, Bellato C R, Neto J O M. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. *Quim. Nova* 2009;32(6):1471-1476. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600021>
- [5] Sakthivel S, Shankar MV, Palanichamy M, Arabindoo B, Murugesan V. Photocatalytic decomposition of leather dye Comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002;148:153-159. doi:10.1016/S1010-6030(02)00085-0
- [6] Luo Y, Feng C, Wang Q, Yi Z, Qiu Q, Kong LX, Peng Z. Preparation and Characterization of Natural Rubber/Silica Nanocomposites using Rule of Similarity in Latex. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2013:997-1002. <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-013-0807-1>
- [7] Rippel M M, Galembeck F. Nanostructures and Adhesion in Natural Rubber: New Era for a Classic. *J. Braz. Chem. Soc.* 2009: 20(6):1024-1030. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532009000600004>
- [8] Cavalheiro A A, Bruno J C, Valente J P S, Saeki M J, Florentino A O J. Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films. *Material Science*. 2008: 43: 602-608. doi:10.1016/j.tsf.2007.11.117
- [9] Zhou R, Zhang Q, Uchaker E, Lan J, Yin M, Cao G. Mesoporous TiO₂ beads for high efficiency CdS/CdSe quantum dot co-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2:2517-2525. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta13460a>
- [10] JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards/ICDD - International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File (card N° 21-1272), Pennsylvania, 2003. <http://www.icdd.com/profile/overview.htm>
- [11] Costa A C F M, Vilar M A, Lira H L, Kiminami R H G A., Gama L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica* 2006;52:255-259 <http://www.scielo.br/pdf/ce/v52n324/06.pdf>
- [12] Mathew A P, Packirisamy S, Thomas S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability*. 2001;72(3):423-439. doi:10.1016/S0141-3910(01)00042-8
- [13] Menon A R R, Pillai C K S, Nandob G B. Thermal degradation characteristics of natural rubber vulcanizates modified with phosphorylated cashew nut shell liquid. *Polymer Degradation and Stability*. 1996;52(3):265-271. doi:10.1016/S0141-3910(01)00042-8
- [14] Martins M. A., Gonçalves P. S., Ferreira M., Mattoso L. H. C. "Borracha Natural Brasileira: Caracterização térmica de clones IAC da série 400 da cidade de Mococa, São Paulo", in: Anais do Congresso brasileiro de polímeros, Foz do Iguaçu-PR, out (2009). <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/86145/1/proci-09.00089.PDF>
- [15] Sircar A. K.; Identification of Natural and Synthetic Polyisoprene Vulcanizates by Thermal Analysis. *Rubber Chemistry and Technology*. 1977: 50 (1): 71-82 <http://dx.doi.org/10.5254/1.3535135>
- [16] Oliveira L. C. S., de Arruda E. J., Favaro S. P., da Costa R. B., Gonçalves P. S., Job A. E.; Evaluation of thermal behavior of latex membranes from genetically improved rubber tree (*Hevea brasiliensis*). *Thermochemica Acta* 2006: 445 (1): 27-31 doi:10.1016/j.tca.2006.03.027



- [17] Costa A C F M, Vilar M A, Lira H L, Kiminami R H G A., Gama L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica* 2006;52:255-259
<http://www.scielo.br/pdf/ce/v52n324/06.pdf>
- [18] Dall'Antonia A. C., Martins M. A., Moreno R. M. B., Mattoso L. H. C., Gonçalves P. S., Job A. E.; Mechanical and thermal characterization of compounds of natural rubber of the clones: GT 1, IAN 873, PB 235 and RRIM 600. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2009;19(1):63-71.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000100015>