EFEITO DA ADIÇÃO DE TIO2 NA FUSÃO DE PHB

M. C. Barbosa Neto¹; I. D. S. Silva¹; N. G. Jaques¹; R. M. R. Wellen¹, E. L. Canedo². <u>netobarbosa.2@gmail.com</u>

¹Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brasil. ²Universidade Federal de Campina Grande, PB, 58429-140, Brasil.

RESUMO

Compostos de poli (3-hidróxibutirato) (PHB) e TiO₂, com teor de TiO₂ variando entre 1 e 10% em peso, foram preparados num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 600. A estabilidade térmica dos compoostos PHB/TiO₂ foi investigada por termogravimetria (TG), foi observado um aumento de estabilidade no PHB com a adição de TiO₂. Estudo do primeiro evento de fusão dos compostos PHB/TiO₂ foi realizado através de curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando taxas de aquecimento que variaram entre 5° e 30°C/min. Os compostos estudados apresentaram comportamento de fusão semelhante, com a ocorrência de picos simples, indicando que os mecânismos de transformação de fase foram os mesmos. O aumento das taxas de aquecimento junto com as variações no teor de TiO₂, de maneira geral, promoveram fusões em tempos mais curtos.

Palavras-chave: PHB, TiO2, TG, DSC, fusão.

INTRODUÇÃO

Em decorrência dos fatores ambientais causados pela utilização de polímeros derivados de fontes não renováveis como é o caso do petróleo, os biopolímeros, obtidos de fontes renováveis, vem se tornando alvo de inúmeros estudos na

atualidade. Entre os principais biopolímeros estudados está o poli(3-hidróxibutirato) (PHB), termoplástico biocompatível e biodegradável, semicristalino, obtido por processos biotecnológicos de baixo impacto ambiental. O PHB é um polímero promissor, candidato as mais diversas aplicações, variando entre próteses, fios de sutura, liberação controlada de fármacos, artefatos de utilidade geral (copos, talheres, bacias), dispositivos eletro-eletrônicos, entre outras. No entanto, sua instabilidade quando trabalhado em temperaturas próximas a de fusão ocasiona o desencadeamento de reações de degradação com diminuição da cadeia macromolecular, limitando suas aplicações (1-5).

A adição de nanopartículas inorgânicas, como TiO₂, vem se tornando uma alternativa viável ao melhoramento das propriedades de polímeros. Sua estabilidade térmica e fácil dispersão, por exemplo, possibilitam a realização de modificações significativas nas propriedades dos polímeros (6-8).

Diante disso, o objetivo deste trabalho é analisar o efeito da adição de nanopartículas de TiO₂ no comportamento de fusão do PHB. O fenômeno de fusão do PHB e compósitos PHB/TiO₂ foi investigado por DSC, com taxas de aquecimento variando entre 5 e 30 °C/min. A primeira fusão foi investigada na intenção de se conhecer os efeitos de processamento e a história térmica do PHB e dos compostos PHB/TiO₂.

EXPERIMENTAL

As amostras de PHB foram fornecidas pela PHB Industrial SA (Brasil), sem sofrer nenhum tipo de tratamento adicional. Este PHB na verdade é um copolímero que possui cerca de 4% em massa de 3-hidróxivalerato.

O TiO₂ foi comprado na Evonik Degussa Co. com uma área superficial de 50 m²/g e uma proporção de 75:25 de anatáse e rutilo, respectivamente. De acordo com o fabricante o tamanho médio dos cristais anatáse e rutilo são de aproximadamente 25 a 94nm.

Antes do processo de mistura, as amostras de PHB e TiO₂ passaram por um processo de secagem sob temperatura de 80 °C por 6h, em estufa com circulação

3664

de ar para remover a umidade mais eficientemente, e assim, evitar a degradação do PHB. As misturas foram realizadas num Reômetro Haake Rheomix 600, o tempo de processo foi 10 min, com uma temperatura de parede de câmara de 180 °C, sob uma velocidade de 60 rpm utilizando o rotores de alta intensidade, tipo *rollers*. Foram produzidas composições com concentração de TiO₂ de 0 a 10%.

Análises termogravimétricas (TGA) do PHB e compostos PHB/TiO₂ foram realizadas num equipamento da Shimadzu modelo TGA 51H. As amostras, com massa entre 5-7 mg foram aquecidas a 20°C/min da temperatura ambiente (23°C) até 400°C, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

As análises de DSC foram obtidas pelo equipamento TA Instruments DSC Q20 V24,9, sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. As amostras com cerca de 5 mg foram recobertas por papel alumínio para aumentar a taxa de transferência de calor (9). O ciclo térmico do ensaio foi realizado sob 4 etapas, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (23°C) até a temperatura de 190 °C (primeiro aquecimento); nesta temperatura as mostras permaneceram por 3 minutos com intuito de remover toda cristalinidade residual, e apagar toda a história térmica do material; em seguida a massa fundida foi resfriada até 20 °C (primeiro resfriamento); por último o polímero foi aquecido novamente até a temperatura de 190°C (segundo aquecimento). Os ensaios ocorreram sob taxas constantes de aquecimento/resfriamento 5, 7.5, 10, 15, 20 e 30 °C/min. Neste trabalho estão apresentadas as curvas de DSC obtidas durante o primeiro aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fig. 1 mostra as curvas de TG, perda de massa em função da temperatura. Nota-se que a adição de 1% de TiO₂ não promoveu alterações significativas no comportamento térmico do PHB. Entretanto, observa-se que a adição de 10% de TiO₂ promoveu um acréscimo na estabilidade térmica do PHB. Os compostos PHB/TiO₂ apresentaram temperatura inicial de perda de massa superior à do PHB puro.



Figura 1: TG do PHB Puro e dos compostos PHB1%TiO₂, PHB/10%TiO₂.

As curvas de DSC do PHB puro e PHB com 1% e 10% de TiO₂, obtidas durante o aquecimento, estão mostradas na fig. 2. É valido mencionar que a primeira fusão é afetada pelo processamento das amostras investigadas. A história térmica das amostras pode ser analisada com base curvas de DSC mostradas. Na fig. 2a e b, pode-se observar que todas as amostras apresentaram picos endotérmicos simples, com temperaturas iniciais entre 145 e 160°C, temperaturas de pico entre 171 e 176°C, e temperaturas finais entre 176 e 187°C. A fig. 2c ilustra as curvas de fusão do PHB e dos compósitos PHB/TiO₂ produzidos nesse trabalho e obtidas com taxa de aquecimento de 15°C/min.

Observa-se que, com a adição do TiO₂, o comportamento de fusão do PHB não foi alterado. Tanto as taxas de aquecimento empregadas como também a adição de TiO₂ não promoveram alterações consideráveis no comportamento de fusão do PHB.

A tab. 1 apresenta alguns parâmetros de fusão do PHB e dos compósitos com TiO₂, determinados a partir das curvas de DSC da fig. 2. Em relação ao efeito das taxas de aquecimento no intervalo de fusão, Δ T, observa-se que um aumento das taxas de aquecimento promoveu, predominantemente, um aumento neste parâmetro.



Figura 2: Scans de DSC do PHB puro (a), PHB com 1% de TiO_2 (b) e PHB com 10% de TiO_2 (c) com taxas de aquecimento indicadas.

Tabela I: Dados de fusão para composições e taxas indicadas.

	PHB Puro			PHB/1%TiO ₂			PHB/10%TiO ₂		
ϕ	t _{1/2}	$T_{\sf mp}$	ΔT	t _{1/2}	$T_{\sf mp}$	ΔT	t _{1/2}	$T_{\sf mp}$	ΔT
(°C/min)	(min)	(°C)	(°C)	(min)	(°C)	(°C)	(min)	(°C)	(°C)
5	4,8	172,5	30,6	3,7	172,7	24,7	4,0	172,7	26,8
7,5	2,0	173,3	22,2	2,9	172,5	29,2	3,3	172,8	33,0
10	2,3	171,8	31,2	2,7	173,3	36,7	2,1	173,0	30,2
15	1,3	174,1	31,0	2,4	173,6	48,1	1,9	174,0	39,1
20	1,1	176,6	34,5	0,6	174,6	23,1	1,4	173,9	40,0
30	0,7	174,7	32,8	0,8	176,5	33,5	0,9	174,6	37,5

 $t_{1/2}$ (min) – Tempo para alcançar 50% de fração fundida, T_{mp} (°C) – Temperatura de pico de fusão, ΔT (°C) = T_{99,9%} –

T_{0,1%} (Intervalo de fusão, variação entre T0,1% (temperatura inicial) e T99,9% (temperatura final)).

A fig. 3 apresenta o desenvolvimento da fração fundida em função da temperatura para o PHB puro e os compósitos de PHB/TiO₂, os dados foram obtidos a partir das varreduras de DSC. Todas as composições apresentaram a forma sigmoidal, característica de transformação de fase em polímeros, indicando que o ocorreu sem descontinuidades. processo, dessa forma, Observa-se uma sobreposição das curvas "S" na fig. 3a, sugerindo que as amostras de PHB e dos compósitos com TiO₂ fundiram sob influência dos mesmos mecanismos. A partir dessas curvas, o t_{1/2} (tempo necessário para a fusão de 50% do material cristalizado) foi calculado e os resultados obtidos estão apresentados na tab. 1. Observa-se uma diminuição deste parâmetro com o aumento das taxas de aquecimento, indicando que em taxas mais altas a fusão acontece de forma mais rápida, esses resultados estão de acordo com os mostrados na fig. 4 para a taxa de fusão do PHB e dos compósitos com TiO2. Aparentemente, a adição de TiO2 não promoveu alterações significativas na taxa de fusão do PHB, conforme mostrado na fig. 4b.



Figura 3: Fração fundida (%) em função da temperatura (° C) para taxa de 7,5°C/min (a) taxa de 30°C/min (b).



Figura 4: Taxa de fusão (min⁻¹) em função da temperatura (°C) para o PHB/2%TiO₂ (a) e as composições produzidas neste trabalho na taxa de 10°C/min (b).

CONCLUSÕES

De maneira geral, a adição de nanopartículas de TiO₂ promoveu um acréscimo na estabilidade térmica do PHB, induzindo a temperaturas iniciais de perda de massa superiores a do PHB puro.

As curvas de DSC possibilitaram observar que os mecanismos de transformações de fase do PHB não foram alterados com a adição do TiO₂. As curvas da fusão apresentaram comportamento semelhante, com picos únicos.

Os parâmetros de fusão, obtidos com base nas curvas de DSC, possibilitaram identificar que a adição de TiO₂ promoveu a ocorrência de eventos de fusão em tempos inferiores aos obtidos para o PHB Puro.

REFERÊNCIAS

- HONG, S.-G.; HUANG, S.-C.. Crystallization properties of polyhydroxybutyrate with modified silicas. *Journal of Polymer Research, v.22, issue 4, article 61,* 2015.
- GUNARATNE, L.M.W.K.; SHANKS, R.A. Multiple Melting Behaviour Of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) using Step-Scan DSC. *European Polymer Journal, p. 41, n. 12, p. 2980–2988, 2005.*
- WELLEN, R. M.; RABELLO, S. M.; JÚNIOR, A. C. I. Melting And Crystallization Of Poly(3-Hydroxybutyrate) Effect Of Heating-Cooling Rates On Phase Transformation. *Polymers, v.25, n.3, p. 296-304, 2015.*

- GUNARATNE, L. M. W. K.; SHANKS, R.A.; AMARASINGHE, G. Thermal history effects on crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate). *Thermochimica Acta, v. 423, n. 1-2, p. 127-135, 2004.*
- WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M.S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. The melting behavior of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. *Polymer testing, v. 32, n. 2, p. 215-220, 2013.*
- REIJNDERS, L. The release of TiO2 and SiO2 nanoparticles from nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability, v. 94, n. 5, p. 873–876,* 2009.
- N.Annlin Bezy, A.Lesly Fathima. Effect of TiO2 nanoparticles on Mechanical Properties of Epoxy-Resin System. *International Journal of Engineering Research and General Science v. 3, n. 5, September-October, 2015.*
- KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNA, J.; HABIBI, Y.; KUMAR, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organicinorganic nanocomposites – A review. *Progress in Polymer Science, v. 38, n. 8, p. 1232–1261, August 2013.*
- 9. WAGNER, M., Thermal Analysis in Practice. *Mettler-Toledo: Schwerzenbach* (Switzerland), 2010.

EFFECT OF TIO2 ON THE MELT BEHAVIOUR OF PHB

ABSTRACT

Compounds of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and TiO₂ with TiO₂ content ranging between 1% and 10% were prepared in laboratory internal mixer Haake Rheomix 600. The thermal stability of the compounds was investigated by Thermogravimetry (TG), PHB stability was observed increasing with TiO₂ content. Melting parameters of compounds PHB/TiO₂ were determined for the first fusion by differential scanning calorimetry (DSC) applying heating rates ranging from 5°C/min to 30°C/min, DSC scans showed simple melting peaks for neat PHB and PHB/TiO₂ compounds, indicating that the phase transformation mechanisms were the same. The increase in heating rates along with variations of TiO₂ content conducted melting in shorter times.

Key-words: PHB, TiO₂, DSC, melting.