

EFEITO DO TiO_2 NA CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO FUNDIDO DO PHB

N. G. Jaques¹, R. M. R. Wellen¹, E. L. Canedo^{2, 3}, I. D. S. Silva, M. C. B. Neto¹
nichollasemat@hotmail.com

¹ Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brazil

² Universidade Federal de Campina Grande, PB, 58429-140, Brazil

³ Instituto de Tecnologia de Pernambuco, Recife, PE, 50740-521, Brazil

Resumo

Este trabalho teve como objetivo analisar a cristalização a partir do fundido no PHB, sob efeito da adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) em concentrações entre 0-10% por peso. Os compostos de PHB foram produzidos num misturador interno e caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), com taxas de resfriamento entre 5 e 30 °C/min. Foi observado que o TiO_2 e as taxas de resfriamento influenciam a cristalização do PHB. A cristalização ocorre em temperaturas mais altas nos compostos com TiO_2 , e o pico de cristalização é deslocado para temperaturas mais baixas quando altas taxas de resfriamento são empregadas, estes resultados colaboram para o controle da microestrutura e propriedades do PHB.

Palavras chaves: PHB, TiO_2 , cristalização a partir do fundido, DSC

INTRODUÇÃO

O poli (3-hidróxibutirato) (PHB) é um polímero da família dos polihidroxialcanoatos (PHA), que é gerado a partir de fermentação bacteriana de algumas plantas utilizando técnicas de fermentação de açúcar (1). Devido a suas características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, alguns grupos de

pesquisa estão desenvolvendo estudos com o PHB, suas blendas (2) e compósitos (3 e 4). O PHB é uma resina termoplástica e é possível processá-la por técnicas convencionais, como extrusão e injeção (3).

Apesar deste material ter propriedades promissoras e um vasto campo de aplicação, sejam elas na indústria de embalagem, produção de dispositivos médico hospitalares, e usos gerais, o PHB é instável termicamente, sendo assim, quando submetido a condições inadequadas de processamento é possível ocorrer processos degradativos durante seu processamento.

Nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo estudos sobre o PHB e uma condição adequada de processamento foi determinada, a qual foi empregada no desenvolvimento desse trabalho (5, 6 e 7). Adição de TiO_2 ao PHB foi efetuada na intenção de obter composições com melhores propriedades, a exemplo, do conseguido com a adição de negro de fumo, que aumentou a estabilidade térmica e taxa de cristalização do PHB (8).

Neste trabalho, os compostos de PHB/ TiO_2 foram produzidos através de mistura no estado fundido, utilizando um misturador interno de laboratório, e a cristalização a partir do fundido investigada por DSC.

O TiO_2 possui muitas propriedades interessantes e espera-se que estas sejam encontradas nos compósitos produzidos, entre elas ação antimicrobiana e proteção à radiação ultravioleta. Além disso, é uma carga utilizada como dopante em semicondutores, pode ser utilizado em reestruturação de ossos e fabricação de próteses e implantes (9). Há expectativas para que o TiO_2 altere a cristalização do PHB e contribua para um controle microestrutural.

Este trabalho teve como objetivo analisar a cristalização a partir do fundido no PHB, sob efeito da adição de nanopartículas TiO_2 em diferentes concentrações e taxas de resfriamento.

MATÉRIAS E MÉTODOS

1. Materiais

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

O TiO_2 foi comprado na Evonik Degussa Co. com uma área superficial de 50 m^2/g e uma proporção de 75:25 de anatase e rutilo, respectivamente. De acordo com o fabricante, o tamanho médio dos cristais anatase e rutilo são de aproximadamente 25 a 94 nm.

2. Métodos

2.1 Preparação das misturas

Antes do processo de mistura, as amostras de PHB e TiO_2 foram secas a 80 °C por 6h, em estufa com circulação de ar para remover o ar e evitar a degradação do PHB.

As misturas foram realizadas no misturador interno 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 rotores de alta intensidade, tipo *rollers*. Foram produzidas composições com concentração de TiO_2 de 0 a 10% em peso.

2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no equipamento TA Instruments DSC Q20 V24.9, sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min para minimizar os efeitos de degradação do PHB (10 e 11). As amostras com cerca de 5 mg foram recobertas por papel alumínio para aumentar a taxa de transferência de calor (12). 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 (ciclo isotérmico) 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); em seguida a amostra foi aquecida até 190°C (segundo aquecimento). Os ensaios ocorreram sob taxas constantes de aquecimento/resfriamento 5, 7.5, 10, 15, 20 e 30 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio. Os gráficos de DSC repostados neste trabalho foram obtidos durante o resfriamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fig. 1 mostra as curvas de DSC obtidas durante resfriamento a partir do fundido para o PHB puro e dos compostos PHB/1%TiO₂ e PHB/10%TiO₂. Analisando as três curvas observa-se que o aumento das taxas de resfriamento desloca as exotermas de cristalização para temperaturas mais baixas, isto ocorre pelo fato de nas taxas elevadas haver um menor tempo para o desenvolvimento da cristalização. Durante o resfriamento nas taxas de 20 °C/min e 30 °C/min, não foi observado pico de cristalização no PHB puro e no composto PHB/TiO₂ fig.1.a e fig.1.b. Estas taxas foram altas o suficiente para não permitir a cristalização do PHB. Fig.1.c mostra as curvas de DSC para o composto PHB/10%TiO₂, verifica-se que o dióxido de titânio facilitou a cristalização do PHB em todas as taxas de resfriamento empregadas neste trabalho.

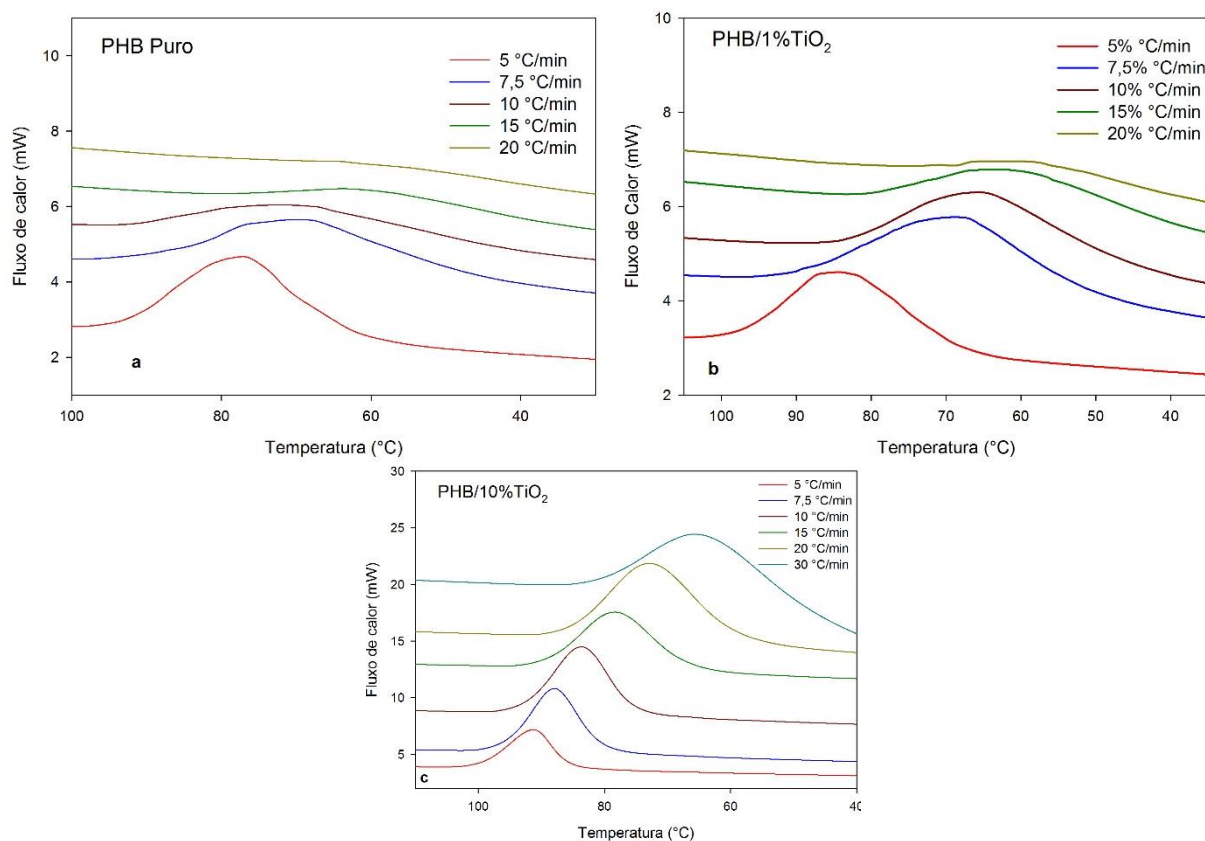


Figura 1 – Curvas de DSC durante resfriamento para as composições: (a) PHB Puro, (b) PHB/1%TiO₂, (c) PHB/10%TiO₂.

Foram determinados parâmetros da cristalização a partir do fundido com base nas curvas de DSC mostradas na fig. 1, estes parâmetros estão expostos na tab. 1. Observa-se que o aumento da taxa de resfriamento promoveu uma redução no $\tau_{1/2}$, assim como ΔX_c . Para a adição do TiO_2 houve um para ΔX_c e uma redução em $\tau_{1/2}$. O aumento da taxa de resfriamento e da adição de TiO_2 contribuíram com o aumento de $c_{\max}$. Sendo assim, é possível ter um controle microestrutural do PHB por meio das taxas de resfriamento e adição de TiO_2 empregadas.

Tabela 1 – Parâmetros de cristalização para as composições de PHB a PHB/10% TiO_2

	PHB Puro				PHB/1% TiO_2				PHB/10% TiO_2			
ϕ	$c_{\max}^1$	Tc	$\tau_{1/2}^2$	ΔX_c^3	$c_{\max}$	Tc	$\tau_{1/2}$	ΔX_c	$c_{\max}$	Tc	$\tau_{1/2}$	ΔX_c
(°C/min)	(min ⁻¹)	(°C)	(min)	(%)	(min ⁻¹)	(°C)	(min)	(%)	(min ⁻¹)	(°C)	(min)	(%)
5	0,267	77,0	3,93	56,9	0,267	84,0	3,94	44,0	0,568	91,1	2,38	51,0
7,5	0,300	69,2	3,39	27,7	0,315	68,0	3,34	33,9	0,771	87,9	1,63	52,6
10	0,310	68,3	2,78	24,5	0,407	65,0	2,36	27,9	0,926	83,6	1,33	48,2
15	0,520	51,0	1,88	4,5	0,561	61,4	1,55	11,2	1,056	78,2	1,02	41,9
20	-	-	-	-	-	-	-	-	1,233	72,7	0,85	41,8
30	-	-	-	-	-	-	-	-	1,480	65,3	0,67	35,0

¹ $c_{\max}$ é a taxa máxima de cristalização no pico normalizado

² $\tau_{1/2}$ tempo necessário para se atingir 50% de cristalinidade

³ $\Delta X_c = \Delta H_c / \Delta H_m$ cujo ΔH_m para o PHB é de 146 J/g (13)

A Fig. 2 representa os gráficos da cristalinidade relativa em função da temperatura para as composições PHB Puro, PHB/1% TiO_2 e PHB/2% TiO_2 . As curvas apresentaram um formato de sigmoide característico da transformação de fases em polímeros sem descontinuidades. Com o aumento das taxas de resfriamento, as curvas em “S” se deslocam para temperaturas mais baixas apoiando com o deslocamento das exotermas de cristalização mostradas na fig. 1.

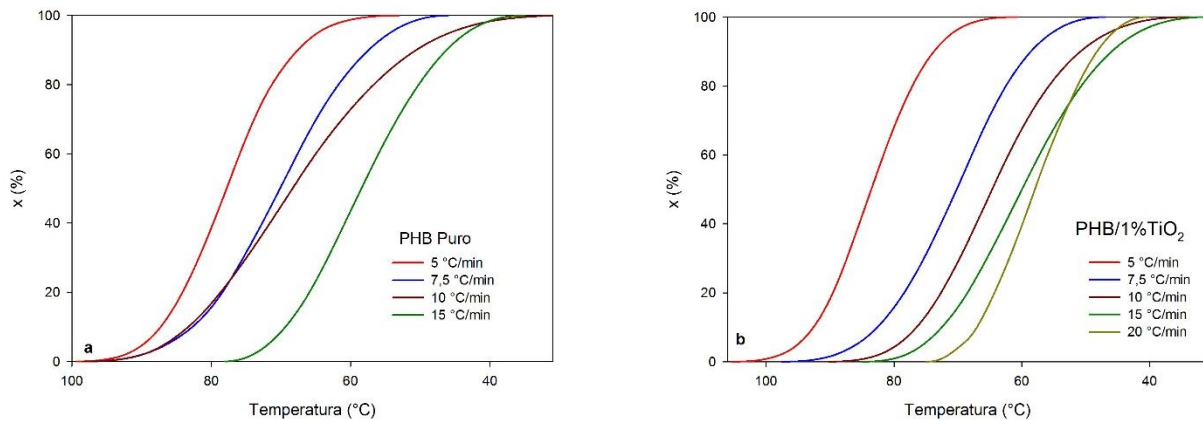


Figura 2 – Cristalinidade relativa em função da temperatura (a) PHB Puro, (b) PHB/1%TiO₂.

A fig.3 mostra a curva de cristalinidade relativa do PHB e dos compósitos PHB/TiO₂ sob a taxa de resfriamento de 15 °C/min. Houve um deslocamento das sigmóides para temperaturas maiores em composições com maior teor de TiO₂, corroborando com o efeito acelerador do TiO₂ na cristalização do PHB.

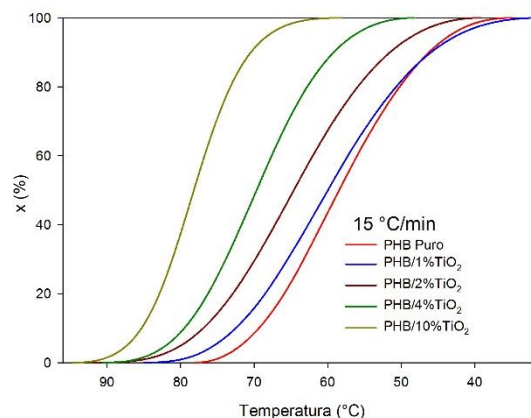


Figura 3 – Cristalinidade relativa em função da temperatura sob a taxa de resfriamento 15 °C/min. Do PHB e dos compostos PHB/TiO₂.

CONCLUSÕES

A partir dos dados discutidos neste trabalho pode-se concluir que as taxas de resfriamentos e a adição de TiO₂ influenciam a cristalização a partir do fundido do PHB. Altas taxas de resfriamento deslocam os picos para temperaturas mais baixas,

por este fato não há uma cristalização completa, a qual se deve ser concluída na cristalização a frio. A adição do TiO₂ acelera a cristalização, este fato é comprovado pela diminuição de $\tau_{1/2}$ e aumento do c_{max} . Portanto, é possível ter um controle da velocidade de cristalização do PHB a partir das condições de resfriamento e da adição de TiO₂, o que apresentam influência direta na microestrutura desenvolvida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NIIR board. The Complete Book on Biodegradable Plastics and Polymers (Recent Developments, Properties, Analysis, Materials & Processes). Asia Pacific Business Press Inc., 2006.
2. PATRÍCIO, P. et al. Influência do processamento na morfologia de compósitos de PP/PHB com TiO₂ nanoparticulado In: CBPol, 10, 2009. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.
3. JING, X. e QIU, Z. Effect of Low Thermally Reduced Graphene Loadings on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate). Industrial Engineering Chemistry Research – vol. 51, 2012.
4. KORINA, E. et al. Multifunctional Hybrid Materials From Poly(3-Hydroxybutyrate), TiO₂ Nanoparticles, and Chitosan Oligomers by Combining Electrospinning/Electrospraying and Impregnation. Macromolecular Bioscience, Weinheim, vol.13, n.6, 2013.
5. WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Melting and crystallization of PHB/Carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. Journal of Materials Research, v. 30, p. 3211-3226, 2015.
6. WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARÁUJO, I. C.; FECHINE, G. J. M. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). Effect of heating/cooling rates on phase transformation. Polímeros (São Carlos. Impresso), v. 25, 2015.
7. WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. Polymer Testing, v. 32, p. 215-220, 2013.
8. RIES, A.; CANEDO, E. L.; MONTEIRO, A. E. G. et al. Model-free non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with carbon black. Polymer Testing, v. 50, p. 241-246, 2016.
9. KUMAR, C. Nanocomposites. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010.

10. GOGOLEWSKI, S.; JONANOVIC, M.; PERREN, S. M.; DILLON, J.G.; HUGHES, M.K.. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxy acids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. *Polym.Degrad. Stabil.* 40, 313 (1993).
11. EL-HADI; SCHNABEL R.; STRAUBE E.; MÜLLER G.; RIEMSCHEIDER M. Effect of Melt Processing on Crystallization Behavior and Rheology of Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and its Blends. *Macromol. Mater. Eng.* 287, 363 (2002).
12. WAGNER, M. *Thermal Analysis in Practice*. Mettler-Toledo: Schwerzenbach (Switzerland), 2010.
13. BARHAM, P.J.; KELLER, A.; OTUN, E.L.; HOLMES, P.A.. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J. Mater. Sci.*, 19, 2781 (1984).

EFFECT OF TiO₂ ON PHB MELT CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

This study has as purpose to analyze the effect of TiO₂ nanoparticles in concentrations ranging from 0 to 10% of the weight upon the melt crystallization of PHB. The compounds were produced in an internal mixer and characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), applying cooling rates between 5 and 30 °C/min. It was observed that TiO₂ and the cooling rates influence the crystallization of PHB. At higher cooling rates the crystallization peak was displaced to lower temperatures and upon addition of TiO₂, PHB melt crystallization is developed rapidly. These results may contribute to the control of microstructure and properties of PHB.

Key words: PHB, TiO₂, melt crystallization, DSC.