

## EFEITO DO TiO<sub>2</sub> NA CRISTALIZAÇÃO A FRIO DE PHB

I. D. S. Silva<sup>1</sup>, M. C. B. Neto<sup>1</sup>, N. G. Jaques<sup>1</sup>, R. M. R. Wellen<sup>1</sup>, E. L. Canedo<sup>2</sup>.

[ingrydy.dayane@gmail.com](mailto:ingrydy.dayane@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Campina Grande, PB, 58429-140, Brasil.

### RESUMO

*O poli (3-hidróxibutirato) PHB, é um polímero que tem atraído bastante interesse devido a sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Agentes nucleantes são adicionados a este polímero a fim de melhorar as propriedades mecânicas e minimizar o tempo do ciclo processamento. O objetivo geral deste trabalho foi analisar a cristalização a frio do PHB, sob efeito da adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em concentrações variando entre 0-10% em peso. Os compostos de PHB e PHB/TiO<sub>2</sub> foram preparadas num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 600. A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os parâmetros da cristalização a frio determinados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), aplicando taxas de aquecimento que variaram entre 5° e 30°C/min. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> apresentam-se bem dispersas na matriz de PHB. A adição de TiO<sub>2</sub> e as a taxas de aquecimento influenciaram na cristalização a frio do PHB. Taxas de aquecimento mais elevadas, deslocaram as exotermas de cristalização para temperaturas mais elevadas e o TiO<sub>2</sub> apresentou um efeito acelerador da cristalização a frio do PHB.*

**Palavras-chave:** PHB; TiO<sub>2</sub>; cristalização a frio; MEV; DSC.

### INTRODUÇÃO

O PHB é um termoplástico semicristalino que tem atraído muito interesse devido a sua biodegradabilidade e sua biocompatibilidade, é obtido a

partir de fontes renováveis por processos biotecnológicos de baixo impacto ambiental. O PHB é um polímero promissor, bom candidato em aplicações biomédicas e industriais. Como consequência de sua natureza cristalina, as propriedades finais do PHB são dependentes das condições de cristalização desenvolvidas durante o seu processamento. Dessa forma, o estudo e análise das condições de processamento e dos processos de cristalização são essenciais para o entendimento e para a melhoria das propriedades finais dos seus produtos (1-2).

Para minimizar o tempo do ciclo de processamento, a baixa densidade de nucleação do PHB pode ser aumentada pela adição de agentes nucleantes, o que também melhora as propriedades mecânicas pela redução do tamanho médio dos esferulitos (3).

Nesse trabalho, produzimos compostos de PHB dopados com  $\text{TiO}_2$ , buscando avaliar a sua influência na cristalização a frio do PHB. O  $\text{TiO}_2$  é uma carga inorgânica, não tóxica e possui uma boa estabilidade térmica, além disso é facilmente disperso em matrizes poliméricas. (4-5).

Baseando-se no acima disposto o objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do  $\text{TiO}_2$  na cristalização a frio do PHB. Com este intuito compostos de PHB/ $\text{TiO}_2$ , com concentração de  $\text{TiO}_2$  entre 1 a 10% em peso foram produzidos por mistura no estado fundido; e a cristalização a frio investigada por DSC, empregando-se taxas de aquecimento entre 5 e 30°C / min.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As amostras de PHB foram fornecidas pela PHB Industrial SA (Brasil), e foram utilizadas sem tra-tamento adicional. Este PHB é um copolímero que possui cerca de 4% em massa de unidades 3-hidróxivalerato. O  $\text{TiO}_2$  foi comprado na Evonik Degussa Co. com uma área superficial de 50 m<sup>2</sup>/g e uma proporção de 75:25 de anatase e rutilo, com tamanho médio dos cristais é 25 a 94 nm.

Antes do processo de mistura as amostras de PHB e  $\text{TiO}_2$  passaram por um processo de secagem sob temperatura de 80 °C por 6h, em estufa com circulação de ar. Os compostos foram preparados num Reômetro Haake Rheomix 600, o tempo de processo foi 10 min, com uma temperatura de

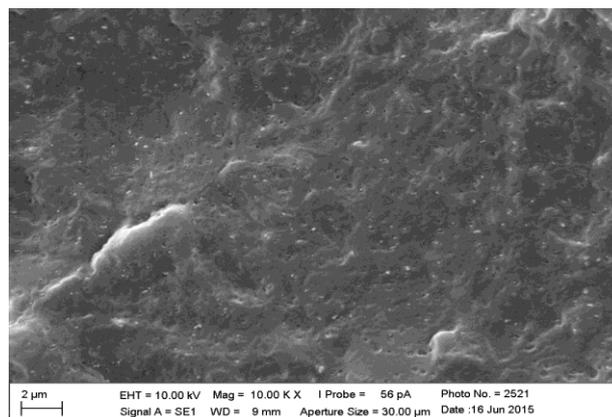
parede de câmara de 180 °C, sob uma velocidade de 60 rpm utilizando rotores de alta intensidade, tipo *rollers*. Foram produzidas composições com concentração de TiO<sub>2</sub> de 0 a 10% em peso.

Imagens de MEV foram obtidas no equipamento LEO 1430 da Zeiss. Foi analisada a superfície de fratura de amostras previamente fraturas em nitrogênio líquido e recobertas com carbono.

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. As amostras com cerca de 5 mg foram recobertas por papel alumínio. 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 min; 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. As curvas de DSC reportadas nesse trabalho foram obtidas durante o segundo aquecimento.

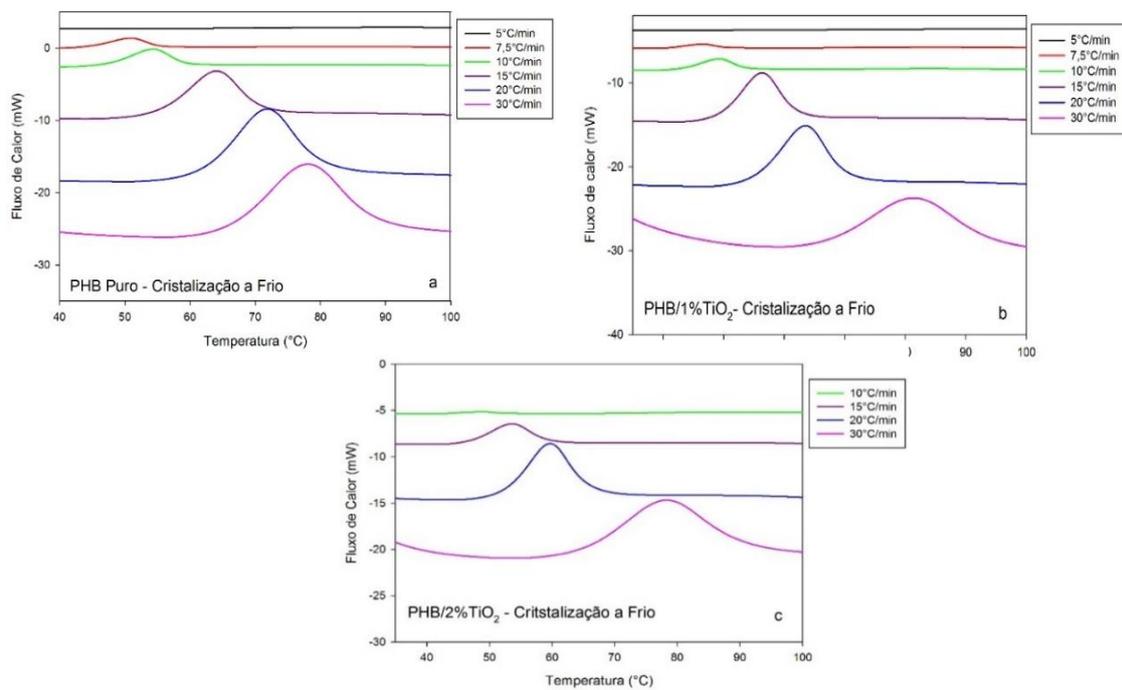
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 ilustra uma imagem de MEV do composto PHB/10%TiO<sub>2</sub> onde observa-se partículas de TiO<sub>2</sub> bem dispersas na matriz de PHB.



**Figura 1:** MEV do composto PHB/10%TiO<sub>2</sub>. As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> são vistas como pontos brancos.

Curvas de DSC do PHB puro e dos compostos PHB/1%TiO<sub>2</sub> e PHB/2%TiO<sub>2</sub> estão mostradas na Fig. 2. Observa-se um deslocamento das exotermas para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto que em baixas taxas de aquecimento a cristalização teve início em temperaturas inferiores. A cristalização durante o aquecimento depende da magnitude das velocidades de nucleação e crescimento cristalino. Em baixas velocidades de aquecimento tem-se um maior tempo disponível para a cristalização e, assim esta é completada em temperaturas mais baixas (5).



**Figura 2:** Scans de DSC durante aquecimento para o PHB puro (a), PHB/1%TiO<sub>2</sub>(b) e PHB/2% TiO<sub>2</sub>(c). Taxas de aquecimento indicadas.

Para o PHB nenhum pico de cristalização a frio foi detectado na taxa de 5 °C/min, no PHB/1%TiO<sub>2</sub> este não foi observado para as taxas de 5 e 7.5 °C/min e no PHB/2%TiO<sub>2</sub> a cristalização foi detectada para taxas superiores a 10°C/min. Nestes casos, a ausência do pico de cristalização indica que esta ocorreu durante resfriamento a partir do fundido (5-6).

A partir das curvas de DSC da Fig. 2, parâmetros da cristalização a frio do PHB e dos compostos com TiO<sub>2</sub> foram determinados e estão mostrados na Tab. I. Observa-se uma diminuição de  $\tau_{1/2}$ , com o aumento das taxas de

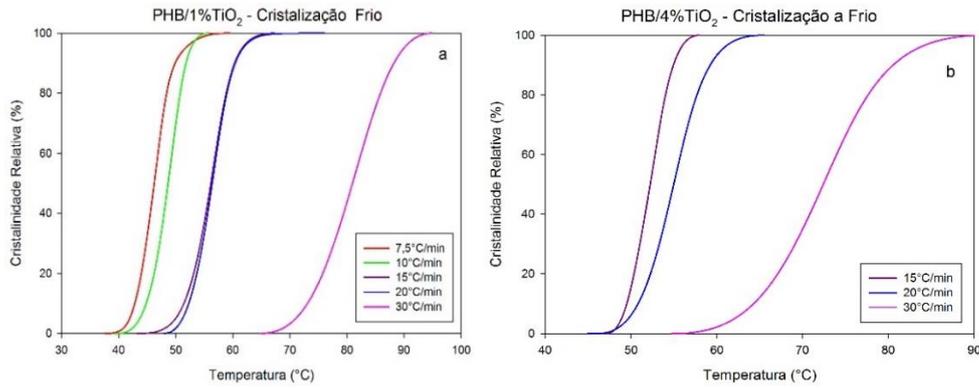
aquecimento e com a adição de TiO<sub>2</sub>, este é um indicativo do efeito acelerador do TiO<sub>2</sub> na cristalização do PHB. Amostras aquecidas em altas taxas apresentaram valores do grau de cristalinidade  $\Delta X_c$  mais alto, devido à presença de uma maior quantidade de massa cristalizável de PHB. É válido mencionar que as composições investigadas neste trabalho foram previamente submetidas à cristalização a partir do fundido, e quando altas taxas de resfriamento foram usadas o material cristalizável não teve tempo suficiente para cristalizar, cristalizando então a frio durante aquecimento posterior. Resultados da cristalização a partir do fundido estão apresentados no trabalho de Jaques, N. G. et al (6).

**Tabela I:** Dados da cristalização a frio para composições e taxas indicadas.

$\phi$	PHB				PHB/1%TiO <sub>2</sub>				PHB/4%TiO <sub>2</sub>			
	<sup>1</sup> T <sub>c</sub>	<sup>2</sup> $\tau_{1/2}$	<sup>3</sup> C <sub>max</sub>	<sup>4</sup> $\Delta X_c$	T <sub>c</sub>	$\tau_{1/2}$	C <sub>max</sub>	$\Delta X_c$	T <sub>c</sub>	$\tau_{1/2}$	C <sub>max</sub>	$\Delta X_c$
(°C/min)	(°C)	(min)	(min <sup>-1</sup> )	(%)	(°C)	(min)	(min <sup>-1</sup> )	(%)	(°C)	(min)	(min <sup>-1</sup> )	(%)
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7,5	50,80	1,17	1,05	7,84	46,9	0,98	1,13	2,88	-	-	-	-
10	54,30	1,04	1,28	14,80	49,1	0,81	1,49	6,28	-	-	-	-
15	64,00	0,88	1,52	26,48	56,3	0,71	1,82	23,28	52,89	0,33	2,68	0,46
20	71,80	0,72	1,68	36,69	56,3	0,51	1,93	21,26	55,0	0,42	2,51	4,28
30	81,2	0,49	1,98	19,32	78,0	0,53	2,12	35,58	72,47	0,54	1,94	10,38

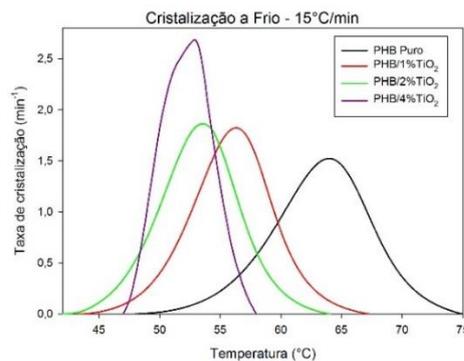
<sup>1</sup>T<sub>c</sub> (°C) - Temperatura de pico de cristalização, <sup>2</sup> $\tau_{1/2}$  (min) - Tempo para alcançar 50% de fração de cristalizada, <sup>3</sup>C<sub>max</sub> (min<sup>-1</sup>) - Taxa máxima de fusão/cristalização, <sup>4</sup> $\Delta X_c$  (%) - mudança da cristalinidade durante o evento.  $\Delta H_c/\Delta H_m$  cujo  $\Delta H_m$  para o PHB é de 146 J/g (7).

Os valores da taxa máxima de cristalização de C<sub>max</sub> na cristalização a frio do PHB e dos compósitos com TiO<sub>2</sub> são mostrados na Tab. I. Observa-se um leve aumento no C<sub>max</sub> com a adição de TiO<sub>2</sub>. Seu aumento indica que o compósito PHB/TiO<sub>2</sub> apresentou uma maior facilidade de cristalizar (6).



**Figura 3:** Cristalinidade relativa (%) em função da temperatura (° C), para as composições (a) PHB/1% TiO<sub>2</sub> (b) PHB/4% TiO<sub>2</sub>. Taxas indicadas.

O grau de cristalinidade está relacionado com a taxa de aquecimento e com a temperatura (ou tempo) de cristalização. A relação entre taxa de aquecimento e a temperatura T pode ser construída para um dado grau de cristalinidade ( $\Delta X_c$ ). O desenvolvimento da cristalinidade relativa em função da temperatura para o PHB/1%TiO<sub>2</sub> e PHB/4%TiO<sub>2</sub>, estão apresentados na Fig. 3a e 3b, respectivamente. Esses dados foram obtidos a partir dos scans de DSC da Fig. 2. Todas as curvas apresentaram forma sigmoideal (curvas em “S”) que caracteriza um processo de transformação de fases sem descontinuidades. (8).



**Figura 4:** Taxa de cristalização versus a temperatura (°C) para o PHB e os compostos PHB/TiO<sub>2</sub>.

A Fig. 4 ilustra o efeito da taxa de aquecimento e do TiO<sub>2</sub> na taxa de cristalização do PHB. Para o PHB, a taxa de cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas, enquanto que nas composições com TiO<sub>2</sub> as

exotermas de cristalização são observadas em temperaturas mais baixas, indicando que o TiO<sub>2</sub> acelera a cristalização do PHB.

## CONCLUSÃO

Esse trabalho investigou o efeito da adição de TiO<sub>2</sub> na cristalização a frio do PHB. O TiO<sub>2</sub> atuou como um acelerador na cristalização a frio do PHB. As taxas de aquecimento têm uma forte influência sobre transições de fase de PHB e seus compósitos com TiO<sub>2</sub>. Com o aumento das taxas de aquecimento houve um deslocamento das exotermas para temperaturas mais elevadas, enquanto que em baixas taxas de aquecimento a cristalização teve início em temperaturas inferiores, portanto através do controle do aquecimento como também da adição do TiO<sub>2</sub> é possível uma modificação racional da microestrutura do PHB, o que terá influência em suas propriedades e aplicações.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela ajuda financeira e bolsa PIBIC.

## REFERÊNCIAS

1. XU, C.; QIU, Z. Crystallization Behavior and Thermal Property of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate)/multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, **22** 538–544.
2. L.M.W.K. GUNARATNE; R.A. SHANKS. Multiple Melting Behaviour Of Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) Using Step-Scan DSC. *European Polymer Journal*. **V. 41**, **2005**, **P. 2980–2988**.
3. 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. *Polímeros* **v.25 n.3**, **p. 296-304**, **2015**.
4. V. RAMESH, S. MOHANTY, B. P. PANDA, S. K. NAYAK. Nucleation Effect of Surface Treated TiO<sub>2</sub> on Poly(trimethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Scienc.* **V. 33**, **Issue 12**, **p. 2177–2187**, **2012**.

5. WELLEN, R. M. CANEDO, E. RABELLO, M. Melting and Crystallization of PHB/Carbon Black Compounds. Effect of Heating and Cooling Cycles on Phase Transition. **Journal of Materials Research. V. 30, n. 21, p. 3211-3226, 2015.**
6. JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; NETO, M. C. B.; WELLEN R. M. R.; CANEDO, E. L. Efeito do TiO<sub>2</sub> Na Cristalização A Partir do Fundido do PHB. In: **Anais do 22º CBECIMAT, Natal, 2016.**
7. P.J. BARHAM; A. KELLER; E.L. OTUN; P.A. HOLMES. **Crystallization and morphology of a bacterial. Journal of Materials Science. V. 19, Issue 9, p. 2781-2794, 1984.**
8. WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.** 2007, 256p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

## **EFFECT OF TiO<sub>2</sub> ON COLD CRYSTALLIZATION OF PHB**

### **ABSTRACT**

The objective of this study was to analyze the cold crystallization of PHB under effect of adding titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) in concentrations ranging from 0-10% by weight. Compounds of poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and TiO<sub>2</sub>, with TiO<sub>2</sub> content ranging from 1% to 10% by weight, were prepared in a laboratory internal mixer. Their morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and the crystallization parameters analysed by differential scanning calorimetry (DSC) applying heating rates between 5 and 30 ° C / min. Results, nanoparticles of TiO<sub>2</sub> are well dispersed into PHB matrix. Addition of TiO<sub>2</sub> as well as the heating rates affected the cold crystallization of PHB; at higher heating rates the cold crystallization peaks were displaced to higher temperatures and TiO<sub>2</sub> behaved as a crystallization accelerator for the cold crystallization of PHB.

**Keywords:** PHB; TiO<sub>2</sub>, cold crystallization; MEV; DSC.