

ANÁLISES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS DE PBAT / NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Jóice Maria Scheibel^{1*}, Gislene Zehetmeyer^{2*}, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira³

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS - *joice.scheibel@ufrgs.br

²PGCIMAT – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS *gislene.zehetmeyer@ufrgs.br

³Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre – RS – ricardo.vb.oliveira@ufrgs.br

Resumo– Os nanocompósitos de poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] (PBAT) e nanopartículas de prata (AgNP) foram preparados através da intercalação no estado fundido em extrusora dupla-rosca. Os pellets dos nanocompósitos foram avaliados em relação aos efeitos da adição da nanopartícula sobre a estabilidade térmica, faixa de temperatura de cristalização (T_c), percentual de cristalinidade (X_c) e faixa de temperatura de fusão (T_m) a partir das análises de TGA e DSC. Observou-se uma maior estabilidade térmica dos nanocompósitos com maior teor de nanopartícula, todavia nenhuma modificação na temperatura máxima de decomposição desses materiais foi observada. Os resultados de DSC mostraram que houve um leve aumento na temperatura de cristalização, bem como na taxa de cristalinidade do material com maior porcentagem de carga. Por outro lado, as temperaturas de fusão dos nanocompósitos não apresentaram variação significativa.

Palavras-chave: *Nanocompósitos, PBAT, nanopartícula de prata, propriedades térmicas.*

Introdução

A crescente demanda de embalagens para alimentos tem fomentado a pesquisa a desenvolver filmes a partir de polímeros com um custo-benefício cada vez mais atrativo. A maioria das embalagens provém de fontes fósseis e não são biodegradáveis, causando acúmulos de lixo e prejudicando a vida selvagem quando descartados na natureza. Por estas razões, atingir as condições de substituições dos polímeros convencionais por polímeros biodegradáveis é de grande interesse para os diferentes setores socioeconômicos [1]. Neste contexto, poliésteres biodegradáveis têm sido amplamente estudados nas últimas duas décadas. Entre eles, encontra-se o poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] (PBAT), um copoliéster alifático aromático, biodegradável que está disponível comercialmente. É um material flexível projetado para extrusão de filmes [2].

Outro fator preocupante é a rápida proliferação de microrganismos na indústria de alimentos que estas embalagens apresentam, colocando em risco a segurança do consumidor. Com base nesse fato a implementação de aditivos para aumentar a vida de prateleira e a segurança, assim como manter as propriedades sensoriais e a qualidade dos produtos, particularmente atrai um grande interesse [3]. Uma possibilidade para melhorar as propriedades de barreira das embalagens de alimentos é a adição de nanopartículas de prata (AgNP) em filmes de polímeros, pois esta apresenta efeito antimicrobiano [4]. A prata apresenta ação contra uma ampla faixa de microrganismos como bactérias *Gram-positivas* e *Gram-negativas*, fungos e vírus [4]. As nanopartículas de prata apresentam propriedades antimicrobianas mais eficientes quando comparada com outros sais, devido a sua extremamente grande área de superfície, o que proporciona um melhor contato com os microrganismos [5].

A embalagem antimicrobiana é um tipo promissor de embalagem ativa que apresenta substância antimicrobiana incorporada e/ou imobilizada no material da embalagem e é capaz de eliminar ou inibir microrganismos deterioradores e/ou patogênicos. O uso de embalagens contendo agentes antimicrobianos tem como vantagem a difusão desses compostos da embalagem para a superfície do alimento de maneira controlada. Com isso, estão presentes em menores quantidades, atendendo a uma demanda atual do consumidor, que é a busca por alimentos livres de conservantes [6].

Em geral, embalagens de alimentos ativas podem fornecer várias funções que não existem em sistemas de embalagens convencionais [7]. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de cargas, que podem ser adicionadas em pequenas concentrações de carga aplicada, podendo resultar em melhores propriedades funcionais como a barreira a gases, estabilidade térmica [8], propriedades mecânicas e transparência [9].

Embora vários estudos estejam sendo destinados à caracterização da matriz PBAT, poucos envolvem aditivos com aplicação direta em embalagens com atividade antimicrobiana. E é neste contexto, que o trabalho está inserido, visando estudar a incorporação de AgNP ao PBAT em diferentes concentrações na matriz do polímero, com o propósito de investigar as suas propriedades térmicas. Uma vez que, a adição da nanocargas leva ao incremento de algumas propriedades térmicas. Tendo em vista o desenvolvimento de filmes para embalagens de alimentos para posterior aplicação como embalagens ativas.

Parte Experimental

Materials

Na preparação dos nanocompósitos utilizaram-se o PBAT em grânulos, gentilmente fornecido pela BASF, com índice de fluidez de $2,7 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (190°C e $2,16 \text{ kg}$) e nanopartículas de prata (NpAg_925-SiO) com densidade de $2,17 \text{ g cm}^{-3}$ na forma de pó, fornecida pela TNS-TechNano Solution.

Preparação dos Nanocompósitos

Todos os materiais utilizados neste estudo foram previamente secos em estufa a 60°C por 24 horas antes do uso. Os nanocompósitos foram preparados utilizando diferentes teores de nanopartículas (0, 0,25, 0,50, 1, 2 e 3% em massa). O PBAT foi misturado previamente com as nanopartículas antes do processamento. Os nanocompósitos foram preparados através de processamento no estado fundido, utilizando uma extrusora de dupla rosca co-rotatória Haake H-25, modelo Rheomix PTW 16/25, L/D 25, matriz com L/D 3. A rotação da extrusora foi mantida em 150 rpm e com uma taxa de alimentação constante de 10 g min^{-1} . O perfil de temperatura da zona de alimentação para a matriz foi de 130, 135, 135, 140, 140 e 140°C . A escolha deste perfil de temperatura foi utilizada visando minimizar a degradação do polímero no interior da extrusora, sendo assim, foram adotados os valores mínimos necessários para o processamento. Depois de processados, os nanocompósitos foram granulados em um granulador Sagec SG-35. Os grânulos de polímeros e seus nanocompósitos foram injetados em uma injetora Battenfeld Plus 350, com perfil de temperatura de $135\text{-}140^{\circ}\text{C}$ e temperatura de molde de 40°C , segundo a norma ASTM D 4101-55b, na forma de corpos de prova tipo I, conforme a norma ASTM D 638.

Caracterizações

As propriedades térmicas dos nanocompósitos foram analisadas através da técnica de Termogravimetria (TG). Esta técnica foi realizada em um aparelho T.A. Instruments modelo Q500. Para a realização das análises foram utilizadas em torno de $10,0 \pm 0,3 \text{ mg}$ de amostra na forma de pellets. As amostras foram submetidas a um aquecimento de 25°C (equilíbrio por 5 minutos) até 800°C a uma velocidade de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio. As amostras também foram analisadas através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As medidas foram realizadas em um equipamento DSC Q2000 V24.4 TA Instruments, utilizando atmosfera de nitrogênio. Para a realização das análises foram utilizadas em torno de $7,0 \pm 0,3 \text{ mg}$ de amostra na forma de pellets. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 200°C com isoterma de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras foram então resfriadas a uma temperatura mínima de -50°C e aquecidas novamente até 200°C . O ciclo foi repetido. Todas as corridas foram conduzidas a uma taxa de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 (a) apresenta a curva termogravimétrica do PBAT puro e seus nanocompósitos, na qual o percentual de perda de massa é medido em função do aumento da temperatura. É possível observar a partir das curvas, que a incorporação das AgNPs na matriz do PBAT aumentam a sua estabilidade térmica, pois os nanocompósitos que possuem maiores concentrações de nanopartícula aumentaram a temperatura de decomposição inicial. A mesma figura evidencia que os materiais não apresentam degradação quando aquecidos até uma temperatura de 290°C . Estes polímeros iniciam o seu processo de decomposição em 325°C e terminam em torno de 490°C . Ambos apresentam mais de 90% de perda de massa. As temperaturas de decomposição máxima ($T_{máx}$) foram obtidas a partir das curvas de DTG, conforme mostrada na figura 1 (b). A $T_{máx}$ foi de $424,6^{\circ}\text{C}$ para o material puro, enquanto que para os nanocompósitos foram de $423,4$, $423,5$, 425 , 423 e $423,8^{\circ}\text{C}$ à medida que a concentração de carga aumenta. Nota-se que a presença de AgNP não influencia significativamente nos valores de $T_{máx}$.

Na Fig. 2 (a) a posição e a inclinação das curvas são uma indicação da faixa de temperatura de cristalização (T_c) e do percentual de cristalinidade (X_c). Estas curvas são caracterizadas por um processo onde ocorre a liberação de calor, dito como processo exotérmico, que pode ser indicada pelo ponto máximo da curva de resfriamento. É possível perceber que os nanocompósitos com menor concentração de carga apresentaram uma (T_c) menor que o polímero puro, diferente do material de maior concentração (97/3) que teve uma pequena elevação na sua (T_c). Os dados referentes a cada concentração são visualizados na Tabela 1.

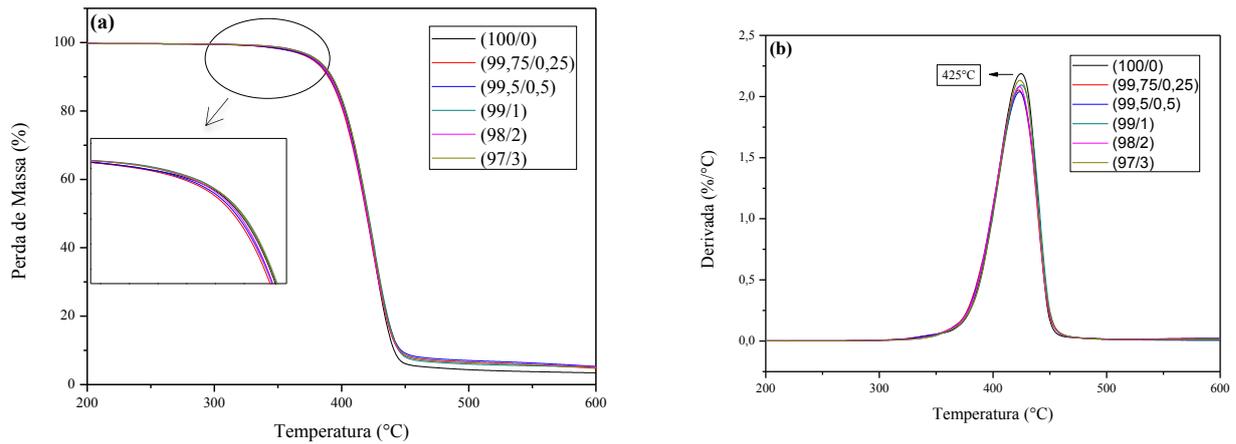


Figura 1. (a) Termogramas de TGA e (b) DTG para o PBAT puro e seus nanocompósitos.

Por outro lado na Fig. 2 (b) é possível observar a mudança do estado sólido para o estado fundido (T_m) das amostras, que pode ser indicada pelo ponto mínimo da curva de aquecimento. Observou-se que as curvas do material puro e dos nanocompósitos não apresentaram uma mudança significativa de (T_m). O percentual de cristalinidade (X_c) das amostras calculados são listados na Tabela 1, onde verificamos um pequeno aumento de acordo com a adição de carga. A Tabela 1 resume os resultados obtidos pelos experimentos de DSC. De acordo com estas análises, a temperatura de transição vítrea (T_g) do PBAT é -31°C , a temperatura de fusão (T_m) do PBAT é 122°C e o percentual de cristalinidade (X_c) é em torno de 11%.

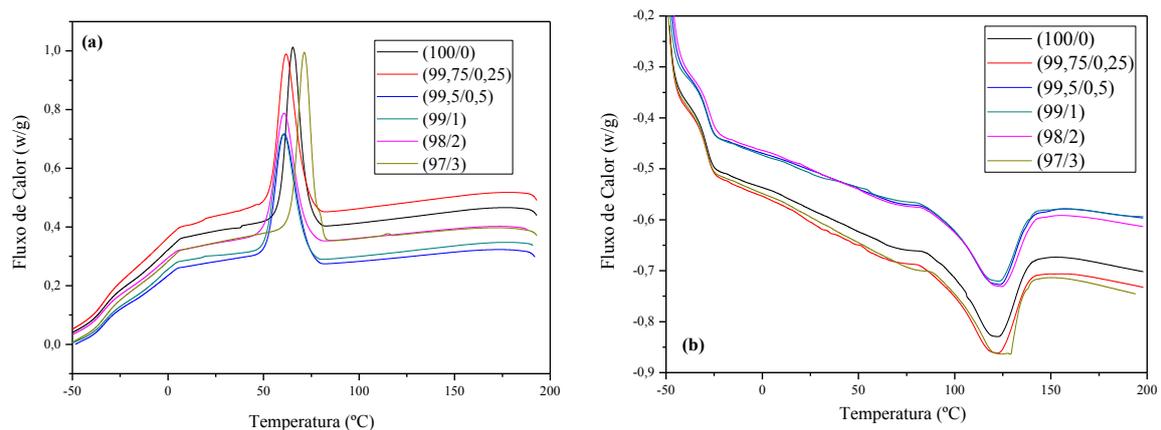


Figura 2. (a) Curvas de DSC (1° resfriamento) e (b) (2° aquecimento) para o PBAT puro e seus nanocompósitos.

O percentual de cristalinidade (X_c) das amostras calculados mostraram um pequeno aumento na taxa de cristalinidade principalmente nas amostras PBAT/AgNP (99,75/0,25), (99/1) e (97/3). Por outro lado, os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos parecem indicar que as nanopartículas não tem efeito na transição vítrea. Da mesma forma, a temperatura de fusão (T_m) dos nanocompósitos estão próximos à temperatura de fusão do PBAT, ou seja, não variaram significativamente com a adição da nanocarga na matriz do polímero.

Tabela 1. Resultados de DSC para o PBAT puro e seus nanocompósitos.

Amostras	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	ΔH_c (J g ⁻¹)	X_c (%)
PBAT/AgNP (100/0)	-31	122	65	12,2	17,2	11
PBAT/AgNP (99,75/0,25)	-31	122	62	14,2	18,9	13
PBAT/AgNP (99,50/0,50)	-31	123	61	12,3	16,5	11
PBAT/AgNP (99/1)	-31	123	60	12,9	15,6	11
PBAT/AgNP (98/2)	-30	124	61	12,6	16,5	11
PBAT/AgNP (97/3)	-30	124	71	12,6	16,2	11

Conclusão

Nanocompósitos de PBAT/AgNP foram obtidos por mistura no estado fundido utilizando uma extrusora de dupla rosca co-rotante Haake. Por meio da técnica de TGA foi possível observar um leve aumento na estabilidade térmica dos materiais com aditivos, diferente da temperatura máxima que não apresentou nenhuma alteração significativa. O DSC mostrou que os nanocompósitos tiveram um aumento na temperatura de cristalização apenas para a amostra de maior concentração de nanopartícula o que vai de encontro com o aumento da taxa de cristalinidade calculado para o mesmo material. Em relação à temperatura de fusão, não foram observadas variações consideráveis para os nanocompósitos.

Assim, os nanocompósitos obtidos apresentaram resultados promissores, indicando que os materiais de PBAT/AgNP preparados neste trabalho podem ser transformados em filmes para possível aplicação no setor alimentício.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e a BASF pela doação do PBAT.

Referências

1. L. Avérous *Polym. Reviews*. 2004, 3, 231.
2. F. Yang; Z. Qiu *J. Appl. Poly. Sci.* 2011, 119, 1426.
3. R. J. Silverwood; A. Ajji *Plástico Industrial*. 2012, 171, 30.
4. E. A. B. Neto; C. Ribeiro; V. Zucolotto *Comun. Téc.* 2008, 1, 1.
5. M. Ray; A. Yadav; A. Gade *Biotech. Advances* 2009, 27, 76.
6. N. F. F. Soares; W. A. Silva, A. C. S. Pires; G. P. Camillot; P. S. Silva *Ceres*. 2009, 370.
7. P. Puligundla; J. Jung; S. Ko *Food Control* 2012, 25, 328.
8. G. Zehetmeyer; R. M. D. Soares; A. Brandelli; R. S. Mauler; R. V. B. Oliveira *Polym. Bull.* 2012, 68, 2199.
9. G. Zehetmeyer; J. M. Scheibel; R. M. D. Soares; D. E. Weibel; M. A. S. Oviedo; R. V.B. Oliveira *Polym. Bull.* DOI: 10.1007/s00289-013-0929-9.