



ANÁLISE TÉRMICA E MICROESTRUTURAL DE NANOCOMPÓSITOS DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) COM HIDROTALCITA

Santos, R. F. A.^{1*}; Wong, A. M. F.²; Bretas, R. E. S.²; Marini, J.^{1,2}

1 - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
(PPGCEM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal
de São Carlos (UFSCar).

Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

rfasantos@estudante.ufscar.br

RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos nanocompósitos de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) e hidrotalcita (HT). Os materiais foram misturados no estado fundido com posterior obtenção de filmes por moldagem por compressão. O teor de hidrotalcita variou entre 2 e 10% em massa. A caracterização ocorreu por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e por difração de raios-X (DRX). Os resultados de DSC demonstraram a diminuição das temperaturas de fusão e de cristalização do PHBV, após a adição da hidrotalcita, sendo esta redução proporcional ao teor de HT adicionado. Verificou-se por TGA a diminuição da estabilidade térmica das composições. Os difratogramas de DRX indicaram que não houve alteração estrutural, nem do PHBV e nem da hidrotalcita, nos nanocompósitos com diferentes teores de HT. Os resultados indicaram baixa interação entre as fases, havendo a necessidade de modificação da hidrotalcita, para um possível melhoramento das propriedades do PHBV.

Palavras-chave: PHBV, hidrotalcita, nanocompósitos.

INTRODUÇÃO

Os poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) são poliésteres sintetizados e armazenados de maneira intracelular por diferentes tipos de microrganismos (1-2). Entre as suas principais vantagens, em relação a outros polímeros biodegradáveis, é a habilidade de ser biodegradado tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas (3).

O poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) é um polímero natural, de alta biodegradabilidade, que pertence à família dos PHAs. Contudo, apresenta alta rigidez e fragilidade, devido à sua elevada cristalinidade (2,4), além de limitações em termos de processabilidade, comportamento térmico e permeabilidade (4). Para contornar essas restrições, tem-se buscado o desenvolvimento de nanocompósitos, através da sua combinação com diversas nanopartículas, dentre elas a hidrotalcita (5-7).

A hidrotalcita (HT) ou hidróxido duplo lamelar (HDL) é uma argila aniônica, cuja fórmula química é representada por $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O]^x$, sendo M^{2+} e M^{3+} , cátions metálicos divalentes e trivalentes, respectivamente, e A^{n-} o ânion interlamelar (8-9). Esses materiais têm se mostrado bastante promissores para uma variedade de aplicações, em razão da sua versatilidade e também, devido à capacidade de suas propriedades e estrutura serem ajustáveis (9).

Assim, a proposta deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos biodegradáveis de PHBV/HT, analisando o efeito da presença e concentração de HT, nas propriedades térmicas e microestrutura do PHBV.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais para a produção dos nanocompósitos: i) Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV, nome comercial PHI 002, da NaturePlast), com temperatura de fusão de 145-155 °C e índice de fluidez (MFI) de 15-30 g/10 min (190 °C/2,16 kg); ii) Hidrotalcita sintética (HT, produto # 652288, da Sigma-Aldrich) com fórmula

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, massa molar de 603,98 g/mol e densidade de 2,0 g/cm³.

Obtenção e conformação dos nanocompósitos

Antes do processamento, os materiais foram secos em uma estufa com circulação de ar quente (modelo TE-394/2, TECNAL Equipamentos Científicos) durante 24 h a 60 °C. Os nanocompósitos foram obtidos através de mistura no estado fundido, utilizando um misturador interno (Rheomix 600p, HAAKE), equipado com rotores do tipo *roller*, a 180 °C, 100 rpm e 6 min de tempo de mistura. Posteriormente, os materiais foram conformados na forma de filmes por moldagem por compressão em uma prensa hidráulica (MA098/A, da Marconi Equipamentos para Laboratórios), a 180 °C e 5 ton.

Caracterização dos nanocompósitos

As propriedades térmicas foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando um equipamento modelo Q2000, da TA Instruments, com ciclos de aquecimento/resfriamento/aquecimento entre 30 e 200 °C e taxa de 10 °C/min. A equação 1 foi utilizada para calcular o grau de cristalinidade:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot (1 - w_{HT})} \times 100 \quad (1)$$

onde, ΔH_f a entalpia de fusão do PHBV determinada na curva de DSC, ΔH_f^0 a entalpia de fusão do PHBV 100% cristalino, igual a 146 J/g (10) e w_{HT} a fração de hidrotalcita no PHBV.

A estabilidade térmica foi avaliada por termogravimetria (TGA) em um equipamento Q50 da TA Instruments, na faixa de temperatura de 30-800°C e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

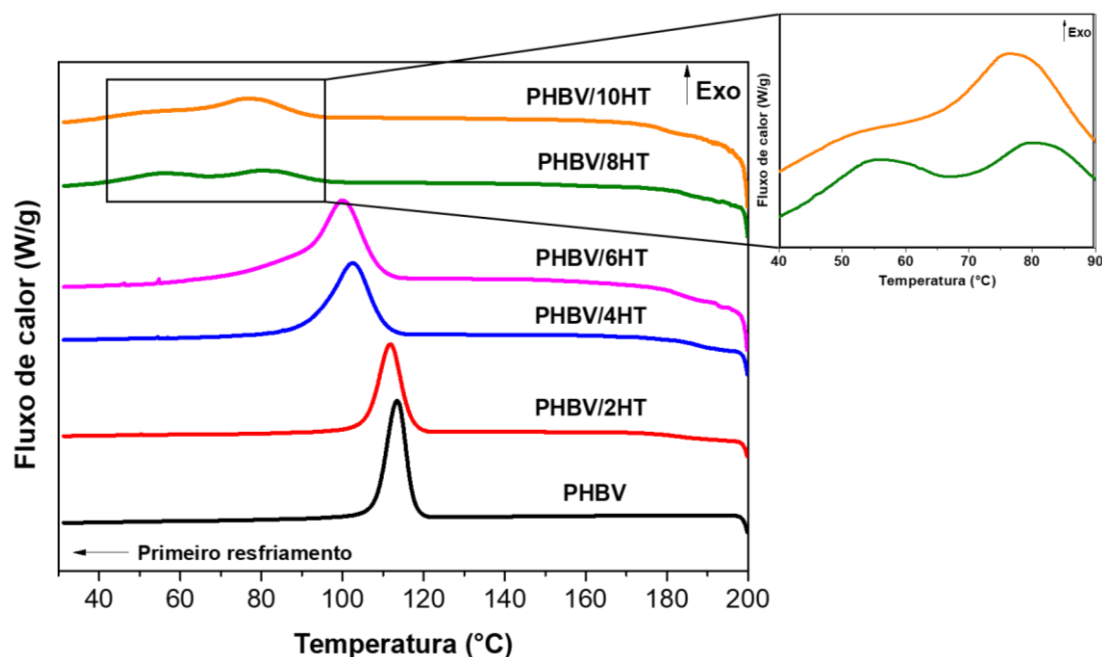
Difração de raios-X (DRX) foi aplicada para analisar microestruturalmente os materiais obtidos, utilizando um difratômetro D8 Advance Eco, da Bruker, com radiação de $\text{CuK}\alpha$, operando a 25 mA, 40 kV e varredura em 2θ de 2 a 120°, com passo de 0,01°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A influência da presença e da concentração de hidrotalcita nas propriedades térmicas do PHBV foram investigadas e na Figura 1 são apresentadas as curvas relativas ao ciclo de resfriamento.

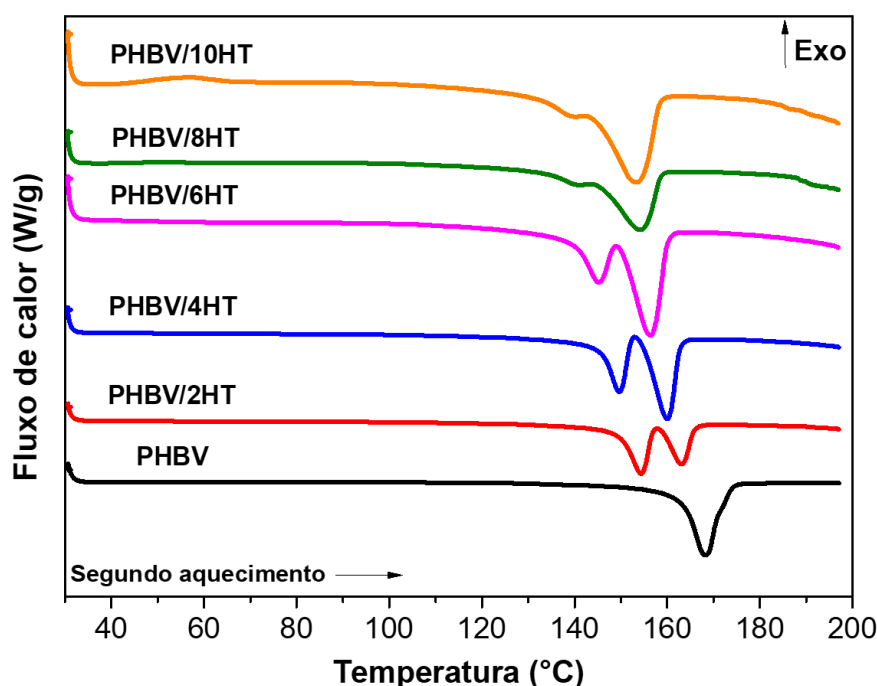
Figura 1: Curva de DSC (resfriamento) do PHBV e dos nanocompósitos.



A temperatura de cristalização do PHBV puro foi de 113,4 °C. Porém, ao adicionar a hidrotalcita, o pico de cristalização deslocou-se para temperaturas mais baixas, à medida que a proporção de hidrotalcita aumentava. Vidhate *et al.* (11) observaram um acréscimo na temperatura de cristalização do PHBV, após a incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), associando esse comportamento à nucleação heterogênea promovida pelos nanotubos. Dessa forma, observa-se que a HT não apresentou ação de agente nucleante, dificultando a reorganização das cadeias poliméricas durante o resfriamento provavelmente devido a um baixo estado de dispersão obtido. Com o aumento da quantidade de HT, o empacotamento das cadeias tornou-se ainda mais dificultado, com o polímero cristalizando em temperaturas mais baixas. Para as composições com 8 e 10% de HT, foram identificados dois ombros nas curvas, indicando que a cristalização se torna mais restringida, necessitando de maior tempo e maior redução de temperatura para ocorrer.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas relativas ao segundo ciclo de aquecimento de DSC.

Figura 2: Curva de DSC (segundo ciclo de aquecimento) do PHBV e dos nanocompósitos.



O PHBV apresentou um pico endotérmico de fusão característico em 168,2 °C. Porém, nos nanocompósitos, foi identificada a presença de picos endotérmicos bimodais, com o surgimento de um novo pico de fusão de temperatura mais baixa, quando a hidrotalcita foi adicionada. Segundo Kai *et al.* (12) o primeiro pico (T_{m1}) está associado à fusão dos cristais que se formaram durante o resfriamento a partir do primeiro aquecimento, ou seja, na temperatura de cristalização. Enquanto o segundo pico de fusão, de temperatura mais alta (T_{m2}), corresponde à fusão dos cristais que foram reorganizados ao longo do segundo aquecimento.

Em relação ao menor pico de temperatura, conforme o teor de HT aumentou, a altura do pico diminuiu, quase havendo uma supressão para a composição com maiores teores. Como mencionado anteriormente, a T_c reduziu à medida que o teor de HT aumentou, logo, há menos cristais sendo formados. Como a T_{m1} está associada à fusão desses cristais, consequentemente a altura do pico tenderá a ser menor, conforme a quantidade de cristais formados durante a cristalização diminuiu. Além disso, a fusão dos nanocompósitos ocorreu em temperaturas mais baixas comparadas ao PHBV, indicando que a inserção de HT resultou na formação de cristais com menores graus de perfeição. Os valores das temperaturas de cristalização e fusão estão detalhados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades térmicas do PHBV e dos seus nanocompósitos, analisadas por DSC.

Amostras	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	X _c (%)
PHBV	113,4	-	168,2	57,6
PHBV/2HT	111,8	154,4	163,2	53,4
PHBV/4HT	102,6	149,7	150,0	51,4
PHBV/6HT	100,1	145,2	156,4	49,2
PHBV/8HT	79,7 / 55,1	140,7	154,1	47,3
PHBV/10HT	76,5 / 52,1	139,5	153,2	46,0

Os valores de grau de cristalinidade (X_c) do PHBV apresentaram uma tendência de redução com o aumento da concentração de HT, como resultado da restrição ao empacotamento das cadeias poliméricas pela presença de uma nova fase (mal dispersa) na matriz.

Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento de decomposição térmica do PHBV na presença de HT foi analisada por TGA. A Figura 3 apresenta os termogramas de TGA do PHBV, da hidrotalcita e dos nanocompósitos.

Observa-se que a decomposição térmica do PHBV aconteceu em apenas uma etapa de perda de massa, entre 250 a 320 °C. Já a perda de massa da hidrotalcita foi dividida em três estágios: o primeiro ocorre abaixo de 255 °C, relacionado a remoção de moléculas de água absorvidas e presentes entre as lamelas; o segundo foi verificado entre 255 a 354 °C, correspondendo à desidroxilação da camada de hidróxido de metal; e por fim, a terceira perda de massa, entre 380 e 600 °C, envolveu, de forma simultânea, o processo de remoção de íons carbonato entre as lamelas e a desidroxilação (13-15).

Argilas, quando bem dispersas na matriz polimérica, tendem a favorecer o aprimoramento da estabilidade térmica dos nanocompósitos, podendo agir como uma barreira impedindo a permeabilidade de oxigênio (1, 16), assim como de gases de combustão (1). Por exemplo, Hasan *et al.* (17), verificaram que a estabilidade térmica do PHBV foi melhorada após a adição de nanotubos de

haloisita (HNT), que serviram como uma barreira à liberação de produtos voláteis. Os resultados obtidos para os nanocompósitos de PHBV/HT indicaram uma redução da estabilidade térmica, conforme apresentado na Tabela 2 (onde T_{onset} , $T_{50\%}$ e T_{max} são as temperaturas de início, de 50% de perda de massa e de decomposição máxima, respectivamente).

Figura 3: Curva de TGA do PHBV, da hidrotalcita e dos nanocompósitos.

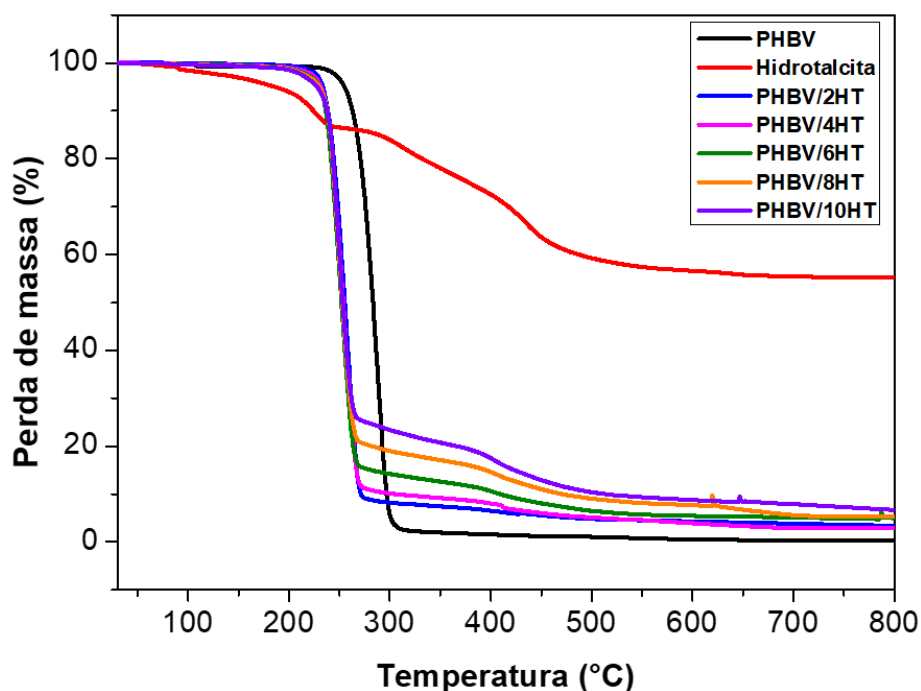


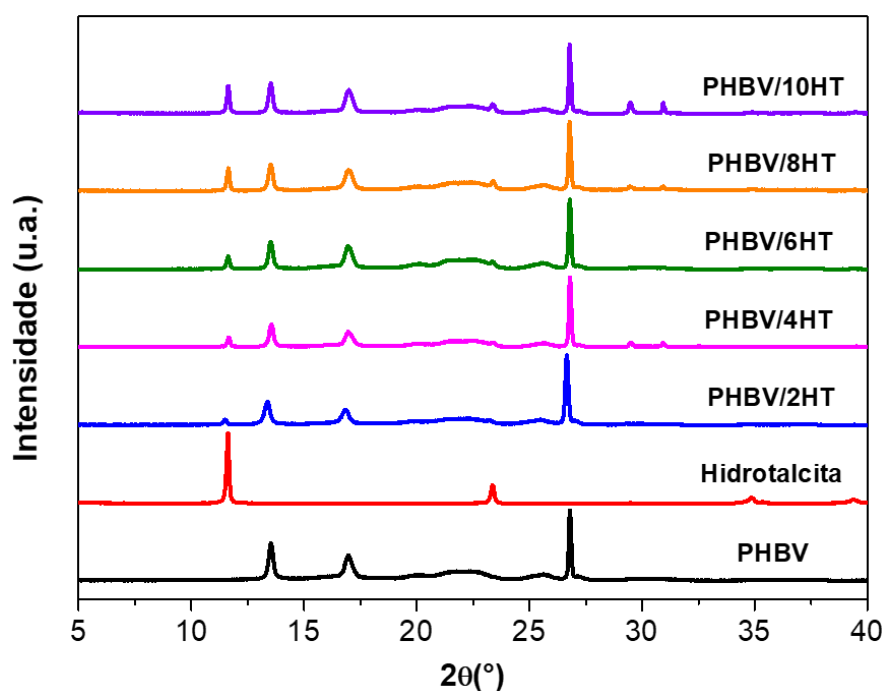
Tabela 2. Temperaturas de decomposição térmica, obtidas por TGA.

Amostras	T_{onset} (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
PHBV	259,7	283,2	287,9
PHBV/2HT	240,0	255,3	257,9
PHBV/4HT	238,2	253,7	254,8
PHBV/6HT	236,2	252,0	251,4
PHBV/8HT	237,8	252,9	250,0
PHBV/10HT	238,3	253,3	249,0

Difração de raios-X

Os padrões de DRX das amostras foram identificados e apresentados na Figura 4. No difratograma do PHBV foram verificados os seus picos de difração característicos, sendo dois de média intensidade em $13,5^\circ$ e $17,0^\circ$ e um pico de maior intensidade em $26,8^\circ$. Já a hidrotalcita apresenta um forte pico em $2\theta = 11,6^\circ$ e outro de menor intensidade em $23,4^\circ$. Para os nanocompósitos, independentemente da composição, foi identificado um padrão de difração semelhante, com picos originalmente presentes no difratograma do PHBV e da hidrotalcita, com maior intensidade do pico em $11,6^\circ$ quanto maior o teor de HT, como esperado. Portanto, a presença da hidrotalcita não provocou qualquer mudança estrutural significativa no PHBV.

Figura 4. Difratogramas de DRX dos nanocompósitos e os seus constituintes.



CONCLUSÃO

A incorporação da hidrotalcita e o aumento de sua concentração não foram eficientes em promover a melhora das propriedades térmicas do PHBV, levando à redução da temperatura de fusão e da cristalização dos nanocompósitos. Da mesma forma, a estabilidade térmica das amostras diminuiu em comparação ao PHBV. A análise por DRX demonstrou que a microestrutura do polímero e da hidrotalcita não foram alteradas após o processamento. Os resultados apontam para a formação de nanocompósitos

com baixa dispersão da HT. Portanto, torna-se essencial o tratamento superficial da hidrotalcita visando otimizar o seu estado de dispersão na matriz de PHBV e, conseqüentemente, alcançar um aprimoramento de desempenho.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 162215/2022-3, 407288/2021-0 e 117716/2023-5 e ao CNPq/FAPEMIG/CAPES (INCT/Midas, processo 465594/2014-0, subprojeto 24998*26).

REFERÊNCIAS

1. ZHAO, H.; CUI, Z.; WANG, X.; TURNG, L. S.; PENG, X. Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (PLA/PHBV) blends and PLA/PHBV/Clay nanocomposites. COMPOS PART B ENG, v. 51, p. 79-91, 2013. doi:10.1016/j.compositesb.2013.02.034
2. CARLI, L. N.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. COMPOS PART A APPL SCI MANUF, v. 42, p. 1601-1608, 2011. doi:10.1016/j.compositesa.2011.07.007
3. BITTMANN, B.; BOUZA, R.; BARRAL, L.; DIEZ, J.; RAMIREZ, C. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/clay nanocomposites for replacement of mineral oil based materials. POLYM COMPOS, v. 34, p. 1033-1040, 2013. doi:10.1002/pc.22510
4. YU, H. Y.; QIN, Z. Y.; SUN, B.; YANG, X. G.; YAO, J. M. Reinforcement of transparent poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by incorporation of functionalized carbon nanotubes as a novel bionanocomposite for food packaging. COMPOS SCI TECHNOL, v. 94, p. 96-104, 2014. doi:10.1016/j.compscitech.2014.01.018

5. SHAKIL, O.; MASOOD, F.; YASIN, T. Characterization of physical and biodegradation properties of poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/sepiolite nanocomposites. *MATER SCI ENG C*; v. 77p. 173-183, 2017. doi:10.1016/j.msec.2017.03.193
6. CIOU, C. Y.; LI, S. Y.; WU, T. M. Morphology and degradation behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/layered double hydroxides composites. *EUR POLYM J*, v. 59, p. 136-143, 2014. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.07.018
7. DAGNON, K. L.; CHEN, H. H.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; D'SOUZA, N. A. Poly[(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalerate)]/layered double hydroxide nanocomposites. *POLYM INT*, v. 58, p. 133-141, 2009. doi:10.1002/pi.2503
8. QUISPE-DOMINGUEZ, R.; NASEEM, S.; LEUTERITZ, A.; KUEHNERT, I. Synthesis and characterization of MgAl-DBS LDH/PLA composite by sonication-assisted masterbatch (SAM) melt mixing method. *RSC ADV*, v. 9, p. 658-667, 2019. doi:10.1039/c8ra08780f
9. NASEEM, S.; WIEßNER, S.; KÜHNERT, I.; LABUSCHAGNÉ, F. J. W. J.; LEUTERITZ, A. Polypropylene (PP) nanocomposites with transition metal (MgCoAl, MgNiAl, MgCuAl, MgZnAl) layered double hydroxides (t-LDHs): Flammability, thermal and mechanical analysis. *ADV IND ENG POLYM RES*, v. 6, p. 203-213, 2023. doi:10.1016/j.aiepr.2023.01.007
10. CHENG, M. L.; SUN, Y. M. Relationship between free volume properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions. *POLYMER (GUILDF)*, v. 50, p. 5298-5307, 2009. doi:10.1016/j.polymer.2009.09.035
11. VIDHATE, S.; INNOCENTINI-MEI, L.; D'SOUZA, N. A. Mechanical and electrical multifunctional poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)—multiwall carbon nanotube nanocomposites. *POLYM ENG SCI*, v. 52, p. 1367-1374, 2012. doi:10.1002/pen.23084
12. KAI, W.; HE, Y.; INOUE, Y. Fast crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with talc and boron nitride as nucleating agents. *POLYM INT*, v. 54, p. 780-789, 2005. doi:10.1002/pi.1758
13. MANTILLA, A.; JÁCOME-ACATITLA, G.; MORALES-MENDOZA, G.; TZOMPANTZI, F.; GÓMEZ, R. Photoassisted degradation of 4-chlorophenol

- and p-cresol using MgAl hydrotalcites. IND ENG CHEM RES, v. 50, p. 2762-2767, 2011. doi:10.1021/ie1006883
14. HÁJKOVÁ, P.; TIŠLER, Z. Atmospheric plasma treated hydrotalcite-type catalyst. CATAL LETTERS, v. 147, p. 374-382, 2017. doi:10.1007/s10562-016-1950-z
 15. GUO, X.; TANG, M.; WANG, N.; LI, L.; WU, Y.; CHEN, X.; QIN, J.; ZHANG, K.; LU, X. The synthesis of organically modified layered double hydroxide and its effect on the structure and physical properties of low-density polyethylene/ethylene-vinyl acetate blends. POLYM POLYM COMPOS, v. 27, p. 287-298, 2019. doi:10.1177/0967391119846218
 16. ANJANA, R.; KRISHNAN, A. K.; GOERGE, T. S.; GEORGE, K. E. Design of experiments for thermo-mechanical behavior of polypropylene/high-density polyethylene/nanokaolinite clay composites. POLYM BULL, v. 71, p. 315-335, 2014. doi:10.1007/s00289-013-1063-4
 17. HASAN, S. K.; ZAINUDDIN, S.; TANTHONGSACK, J.; HOSUR, M. V.; ALLEN, L. A study of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) biofilms' thermal and biodegradable properties reinforced with halloysite nanotubes. J COMPOS MATER, v. 52, p. 3199-3207, 2018. doi:10.1177/0021998318763246

THERMAL AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) NANOCOMPOSITES WITH HYDROTALCITE

ABSTRACT

In this work, nanocomposites of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and hydrotalcite (HT) were developed. The materials were mixed in the molten state and subsequently obtained films by compression molding. The hydrotalcite content varied between 2 and 10 wt.%. Characterization occurred by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The DSC results demonstrated a decrease in the melting and crystallization temperatures of PHBV, after the addition of hydrotalcite, this reduction being proportional to the HT content added. A decrease in the thermal stability of the compositions was verified by TGA. The XRD diffractograms indicated that there was no structural change, neither in PHBV nor in hydrotalcite, in the nanocomposites with different HT contents. The results indicated low interaction between the phases, requiring modification of the hydrotalcite to possibly improve the properties of PHBV.

Keywords: PHBV, hydrotalcite, nanocomposites.