

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE POLI-3-HIDROXIBUTIRATO (PHB)/NEGRO DE FUMO

MONTEIRO, Alceu^{1D}; WELLEN, Renate²; ALMEIDA, Yêda¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química (DEQ-UFPE), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Recife, Pernambuco, alceublack@bol.com.br, yedamba@gmail.com

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMaT-UFPB), João Pessoa, Paraíba, welken.renate@gmail.com

RESUMO

O PHB é um poliéster termoplástico biodegradável, biocompatível que apresenta aplicabilidades limitadas por conta de sua fragilidade e estreita faixa de processamento. O negro de fumo (NF) é formado basicamente por carbono puro, é uma das cargas mais utilizadas em polímeros, ele tem sido muito explorado na indústria dos pneus e borrachas por melhorar o desempenho mecânico desses materiais. O presente trabalho buscou avaliar as propriedades mecânicas e a morfologia de compósitos, PHB/negro de fumo. A matriz e os compósitos foram estudados pelo ensaio mecânico de tração e microscopia óptica. Com a adição do negro de fumo a resistência à tração sofreu pouca influência, a rigidez foi menor para todos os compósitos em relação ao PHB puro, a cristalização secundária foi identificada, sendo sugerido que o negro de fumo atua como agente nucleante na cristalização do PHB.

PALAVRAS-CHAVE: PHB, negro de fumo, propriedades mecânicas, morfologia.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a produção e o consumo de plásticos originários de fontes petroquímicas tem levado a um crescente interesse pelo uso de polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.¹ A família dos polihidroxicanoatos (PHA's) agregam estas características. Estes polímeros são poliésteres biodegradáveis sintetizados por células bacterianas e por fermentação de açúcar, são facilmente hidrolisados.²⁻³

O poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) é o PHA mais conhecido e estudado, sua síntese se dá por fermentação da cana de açúcar, apresenta estrutura estereoquímica altamente ordenada o que resulta em alta cristalinidade.⁴⁻⁵ O PHB é um poliéster termoplástico que tem resistência mecânica comparável ao polipropileno (PP) e muitas propriedades vantajosas em termos de biodegradabilidade e biocompatibilidade. No entanto, as aplicações do PHB são limitadas pela sua fragilidade devido à sua elevada cristalinidade, hidrofobicidade substancial e estreita janela de processamento, como também devido à instabilidade térmica próxima de seu ponto de fusão (170-180 °C).³

A produção de negro de fumo tem registro desde milhares de anos a.C. para a utilização em tintas. O negro de fumo é a forma química do carbono praticamente puro (contém concentrações acima de 90% de carbono), faz parte da classe dos carbonos poliméricos e assemelha-se muito ao grafite e ao diamante, porém com um grau organizacional extremamente inferior. Ele tem sido amplamente utilizado como corante nas indústrias de revestimento devido a propriedades como não toxicidade, alto poder de escuridão, estabilidade química, condutividade elétrica e resistência ao calor, nas últimas décadas tem sido muito explorado na indústria dos pneus e borrachas por melhorar o desempenho mecânico desses materiais.^{6-7,8} Poucos trabalhos vêm sendo destacados na literatura envolvendo o emprego do negro de fumo para produção de compósitos com PHB, recentemente em trabalho realizado por um dos autores desse artigo sobre o efeito do negro de fumo na cristalização a frio, na cristalização a partir do fundido e no comportamento de fusão foi observado que o negro de fumo altera a cristalização do PHB, em relação a modelagem cinética foi verificado que os modelos de Pseudo-Avrami e Mo fitam a cristalização, porém Ozawa apresenta grandes desvios de linearidade, impossibilitando o seu uso. Entretanto como a literatura apresenta escassez de trabalhos sobre compósitos PHB/NF o presente trabalho apresenta o mérito de fornecer novos resultados sobre os compósitos PHB/NF, e contribui na ampliação para o seu banco de dados.⁹⁻¹⁰

Neste trabalho, foram produzidos compósitos, com o PHB como matriz e o negro de fumo como carga. O processamento dos materiais foi realizado em um misturador interno, com teores de carga de 0,5; 1,0; 5,0 e 10,0 % em massa. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito do negro de fumo nas propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos produzidos.

2. METODOLOGIA

Materiais

Foram utilizados o Poli-3-hidroxibutirato (PHB), na forma de pó, fornecido pela Biocycle e o negro de fumo com tamanho médio da partícula: $29,286 \pm 0,001 \mu\text{m}$, área específica: $0,392 \text{ m}^2/\text{g}$, com código N339, produzido pela Negroven.

Processamento dos compósitos

Antes da mistura, o PHB foi seco em estufa a 60°C por 4 horas, e o negro de fumo foi seco durante 24 horas em estufa a uma temperatura de 100°C . A matriz (PHB) e os compósitos contendo 0,5%; 1%; 5% e 10% de negro de fumo foram processados em um misturador interno Haake Rheomix 600 operando com rotores do tipo “roller” a 60 rpm e 160°C durante 10 minutos.

Ensaio mecânico de tração

O equipamento utilizado para a realização dos ensaios de resistência à tração foi a Máquina de Ensaio Universal DL-500MF, com capacidade máxima de 5 kN. Os experimentos foram realizados segundo a norma ASTM D638-10, com célula de carga de 500 N, velocidade de ensaio de 5 mm/min e corpos de prova tipo IV. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada composição e a partir dos valores obtidos tirou-se as respectivas médias e atribuiu-se o valor da tensão na ruptura (σ_R), módulo de elasticidade (E) e deformação específica (ϵ).

Microscopia Óptica

As imagens de microscopia óptica foram obtidas utilizando um microscópio modelo HINOX KH 1300, série H05008. As amostras foram fundidas em lâminas de vidro, e as imagens foram adquiridas após a solidificação e 24 horas após o armazenamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento Mecânico

Os resultados de ensaio de tração para o PHB e para os compósitos PHB/NF nas composições investigadas neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do PHB e compósitos PHB/NF, em tração.

Composição PHB/NF (%)	σ_R (MPa)	E (Mpa)	ϵ (%)
100/0	$21,3 \pm 7,3$	$261,8 \pm 45,6$	$10,2 \pm 3,0$
99,5/0,5	$20,4 \pm 5,4$	$261,9 \pm 39,5$	$10,0 \pm 2,2$
99/1	$23,1 \pm 3,8$	$251,7 \pm 28,7$	$11,2 \pm 2,3$
95/5	$21,9 \pm 7,7$	$227,3 \pm 26,1$	$11,5 \pm 3,1$
90/10	$24,8 \pm 1,3$	$240,5 \pm 22,7$	$12,7 \pm 0,8$

A tensão na ruptura (σ_R) não apresentou variação muito significativa com a introdução da carga. Os seus valores permaneceram na faixa de 20 a 24 MPa. O compósito com 0,5% de negro de fumo foi o único que apresentou valor abaixo do apresentado pela matriz pura, o que indica uma menor resistência à tração do que o PHB puro. Já as composições com 1, 5 e 10% de carga tiveram um leve acréscimo dos seus valores de tensões, mostrando que são materiais mais resistentes do que o PHB.

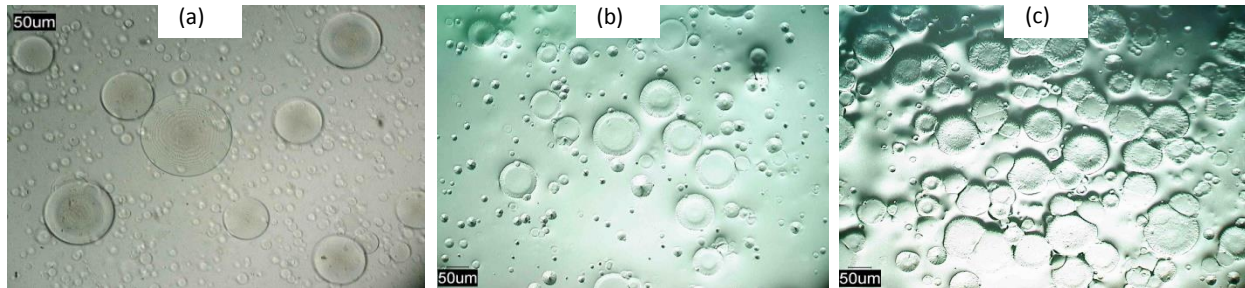
Em relação à rigidez ou módulo de elasticidade (E), todos os compósitos apresentaram valores menores do que o apresentado pelo material puro, exceto a composição com 0,5% de NF que teve valor igual ao do PHB. Vale salientar que as composições que tiveram suas tensões acrescidas de NF (1%, 5% e 10%) também apresentaram maiores valores em suas respectivas deformações. A diminuição da rigidez é facilmente notada pelo decréscimo dos valores dos módulos de elasticidade (E) na Tabela 1. O módulo de elasticidade (E) foi também a propriedade que demonstrou a maior variação com a incorporação do negro de fumo, tendo destaque a composição com 5% de carga que teve o valor do seu módulo diminuído em 13% e devido à diminuição da rigidez, acompanhado de um aumento de 13% da deformação específica em relação ao material puro.

Estrutura Morfológica

A Figura 1 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica para o PHB e os compósitos com 0,5 e 10% de negro de fumo após a solidificação. Observa-se a formação das entidades esferulíticas, tendo as

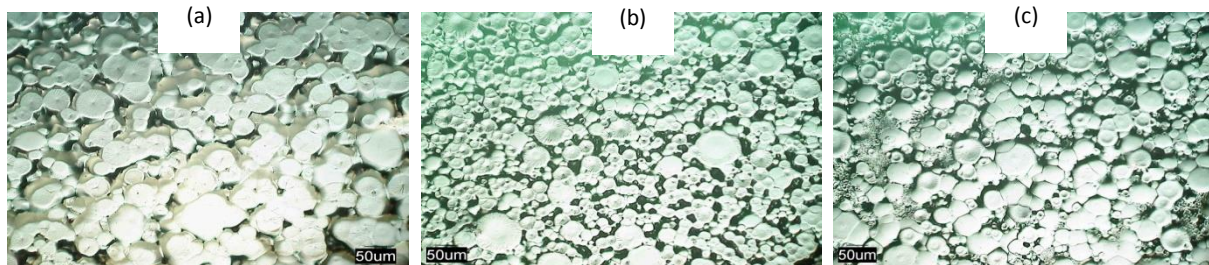
amostras com negro de fumo uma maior quantidade de esferulitos, o que sugere uma ação nucleante do negro de fumo durante a cristalização a partir do fundido.

Figura 1 – Micrografias do PHB e compósitos com 0,5 e 10% de negro de fumo obtidas durante o resfriamento. (a) PHB puro; (b) PHB/0,5% NF e (c) PHB/10% NF.



Na Figura 2 são apresentadas as micrografias do PHB e compósitos com 0,5 e 5% de negro de fumo, 24 horas após o armazenamento.

Figura 2 – Micrografias do PHB e compósitos com 0,5 e 5% de negro de fumo obtidas 24 horas após o resfriamento. (a) PHB puro; (b) PHB/0,5% NF e (c) PHB/10% NF.



De acordo com a Figura 2, identificou-se um aumento da massa cristalizada durante o período de armazenamento, observa-se, portanto ocorrência de cristalização secundária durante o armazenamento do PHB o que deve promover interferência nas propriedades físicas e químicas do polímero.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos de ensaio mecânico, é possível concluir que a inserção de cargas na matriz polimérica de PHB teve pouca influência sobre a resistência à tração. A rigidez, porém sofreu alteração, observando-se que para todos os compósitos o valor da rigidez foi menor do que o do PHB. O compósito com 5% de carga foi o que sofreu maior alteração, sendo que o valor do seu módulo elástico foi diminuído em 13% e sua deformação específica aumentou em 13% em relação ao material puro.

A avaliação das micrografias obtidas por microscopia óptica sugere que o negro de fumo atua como agente nucleante, e a cristalização secundária é verificada durante armazenagem.

5. REFERÊNCIAS

1. M. P. Arrieta; J. López; D. López; J. M. Kenny; L. Peponi, *Polym. Degrad. Stab.* 2016, 132, 145.
2. M. Auriemma; A. Piscitelli; R. Pasquino; P. Cerruti; M. Malinconico; N. Grizzuti, *Eur. Polym. J.* 2015, 63, 123.
3. K. W. Lin; C. H. Lan; Y. M. Sun, *Polym. Degrad. Stabi.* 2016, 134, 30.
4. M. P. Arrieta; J. López; A. Hernández; E. Rayón, *Eur. Polym. J.* 2014, 50, 255.
5. L. D. Alberti; O. F. Souza; D. Z. Bucci; I. O. Barcellos, *Mater. Sci. Forum.* 2014, 775, 557.
6. J. C. Dias; F. S. Silva; M. C. Rezende; I. M. Martin, *Rev.de Ciênc. e Tecnog.* 2000, 15, 33.
7. K. Hilarius; D. Lellinger; I. Alig; T. Villmow; S. Pegel; P. Potschke, *Polym.* 2013, 54, 5865.
8. W. Du; J. Liu; Y. Wang; Y. Li; Z. Li, *Prog Org. Coat.* 2016, 97, 146.
9. R. M. R. Wellen; E. L. Canedo; M. S. Rabello, *J.Mater. Res.* 2015, 30, 3211.
10. R. M. R. Wellen; E. L. Canedo, *J. Mater. Res.* 2016, 31, 729.