



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102013024870-3 A2



(22) Data do Depósito: 27/09/2013

(43) Data da Publicação Nacional: 09/07/2019

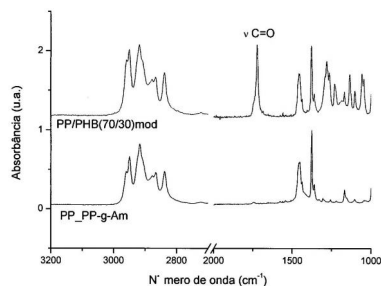
(54) **Título:** NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI (3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO, PRODUTO E USO

(51) **Int. Cl.:** C08K 13/06; B82Y 30/00.

(71) **Depositante(es):** CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS - CEFET-MG; UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS; UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI; FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DE MINAS GERAIS.

(72) **Inventor(es):** JUAN PEDRO BRETAS ROA; PATRÍCIA SANTIAGO DE OLIVEIRA PATRÍCIO; ROCHEL MONTERO LAGO; ANDRÉ SANTAROSA FERLAUTO; DIEGO CARVALHO BARBOSA ALVES; RODRIGO LAMBERT ORÉFICE.

(57) **Resumo:** NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3- HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO A presente invenção descreve a formulação de um novo produto e seus usos, caracterizado como nanocompósitos contendo polipropileno (PP), polipropileno grafiteado com anidrido maléico (PP-g-Am), poli(3- hidroxidobutirato) (PHB) e estruturas nanoestruturadas produzidas a partir de TiO₂ (TNT) que podem ser produzidos por processamento mecânico. O produto 0 formado é uma resina com propriedades de termoplástico que pode então ser cominuído e então usado como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção. Os nanocompósitos apresentam a capacidade de desacelerar a biodegradação do PHB em solo e manter propriedades mecânicas ainda semelhantes à matriz polimérica. Como a resina é composta por materiais não tóxicos tem possibilidade de aplicação em sistemas inteligentes para liberação de moléculas de baixa massa molecular. O material pode ser usado na indústria de embalagens e descartáveis, entre outras. A adição de cargas e/ou aditivos à matriz polimérica amplia sua utilização em aplicações na indústria agrícola (para a liberação controlada de nutrientes em solo), também na indústria de alimentos, farmacêutica e biomédica, não imitante.



“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”

A presente invenção descreve o processo de preparação, produto e
5 usos de um compósito contendo polipropileno (PP), polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-g-Am), poli(3-hidroxiobutirato) (PHB) e titanatos nanoestruturados (TNT). Os materiais desta invenção constituem resinas termoplásticas que podem ser processadas mecanicamente.

Considerando que as poliolefinas sintéticas, como os diversos tipos de
10 PP, são reconhecidas pela sua inércia química e que a não degradabilidade desses materiais os coloca como um problema no que se refere à disposição final de resíduos sólidos (RAJAKUMAR, K.; SARASVATHY, V.; CHELVAN, A.T.; CHITRA, R.; VIJAYAKUMAR, C.T. *J Polym Environ*, 17, 191, 2009). Diversos estudos têm sido desenvolvidos para melhorar a degradabilidade
15 desses materiais com diversas estratégias como: degradação hidrofílica, fotodegradação, biodegradação, degradação oxidativa (SINGH, B.; SHARMA, N. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 561, 2008; RAJAKUMAR, K.; SARASVATHY, V.; CHELVAN, A.T.; CHITRA, R.; VIJAYAKUMAR, C.T. *J Polym Environ*, 17, 191, 2009).

20 Considerando que o uso de TiO_2 é bem conhecido pela foto-sensibilização de poliamidas e poliolefinas, embora sua atividade só seja observada na presença de oxigênio, água e calor ou luz (SINGH, B.; SHARMA, N. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 561, 2008). A degradação acelerada pela luz tem também sido observada em outros materiais poliméricos tais como
25 os compósitos de PVC- TiO_2 (CHO, S.M.; CHOI, W.Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology A – Chemistry*, 143(2-3), 221, 2001).

São várias as formas de se obter titanatos nanoestruturados, como o método sol-gel, síntese por combustão (SIVALINGAM, G.; NAGAVENI, K.; HEDGE, M.S.; MADRAS, G. *Applied Catalysis B: Environmental*, 45, 23, 2003),
30 deposição eletroquímica (ZHITOMIRSKY, I. *Materials Letters*, 33, 305, 1998), deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD) e

tratamento hidrotérmico (BAVYKIN, D.V., FRIEDRICH, J.M., WALSH, F.C. *Advanced Materials*, 18, 2807, 2006). Dependendo do método usado, pode ocorrer a formação de nanocristais esféricos ou similares.

5 Nesta invenção foram usados Titanatos nanoestruturados produzidos pelo método hidrotérmico de modificação do TiO_2 (KASUGA T.; HIRAMATSU, M.; HOSON A.; NIIHARA, K.; SEKINO, T. *Langmuir*, 14, 3160, 1998). Titanatos nanoestruturados são de grande interesse para o estudo de processos catalíticos, inclusive fotocatalíticos, devido à presença de mesoporos abertos, alta razão de aspecto e ausência de microporos, que facilitam o transporte
10 molecular até os sítios ativos durante o processo reacional de fotodegradação, além da sua capacidade de troca catiônica que promove um aumento da capacidade catalítica (BAVYKIN, D.V., FRIEDRICH, J.M., WALSH, F.C. *Advanced Materials*, 18, 2807, 2006).

Considerando que diversos produtos de PP são disponíveis no mercado
15 e alguns com características de degradabilidade assistida por radiação como o reportado na patente RU94023952-A e mesmo na forma de blendas com outros materiais como polietileno (GB1412021-A), inclusive contendo TiO_2 usado em geral para promover a coloração branca ou mesmo por apresentar capacidade de oxidar matéria orgânica. São inúmeros trabalhos contendo PP e
20 aditivos como por exemplo os materiais contendo PP expandido aditivado com amido (CN101831114-A). Não foram encontrados registros de patentes sobre a utilização de misturas poliméricas Contendo PP e o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB).

A produção do PHB ocorre usando como fonte de carbono a sacarose,
25 proveniente da cana de açúcar, sendo assim produzido a partir de uma fonte renovável por diversas bactérias, tais como: *Bacillus megaterium*, *B. cerius*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas gladioli*, *Rhodospirillum rubrum*, *Alcaligenes eutrophus*, com a produção de PHB como reserva intracelular e na produção e extração do PHB a partir da *Acidiphilium cryptum* (CN101343355-A e
30 CN101328488-A) é o polímero mais bem estudado e bem caracterizado da família dos polihidroxialcanoatos (PHA), biopoliésteres produzidos por uma grande quantidade de bactérias e completamente biodegradável como

apresentado pelas patentes BR200600683-A, BR200600685-A, BR200600787-A, BR200600783-A, seja pelo homopolímero, na forma de blendas com outros polímeros biodegradáveis, como o poli (3-hidroxivalerato-co-hidroxitirado) e a policaprolactona, ou mesmo na forma de copolímeros.

5 Propriedades como a biodegradabilidade e biocompatibilidade são as principais características deste material e responsável pelo grande avanço nas pesquisas relacionadas à aplicabilidade desses polímeros. O PHB isotático ainda apresenta uma estreita janela de processamento (temperatura de fusão é muito próxima a de degradação). Essas são propriedades responsáveis por
10 dificultar a aplicabilidade deste polímero, é facilmente biodegradado em solos de compostagem, biorreabsorvível e biocompatível, podendo ser aproveitado em diversos setores da indústria (ZHIJIANG, C. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17, 1297, 2006; ROA, J. P. B.; MANO, V.; FAUSTINO, P. B.; FELIX, E. B.; SILVA, M. E. S. R.; SOUZA FILHO, J. D. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 20(3), 221, 2010; QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. *Química Nova*, 33(2), 438, 2010).

Estudos apontam que a degradação das cadeias de PHB ocorre em diversas condições, ex.: solo, ambientes aquáticos, na presença de fungos, etc. (ROSA, D.S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. *Revista de Ciência e Tecnologia*,
20 v.15, p. 75-80, 2000). A degradação do PP em condição moderada de exposição à radiação UV e à radiação solar (MIYAZAKI, K.; NAKATAMI, H. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2114, 2009). A fotodegradação do PP acelerada pela presença de dióxido de titânio como catalisador tem sido investigada em diversos trabalhos (MINA, M.F., SEEMA, S., MATIN, R.,
25 RAHAMAN, M.D., SARKER, R.B., GAFUR, M.A., BHUIYAN, M.A.H. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2), 183, 2009; TURTON, T.J.; WHITE, J.R. *Journal of Materials Science*, 36 (19) 4617, 2001).

Estudos das blendas PP/PHB apontam que as propriedades mecânicas e cristalinidade apresentam seu máximo na blenda contendo 10% em massa
30 de PHB sintético (ARCANA, I.M.; SULAEMAN, A.; PANDIANGAN, K.D.; HANDOKO, A.; LEDYASTUTI, M. *Polymer Internacional*, 55, 435, 2006). As blendas PP/PHB são menos biodegradáveis quando comparadas ao PHB de

origem microbiana e sintético. O aumento da quantidade de PHB nos sistemas leva à formação de blendas fortemente incompatíveis e a estrutura do PP se mantém praticamente inalterada quando a blenda é submetida ao ensaio de degradação [ARCANA, 2006]. Neste trabalho se observa alterações na
5 estrutura do PP quando submetido à biodegradação em solo.

Apesar de reportado na literatura que blendas PP/PHB com compatibilizante, copolímero de etileno com metacrilato de glicidina (GMA) e após tratamento térmico são consideradas oxibiodegradáveis (SANTOS, P.A. *Avaliação do efeito pró-oxidante no PP em blendas com PHB visando a*
10 *biodegradação*. Tese de Doutorado, UNICAMP, 2011). Neste trabalho, não se observa a necessidade de pré-tratamento térmico e não se usa o compatibilizante GMA para melhorar a adesão entre as blendas.

No estudo das propriedades mecânicas de blendas PP/PHB(80/20) com diversos tipos de compatibilizantes foram usados na relação de 10% em massa
15 em relação à blenda, dentre eles o polipropileno graftizado com anidrido maléico e diversos polietilenos graftizados (SADI, R. K.; KURUSU, R.S.; FECHINE, G. J. M.; DEMARQUETE, N. R. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(6), 3519, 2012). Foi verificado ainda no trabalho das blendas PP/PHB(80/20) que os compatibilizantes à base de PE são os mais indicados
20 para melhorar as propriedades mecânicas das blendas, porém o PP-g-Am proporcionou à blenda aumento no módulo de elasticidade (com valores da ordem de 1 GPa, superior aos demais compatibilizantes), entretanto, com baixa deformação até a ruptura. Nesse trabalho são usadas quantidades maiores de PHB e adicionado ao sistema uma carga de TNT para modificar as
25 propriedades de biodegradação do sistema,

Considerando que as blendas entre PP e PHB são imiscíveis e que uma das alternativas para melhorar a compatibilização desse tipo de sistema é o uso de polímeros funcionalizados com grupos reativos, como o anidrido maléico, o qual tem sido utilizado com muita eficácia na compatibilização de
30 blendas de PHB e poliamidas (QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. *Química Nova*, 33(2), 438, 2010). O anidrido maléico pode interagir com os grupos hidroxila terminal de um poliéster, como no caso

do PHB. Para o PHB e o polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-*g*-Am) foi observada boa adesão entre as diferentes fases, quando processados em um misturador interno (QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. *Química Nova*, 33(2), 438, 2010).

5 O TiO₂ reage com a umidade presente no ambiente sob ação da luz solar, formando um radical hidroxila ([•]OH). O radical hidroxila apresenta reatividade acentuada e é capaz de iniciar a degradação do PP sob condições moderadas. Porém, esse tipo de reação é consideravelmente lenta devido à falta de água disponível no *bulk* na matriz polimérica, fazendo com que o efeito da adição de TiO₂ ao PP em termos da fotodegradação seja pequeno (MIYAZAKI, K.; NAKATAMI, H. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2114, 2009; BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 117, 2007). Considerando a invenção PI 1106424-2 A2, que trata de catalisadores à base de nanoestruturas (nanotubos de titanato de sódio ou de hidrogênio), dispersos ou não em um solvente, juntamente com um agente oxidante, preferencialmente, o peróxido de hidrogênio. Seu uso aplicável à reações de oxidação de compostos orgânicos, na ausência de luz. Em solo, na ausência de luz, os titanatos nanoestruturados são capazes de desacelerar de forma surpreendente a capacidade biodegradativa do PHB em solo. Desta forma o TNT não atua como um agente capaz de oxidar os seguimentos de PHB mais rapidamente que o próprio solo. Esta invenção apresenta uma forma de aumentar o tempo de biodegradabilidade do PHB em solo, sendo consideradas duas importantes diferenças em relação aos inventos existentes:

25 (i) produção de resinas poliméricas termoplásticas constituída de PP, PP-*g*-Am e PHB como matriz polimérica aditivadas com estruturas nanoestruturadas produzidas a partir de TiO₂, denominadas TNT;

(ii) obtenção de um nanocompósito por processamento mecânico cuja capacidade de biodegradação do PHB em solo pode ser controlada pela presença de TNT em sistemas contendo até 40% em massa de PHB.

DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A **Figura 1** apresenta os espectros de FTIR do PP e da blenda PP/PHB(70/30)mod.

5 A **Figura 2** apresenta os espectros de FTIR do PP/PP-*g*-Am e do PP/PP-*g*-Am contendo TNT após o ensaio de degradação.

A **Figura 3** apresenta os espectros de FTIR da blenda PP/PHB(70/30) após o ensaio de degradação.

A **Figura 4** apresenta os espectros de FTIR dos compósitos contendo TNT após o ensaio de degradação.

10 A **Figura 5** mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do compósito antes do processo de biodegradação (a) e após 130 dias de biodegradação em solo (b).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA TECNOLOGIA

Os compósitos podem ser preparados por mistura mecânica, seja por
15 extrusão ou mesmo em um misturador interno de baixo cisalhamento.

As blendas contendo PP, PP-*g*-Am e PHB apresentaram diferenças bem características segundo os espectros de espectroscopia molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (Figura 1). No sistema contendo apenas PP e PP-*g*-Am, são observadas bandas características de
20 poliolefinas, dentre eles os estiramentos de ligações CH entre 3000 e 2850 cm^{-1} , além de deformações CH entre 1500 e 1300 cm^{-1} . Nas blendas contendo PHB, se destacam diversas absorções abaixo de 1300 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C-O-C e a banda de estiramento da carbonila, característica do PHB em 1720 cm^{-1} .

25 A presença de PHB é facilmente identificada por FTIR em blendas PP/PHB devido a presença da carbonila em torno de 1720 cm^{-1} . Segundo o comportamento térmico, obtidos por análise termogravimétrica. É observado também que o TNT não altera o perfil de degradação do PP contendo PP-*g*-Am, porém é capaz de reduzir a energia de ativação (HOROWITZ H.
30 H.; METZGER R. *Anal. Chem.*, 35(10), 1963) do processo de degradação termo-oxidativa do PP, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados obtidos a partir das curvas TG e DTG para o compósito contendo 1% de TNT e para a matriz de PP contendo PP-*g*-Am.

Material	T fusão / °C	T Deg. ^{2%} / °C	Ea /kJ mol ⁻¹	R ²	Ts / °C
PP_PP- <i>g</i> -Am	169,0	260,6	122	0,9995	372,5
PP_PP- <i>g</i> -Am 1% TNT	169,6	257,3	106	0,9996	363,2

As matrizes contendo PP, PP-*g*-Am e PHB são observados dois estágios de perda de massa, o primeiro relativo às cadeias de PHB e o segundo aos segmentos de PP, esses compósitos foram denominados PP/PHB(Y/X)mod, tal que a razão Y/X apresenta a quantidade de PP/PP-*g*-Am em relação à quantidade de PHB (e.g. PP/PHB(70/30)mod indica 70 % em massa da mistura PP/PP-*g*-Am e 30% em massa de PHB. A Tabela 2 apresenta os dados obtidos por análise térmica e aponta a redução de até 10 °C na temperatura de degradação, sendo que a temperatura de fusão se mantém abaixo de 170 °C para todos os sistemas estudados. A temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima para o 1° estágio de perda de massa também diminui de 286 °C, no sistema PP/PHB(70/30)mod, para 269 °C no caso do compósito PP/PHB(70/30)mod TNT(1,0%). Esses resultados mostram que a matriz polimérica e os nanocompósitos apresentam características térmicas semelhantes, mas com temperatura de degradação térmica superior à temperatura de processamento.

Tabela 2: Dados térmicos da blenda PP/PHB(70/30)mod e dos nanocompósitos em diferentes composições.

Material	T fusão / °C	T Deg. / °C	Vmax_DTG / °C	Resíduo a 600 °C
PP/PHB(70/30)mod	169,7	252,7	285,9 / 400,7	< 1%
PP/PHB(70/30)mod TNT(0,1%)	169,7	242,9	278,6 / 345,2	< 1%
PP/PHB(70/30)mod TNT(0,5%)	167,3	242,2	274,0 / 323,9	< 1%
PP/PHB(70/30)mod TNT(1,0%)	167,7	250,2	269,1 / 361,6	< 1%

- As propriedades mecânicas obtidas para os nanocompósitos PP/PHB/TNT com diferentes concentrações de nanotubos de titânio (TNT) são mostradas na Tabela 3. A adição do TNT promoveu a diminuição do módulo de elasticidade. A maior mudança ocorreu para o compósito contendo apenas
- 5 0,1% (m/m) de TNT, com 887 MPa, além de um pequeno aumento na deformação até a ruptura, chegando a 10%. À medida que a quantidade de TNT é aumentada, se observou o aumento do módulo de elasticidade, alcançando 1,0 GPa com 1% de TNT. Entretanto esse aumento ainda é inferior à propriedade observada na blenda PP/PHB(70/30)mod que foi de 1,3 GPa.
- 10 No caso da blenda PP/PHB(70/30)mod é observado que a adição de pequenas quantidades de TNT (0,1%) aumenta a deformação até a ruptura, ou seja, a carga atua como um plastificante. Porém, à medida que a quantidade de TNT aumenta no compósito (0,5 e 1,0%) a carga se comporta como um agente de reforço, aumentando o módulo de elasticidade e a tensão na ruptura,
- 15 porém diminuindo a deformação na ruptura comparado ao PP/PHB(70/30)mod TNT(0,1%), sendo essa característica comparável à matriz sem adição de carga.

Tabela 3: Valores das propriedades mecânicas da blenda PP/PHB(70/30)mod e dos nanocompósitos PP/PHB/TNT em diferentes composições.

Material	Tensão na ruptura /MPa	Deformação na ruptura /%	Módulo de Elasticidade /MPa	Tensão máxima / MPa
PP/PHB(70/30)mod	23± 2	6± 2	1357± 3	24± 4
PP/PHB(70/30)mod TNT(0,1%)	20± 1	10± 2	887± 30	25± 1
PP/PHB(70/30)mod TNT(0,5%)	21± 1	6± 1	980± 34	21± 1
PP/PHB(70/30)mod TNT(1,0%)	25± 1	8± 1	1054±44	20± 1

- 20 Os ensaios de degradação em solo da matriz que não contém PHB se mostrou resistente à degradação em 130 dias, apresentando indícios de oxidação e formação de grupos OH pelas absorções em maiores números de

onda (próximo a 3650 cm^{-1}). Com a inclusão de TNT foi observada a formação de um composto menos resistente à degradação em solo (Figura 2). A degradação do nanocompósito apresenta a formação de grupos C-O. Estes grupos são observados pelos estiramentos entre 1030 e 1100 cm^{-1} com 60 dias de degradação e, adicionalmente, aos 130 dias, foram observados o surgimento de estiramentos de grupos carbonílicos (entre 1650 e 1800 cm^{-1}). O aparecimento desses grupos indica a oxidação do PP em solo na presença de TNT, diferente do que foi observado na degradação da matriz.

Com a adição de PHB, o composto PP/PHB(70/30)mod, apresentou uma grande absorção referente ao grupo C=O (1722 cm^{-1}). Entretanto, após de 60 dias de degradação se verificam indícios de oxidação e formação de grupos OH pelas bandas em maiores números de onda (próximo a 3650 cm^{-1}). No tempo de 130 dias são observados indícios da degradação do PP e o desaparecimento de bandas características do PHB, indicando a degradação substancial do PHB no período (Figura 3). No estudo dos nanocompósitos usando essa matriz, foi observada a presença de PHB após 130 dias, tanto com a adição de 1 ou 0,1% (m/m) de TNT, sendo evidente a absorção referente ao grupo C=O (1722 cm^{-1}). O processo de degradação dos polímeros promoveu a formação de grupos OH em maiores números de onda (próximo a 3650 cm^{-1}), sendo muito pequena após 60 dias e mais pronunciada em 130 dias para ambas as amostras (Figura 4). Esses resultados evidenciam a presença de PHB no meio.

Nos nanocompósitos PP/PHB/TNT foi observada a formação de um composto mais resistente à degradação em solo. A formação de grupos C-O é perceptível no sistema contendo apenas 0,1% (m/m) de TNT.

Desta forma, mesmo em pequenas quantidades, o TNT inibe a degradação do PHB em solo mantendo o PHB ainda no compósito mesmo após 130 dias. Imagens obtidas por MEV para o PP/PHB(70/30)mod_TNT(1%) antes e após 130 dias de degradação estão apresentadas na Figura 5.

Segundo as imagens de fratura da amostra é possível perceber que, antes da biodegradação, o nanocompósito é heterogêneo, apresentando a fase rica em PHB como fase dispersa, com verdadeiras lacunas entre a fase

dispersa e a fase contínua. Após o ensaio de biodegradação em solo, foi verificada a presença de estruturas interligando a fase dispersa à fase contínua. Após 130 dias de biodegradação a fase rica em PHB permanece presente no compósito. Isso ocorre devido à presença do TNT, que estabiliza o sistema. Como o TNT é um composto ácido é possível que este seja capaz de inibir o ataque microbiológico, dificultando a degradação do PHB, sendo o processo degradativo nos nanocompósitos, preferencialmente, um processo químico de oxidação, possivelmente causado pela presença de umidade no solo. Esse mecanismo de controle de degradação é capaz de modular, pela adição de TNT o tempo de degradação do PHB presente no compósito.

Os testes de biodegradação em solo indicaram que o processo de degradação oxidativa é o principal mecanismo de degradação nos nanocompósitos, sendo que o TNT favorece o processo na matriz de PP_PP-g-AM_1%TNT e de PP/PHB(70/30)mod. Nos compósitos contendo PHB, a presença de TNT inibe a biodegradação, sendo mais evidente no compósito contendo 1% (m/m) de TNT. No compósito contendo apenas 0,1% em massa de TNT, os grupos OH são presentes em maior quantidade, o que indicou uma degradação mais eficiente. Em todos os compósitos contendo PHB e TNT são observados grupos C=O pertencentes ao PHB, após 130 dias. O TNT atuou inibindo o processo de hidrólise das cadeias de PHB. No mesmo período, sem a presença do TNT ocorre a total biodegradação do PHB. A adição de TNT à matriz é uma forma eficiente de inibir a biodegradação de PHB em solo. Esses sistemas possibilitam a fabricação de dispositivos com tempos controlados de degradação em solo, o que abre um campo bastante interessante de aplicações, especialmente, no setor agrícola, não limitante.

A matéria tratada pode ser mais bem compreendida através dos seguintes exemplos, não limitantes:

Exemplo 1 – Composição de compósitos contendo polipropileno (PP), polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-g-Am), poli(3-hidroxiobutirato) (PHB) e estruturas nanoestruturadas produzidas a partir de TiO₂ (TNT).

Os materiais usados para o preparo dos compósitos foram: polipropileno, PP (Quattor - HP525M, MFI = 8 g / 10 min, ASTM D-1238), Anidrido maléico (Sigma-Aldrich); e Poli(3-hidroxiobutirato), PHB (PHB Industrial, Mw = 600kDa) em quantidades de PHB variando entre 0,1 e 40% em massa, PP-*g*-Am variando entre 0,1 e 5% em massa e titanatos nanoestruturados (TNT) variando entre 0,1 e 5% em massa. A Tabela 1 exemplifica os materiais produzidos. Os TNTs foram preparados a partir do óxido de titânio comercial pelo método hidrotérmico alcalino. O método consiste em tratar o TiO₂ (preferencialmente anatase) em uma solução de hidróxido de sódio sob refluxo. No preparo do TNT foram utilizados 80 mL da solução de NaOH e 500 mg de óxido de titânio em um recipiente de Teflon® acoplado a um condensador de bolas e mantido sob refluxo por 24h à temperatura de 100°C. O uso do recipiente de Teflon® é necessário devido à grande alcalinidade da solução de NaOH (10 mol L⁻¹). O sistema foi então neutralizado com sucessivas lavagens usando água destilada e secado, antes de serem incorporados à matriz polimérica.

Tabela 1: Exemplo de quantidades em massa usadas na produção dos nanocompósitos.

PP /%	PHB /%	TNT /%	PP- <i>g</i> -Am /%	Denominação do Sistema
95,5	0	0	4,5	PP/PP- <i>g</i> -Am
67,0	30,0	0	3,0	PP/PHB(70/30)mod
94,5	0	1,0	4,5	PP/PP- <i>g</i> -Am/TNT(1%)
66,3	29,7	1,0	3,0	PP/PHB(70/30)mod TNT(1%)
66,7	29,8	0,5	3,0	PP/PHB(70/30)mod TNT(0,5%)
66,9	30,0	0,1	3,0	PP/PHB(70/30)mod TNT(0,1%)

20

Exemplo 2 – Preparação dos nanocompósitos contendo polipropileno (PP), polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-*g*-Am), poli(3-hidroxiobutirato) (PHB) e estruturas nanoestruturadas produzidas a partir de TiO₂ (TNT) por processamento mecânico.

Os compósitos podem ser preparados por mistura mecânica em um misturador interno de baixo cisalhamento tipo Thermo-Haake com as condições de operação descritas a seguir: tempos de processamento entre 1 e 15 minutos, preferencialmente 5 minutos, em temperaturas entre 150 e 200 °C, preferencialmente 170 °C, e mantendo entre 5 e 50 rotações por minuto, preferencialmente 30 rotações por minuto.

Exemplo 3 – Preparação de perfis moldados via termomoldagem.

Os materiais desenvolvidos conforme explicitado no exemplo 2 foram termomoldados em uma prensa de placas aquecidas a temperaturas entre 140 e 170°C sob pressões de 5 a 10 MPa, formando perfis retangulares termomoldados.

Exemplo 4 – Análise dos componentes poliméricos dos nanocompósitos.

As amostras produzidas conforme o exemplo 3 foram estudadas através da técnica MEV (microscopia eletrônica de varredura) foi possível verificar a modificação da morfologia com a inserção do PHB nos nanocompósitos (Figura 4). Os filmes foram introduzidos no nitrogênio líquido até atingir o equilíbrio térmico e posteriormente fraturados. As amostras foram recobertas com ouro via *sputtering*. Foram feitas imagens num Microscópio Eletrônico de Varredura, da marca Shimadzu modelo SS550. Foi usada a tensão de aceleração de 15 kV e ampliações até 5000 vezes.

Exemplo 5 – Análise das propriedades térmicas.

As técnicas de termogravimetria e análise térmica diferencial permitiram determinar as temperaturas de fusão e decomposição dos diferentes sistemas produzidos.

Comparando-se os resultados obtidos por termogravimetria para os nanocompósitos se observa que o TNT é capaz de facilitar a degradação termo-oxidativa do PP e que nos nanocompósitos são observados dois perfis de perda de massa, referente aos segmentos de PP e de PHB da matriz.

Exemplo 6 – Análise das propriedades mecânicas.

A investigação das propriedades mecânicas, principalmente tensão na ruptura e deformação, foi conduzida por ensaios de tração uniaxial usando uma máquina de teste EMIC DL 3000 e os corpos de provas foram confeccionados de acordo com a ABNT NBR7462:1992 (ESCOPO DA ACREDITAÇÃO – ABNT NBR ISO/IEC 17025:2010). No PP/PHB(70/30)mod TNT(0,1%) a pequena quantidade de TNT age como um plastificante, diminuindo o módulo de elasticidade (0,9 GPa) e aumentando a deformação na ruptura (10%). Entretanto, o aumento de TNT até 1% em massa, comparando ao PP/PHB(70/30)mod TNT(0,1%), a carga atua diminuindo a deformação (8%) e aumentando o módulo de elasticidade (1,1 GPa). Levando à formação de nanocompósitos com módulo de elasticidade entre 0,8 e 1,0 GPa.

Exemplo 7 – Avaliação da biodegradação dos nanocompósitos.

Os ensaios de biodegradação foram realizados em solo recém-coletado, a 15 cm da superfície para minimizar a presença de raízes, sendo mantido o tamanho de particulado solo em 200 mesh (0,075 μm) e com umidade mantida a 60% da capacidade máxima de retenção de água para o solo coletado¹. Foram usados 15 g de solo e cerca de 15 mg de cada amostra de material analisado em triplicata até 130 dias. Os frascos foram colocados em estufa a 37 °C, sendo feito o controle de umidade e de oxigenação a cada 3 dias. Os ensaios apontam que a presença do TNT no compósito é capaz de reduzir a capacidade de biodegradação do PHB em solo, podendo assim, dependendo da quantidade de TNT, controlar a capacidade degradativa do PHB. Esse mecanismo de controle é uma ferramenta que pode ser usada para desenvolver sistemas para liberação controlada.

¹ O solo foi coletado nos arredores da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, em Belo Horizonte.

REIVINDICAÇÕES

1. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**, caracterizado pela composição de compósitos contendo
5 polipropileno (PP), polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-*g*-Am), poli(3-hidroxiobutirato) (PHB) e estruturas nanoestruturadas produzidas a partir de TiO₂ (TNT) caracterizado pela preparação das misturas por diferentes formas: usando métodos que envolvam alto cisalhamento, como a extrusão, ou mesmo utilizando um misturador interno de baixo cisalhamento.
- 10 O produto formado é uma resina com propriedades de termoplástico que pode então ser cominuído e então usado como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção.
2. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO
15 PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo compósito possuir composição, em massa de PHB, compreendida entre 0,1 e 50%, preferencialmente entre 5 e 30% em relação ao PP; composição em massa de PP-*g*-Am entre 0,1 e 10%, preferencialmente entre 1 e 5% e composição, em massa de TNT, compreendida entre 0,0001 e 10%,
20 preferencialmente entre 0,1 e 1%.
3. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO
25 PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pela produção de resinas termoplásticas constituídas de PP, PP-*g*-Am, PHB e TNT, obtidas por métodos que envolvam cisalhamento, como extrusão (não limitante) sob temperaturas entre 140 e 200°C.
4. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO
30 PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela conformação de peças por processamento termomecânico, como

termomoldagem (não limitante), com temperaturas compreendidas entre 100 e 200°C, preferencialmente 160°C; e pressão compreendida entre 4 e 60 MPa.

5. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 1 e 2 por adicionar ao nanocompósito pelo menos um aditivo, para a produção de peças e dispositivos de conforme as reivindicações de 1 a 5.

6. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 5 caracterizados como aditivo: nutrientes para nutrição vegetal; fármacos; corantes, agentes de reforço e estabilizantes (não limitante).

7. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado como aditivo todo composto adicionado à matriz polimérica, em quantidades que alcançam até 50% em massa em relação a massa da matriz polimérica.

8. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 6 e 7 caracterizado por **ser usado** como plástico de engenharia ou plástico para a indústria agrícola, de alimentos, de tecidos, farmacêutica e biomédica; preferencialmente na liberação de fármacos.

9. **“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por **apresentar uma** matriz parcialmente biodegradável e não tóxica, com a incorporação de aditivos que contenham macro e micronutrientes usados para nutrição vegetal, em quantidades que alcançam até 50% em massa em relação a massa da matriz polimérica, para a liberação controlada em solo, visando

aplicações agrícolas.

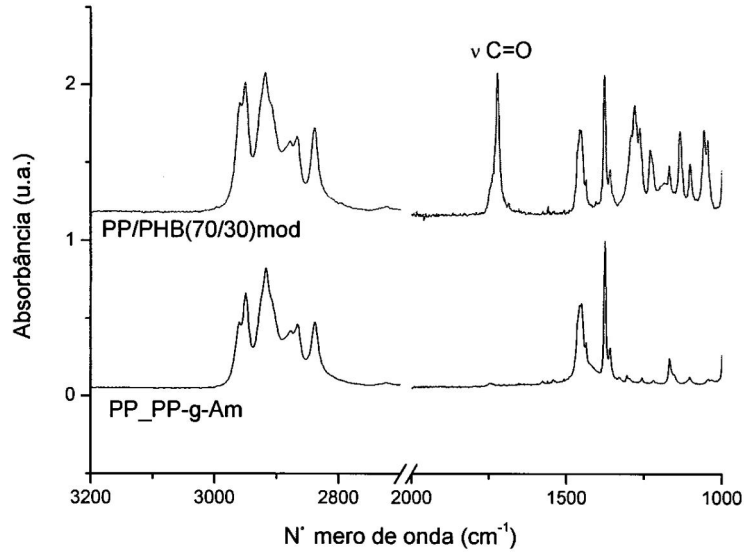


Figura 1

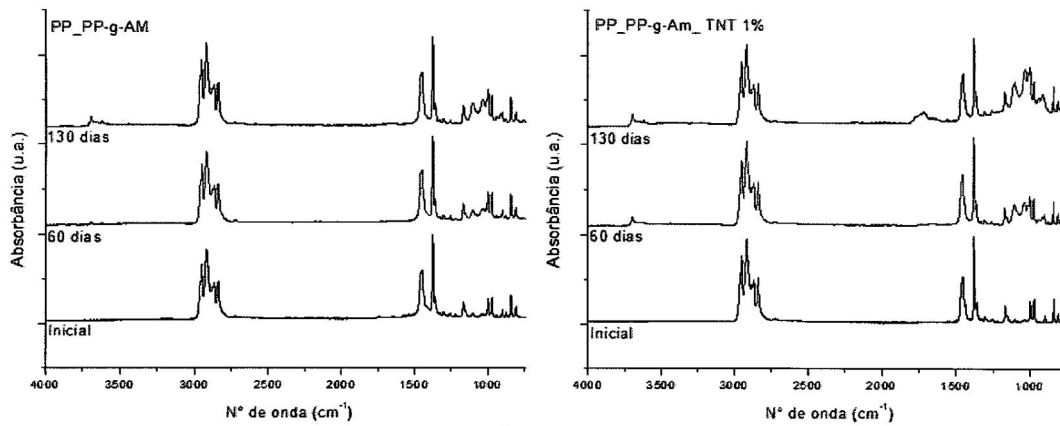


Figura 2

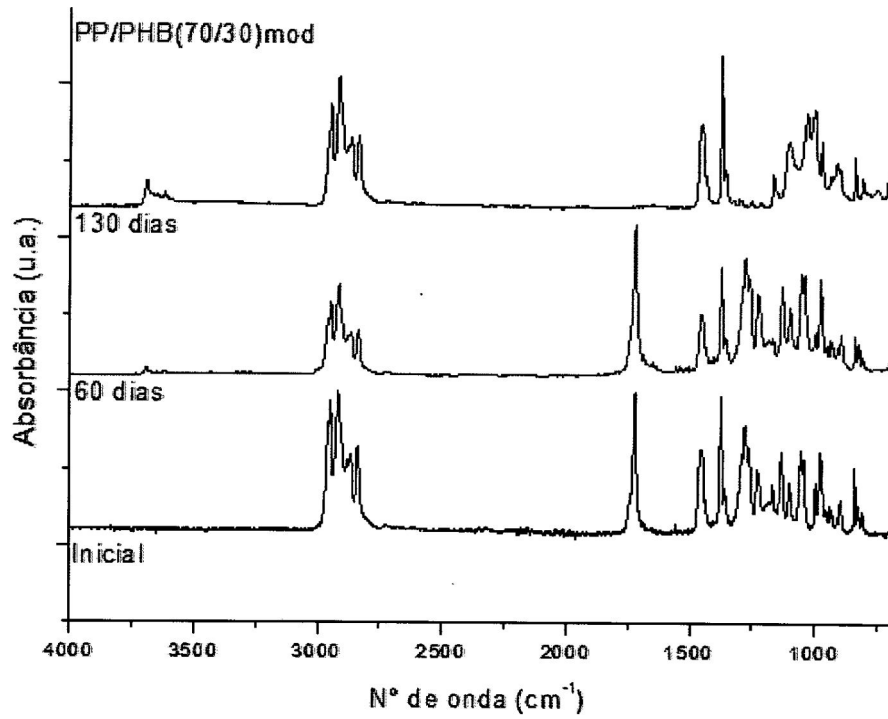


Figura 3

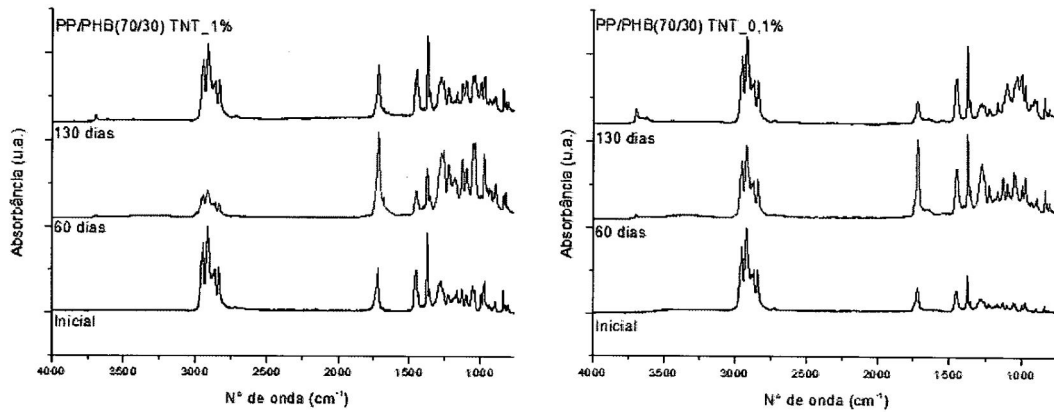


Figura 4

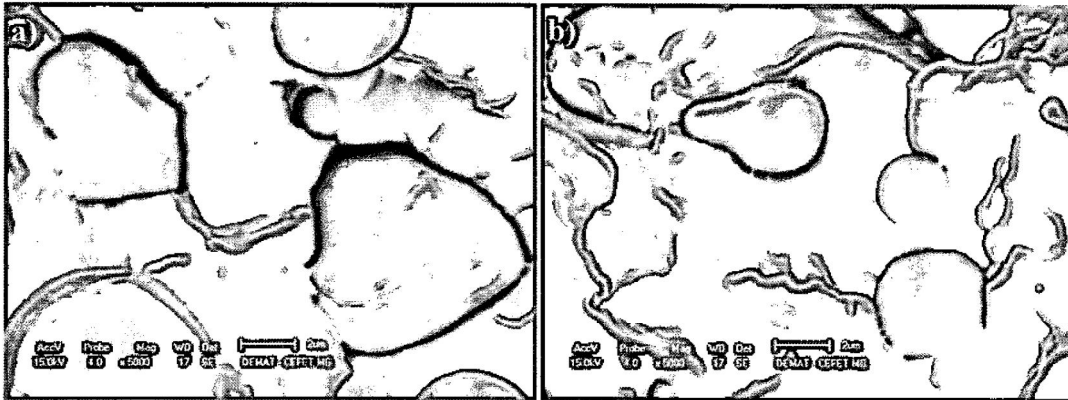


Figura 5

RESUMO**“NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLIPROPILENO, POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) E TITANATOS NANOESTRUTURADOS, PROCESSO PRODUTO E USO”**

5 A presente invenção descreve a formulação de um novo produto e seus usos, caracterizado como nanocompósitos contendo polipropileno (PP), polipropileno grafitizado com anidrido maléico (PP-*g*-Am), poli(3-hidroxiobutirato) (PHB) e estruturas nanoestruturadas produzidas a partir de TiO₂ (TNT) que podem ser produzidos por processamento mecânico. O produto
10 formado é uma resina com propriedades de termoplástico que pode então ser cominuído e então usado como base para a fabricação de peças termomoldadas ou por injeção. Os nanocompósitos apresentam a capacidade de desacelerar a biodegradação do PHB em solo e manter propriedades mecânicas ainda semelhantes à matriz polimérica. Como a resina é composta
15 por materiais não tóxicos tem possibilidade de aplicação em sistemas inteligentes para liberação de moléculas de baixa massa molecular. O material pode ser usado na indústria de embalagens e descartáveis, entre outras. A adição de cargas e/ou aditivos à matriz polimérica amplia sua utilização em aplicações na indústria agrícola (para a liberação controlada de nutrientes em
20 solo), também na indústria de alimentos, farmacêutica e biomédica, não limitante.