

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese *in situ* de TiO₂ nanoestruturado em solução de
PP para produção de filmes fotodegradáveis e
antibacterianos**

TESE DE DOUTORADO

Natasha Vieira Sievers

Porto Alegre, RS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Síntese *in situ* de TiO₂ nanoestruturado em solução de
PP para produção de filmes fotodegradáveis e
antibacterianos**

Natasha Vieira Sievers

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador:

Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientadora:

Liliane Damaris Pollo

Porto Alegre, RS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado *Síntese in situ de TiO₂ nanoestruturado em solução de PP para produção de filmes fotodegradáveis e antibacterianos* elaborada por Natasha Vieira Sievers, como requisito para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^o. Dr. William Leonardo da Silva

Prof^a. Dr. Carlos Pérez Bergman

Prof^a. Dr^a. Poliana Deyse Gurak

Resumo

Este estudo relatou uma comparação fundamental de dois métodos de síntese de TiO₂ nanoestruturado nas propriedades antibacterianas e fotodegradáveis de filmes de PP/ TiO₂. O TiO₂ nanoestruturado foi obtido pelo 1) método tradicional sol-gel e pela 2) síntese *in situ* em uma solução de PP/xileno. Os filmes foram produzidos por *casting*.

O TiO₂ obtido *in situ* apresentou estrutura nanométrica (7,7 nm de diâmetro), elevada área superficial (159,8 m².g⁻¹) e elevada cristalinidade (mesmo sem tratamento térmico), apresentando uma mistura de fases anatase e rutilo. Essas fases, juntas, exercem um efeito sinérgico que é benéfico nas propriedades antibacterianas e fotocatalisadoras das partículas de TiO₂. Essas características foram fundamentais para a ação antibacteriana, com redução quase total da população de bactérias tanto Gram-positivas quanto Gram-negativas. Também foi observada degradação de 20 % do PP sob UV com a adição das partículas obtidas *in situ*. O método *in situ* mostrou ser a maneira mais simples de obter filmes de PP/ TiO₂ em uma única etapa com ação antibacteriana e fotodegradável para possível uso em embalagens ativas.

Os estudos comparativos com Titânia obtida pelo método sol-gel mostraram que a área superficial e a cristalinidade foram fatores determinantes para a atividade fotocatalítica. Partículas de elevada cristalinidade, obtidas com tratamento de 500 °C, promoveram efeito de nucleação no filme de PP, aumentando sua cristalinidade, o que dificultou sua fotodegradação. Por outro lado, as partículas tratadas a 400 °C e obtidas tanto com etanol quanto com butanol apresentaram maior atividade fotocatalítica.

Também foi observado que o efeito combinado de tamanho de partícula, área superficial e cristalinidade aumenta a eficiência antibacteriana do TiO₂. As partículas de Titânia com maior área superficial e baixa cristalinidade mostraram eficiência antibacteriana limitada apenas contra bactérias Gram-positivas, que são do tipo menos resistente. Por outro lado, partículas de TiO₂ com alta cristalinidade mostraram eficácia contra as bactérias Gram-negativas. Partículas com melhor equilíbrio das propriedades, ou seja, com elevada área superficial (de no mínimo 78 m².g⁻¹), pequeno tamanho de cristalito (no máximo 7,7 nm) e elevada cristalinidade conseguiram um efeito bactericida contra ambos os tipos de bactérias.

Palavras-chave: TiO₂, embalagem ativa, método sol-gel, PP/TiO₂, síntese *in situ*, embalagem antibacteriana, ação bactericida

Abstract

This study reported a fundamental comparison of two synthesis methods to obtain nanostructured TiO₂ in the antibacterial and photodegradable properties of PP/TiO₂ films. The nanostructured TiO₂ was obtained by 1) the traditional sol-gel method and by 2) in situ synthesis in a PP/xylene solution. The films were produced by casting.

The TiO₂ obtained by in situ synthesis showed a nanometric structure (7.7 nm), high surface area (159.8 m².g⁻¹) and high crystallinity (even without thermal treatment), presenting a mixture of anatase and rutile phases. These phases together have a synergistic effect that is beneficial in the antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ particles. These characteristics were fundamental to the antibacterial action, with almost total reduction of the population of both Gram-positive and Gram-negative bacteria. Also, degradation of 20 % of the PP was observed under UV with the addition of the particles obtained by in situ route. The in situ method proved to be the simplest way to obtain PP/TiO₂ films in a single step with antibacterial and photodegradable action for possible use in active packaging.

Comparative studies with Titania obtained by the sol-gel method showed that the surface area and the crystallinity were determinant factors for photocatalytic activity. Particles of high crystallinity, treated at 500 °C, promoted a nucleation effect on the PP film, increasing its crystallinity, which decreasing its photodegradation. On the other hand, particles treated at 400 °C and obtained with ethanol and butanol showed higher photocatalytic activity.

It was also observed that the combined effect of particle size, surface area and crystallinity increase the antibacterial efficiency of TiO₂. Titania particles with higher surface area and low crystallinity showed limited antibacterial efficiency only against Gram-positive bacteria, which are of the least resistant type. On the other hand, TiO₂ particles with high crystallinity showed efficacy against Gram-negative bacteria. Particles with a satisfactory distribution of properties, that is, with a high surface area (at least 78 m².g⁻¹), small crystallite size (at most 7.7 nm) and high crystallinity achieved a bactericidal effect against both types of bacteria.

Keywords: TiO₂, active packaging, sol-gel method, PP/TiO₂, in situ synthesis, antibacterial packaging, bactericidal action

SUMÁRIO

RESUMO	4
AGRADECIMENTOS.....	14
CAPÍTULO 1.....	15
INTRODUÇÃO.....	15
CAPÍTULO 2.....	18
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 <i>Dióxido de titânio (TiO₂)</i>	18
2.1.1 Métodos de obtenção	19
2.1.2 Características semicondutoras do TiO ₂ e aplicações decorrentes.....	23
2.2 <i>Embalagens plásticas ativas antimicrobianas</i>	25
2.2.1 Características gerais	25
2.2.2 Principais tipos de aditivos utilizados.....	29
2.2.3 Ação do TiO ₂ como agente antibacteriano	30
2.3 <i>Filmes de PP/TiO₂</i>	32
2.3.1 Métodos de preparação de compósitos e nanocompósitos.....	33
2.3.2 Preparação de filmes de PP/TiO ₂	35
2.3.3 Incorporação de TiO ₂ em matrizes de polipropileno	37
2.4 <i>Considerações finais</i>	39
CAPÍTULO 3.....	41
OBJETIVOS	41
<i>Objetivo Geral</i>	41
<i>Objetivos Específicos</i>	41
CAPÍTULO 4.....	42
MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 <i>Materiais</i>	42
4.2 <i>Síntese das cargas de TiO₂ pelo método sol-gel</i>	43
4.3 <i>Preparação dos filmes de polipropileno</i>	43
4.4 <i>Produção dos filmes de PP com as cargas de TiO₂ previamente sintetizadas</i>	45
4.5 <i>Produção dos filmes de PP/TiO₂ pelo método in situ</i>	45
4.6 <i>Nomenclatura das amostras</i>	45
4.7 <i>Caracterizações</i>	46
CAPÍTULO 5.....	49
RESULTADOS E DISCUSSÃO	49

5.1 <i>Análise das partículas de TiO₂</i>	49
5.1.1 Morfologia.....	49
5.1.2 Composição.....	51
5.1.3 Estabilidade térmica.....	53
5.1.4 Hidrofobicidade.....	55
5.1.5 Band Gap.....	56
5.1.6 Área superficial / Cristalinidade.....	57
5.2 <i>Análise dos filmes de PP e de PP/TiO₂</i>	60
5.2.1 Morfologia.....	60
5.2.2 Hidrofobicidade.....	61
5.2.3 Cristalinidade.....	63
5.2.4 Atividade antibacteriana.....	64
5.2.5 Fotodegradação.....	68
CONCLUSÕES.....	76
ARTIGO PUBLICADO.....	78
TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
APÊNDICE.....	84
APÊNDICE A.....	84
APÊNDICE B.....	86
APÊNDICE C.....	88
ANEXO 1.....	90
ANEXO 2.....	91

Apresentação

O presente trabalho refere-se à Tese de Doutorado desenvolvida por Natasha Vieira Sievers, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGQ/UFRGS), sob a orientação do Prof. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo e da profª Liliane Damaris Pollo.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Reação de hidrólise do precursor de dióxido de titânio (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).	20
Figura 2.2. Reação de condensação do alcóxido precursor de TiO ₂ (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).	20
Figura 2.3. Reação de poli condensação do precursor de dióxido de titânio. (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).	21
Figura 2.4. Esquema da fotoativação de um semicondutor (Fonte: WARDLE, 2009).	23
Figura 2.5. Estrutura da parede de bactérias Gram-positivas. (Adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2014).	28
Figura 2.6. Estrutura da parede de bactérias Gram-negativas. (Adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2014).	28
Figura 2.7. Estratégias de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas <i>in situ</i> e III) polimerização da matriz polimérica <i>in situ</i> . (ESTEVEZ <i>et al.</i> , 2004).	34
Figura 2.8. Método de obtenção dos nanocompósitos por extrusão utilizando a técnica sol-gel <i>in situ</i> (SILVA, 2015).	37
Figura 4.1. Metodologia utilizada na síntese das cargas de dióxido de titânio.	43
Figura 4.2. (a)Esquema do aparato experimental utilizado para a preparação da solução de polipropileno em xileno e (b) filmes de PP/TiO ₂ preparados pela técnica casting....	44
Figura 4.3. Imagem da câmara de fotodegradação com os filmes de PP/TiO ₂ : (a) antes de ligar a lâmpada UV e (b) com a lâmpada de UV ligada.	48
Figura 5.1. Imagens das partículas de TiO ₂ sintetizadas pelo método sol-gel (a-f) e <i>in situ</i> (g): (a) B400, (b) B500, (c) P400, (d) P500, (e) E400, (f) E500 e (g) I.	51
Figura 5.2. Espectro de energia dispersiva das amostras de TiO ₂ sintetizadas pelo método sol-gel (a-f) ou pelo método <i>in situ</i> (g): (a) B400, (b) P400, (c) E400, (d) B500, (e) P500, (f) E500 e(g) I.	52
Figura 5.3. Curvas termogravimétrica (verde)e térmica diferencial azul) do material precursor de TiO ₂ obtido por sol-gel com (B) butanol, (P) propanol ou (E) etanol como solvente.	54
Figura 5.4. Ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do TiO ₂ obtido a partir de diferentes rotas de síntese pelo método sol-gel.	55

Figura 5.5. Espectro de Refletância Difusa das amostras de TiO ₂ sintetizadas.	56
Figura 5.6. Difratoograma das amostras de TiO ₂ obtidas pelo método sol-gel.....	58
Figura 5.7. Micrografias dos filmes de PP/TiO ₂ obtidos por <i>casting</i> : (a) PPB400, (b) PPP400, (c) PPE400, (d) PPB500, (e) PPP500, (f) PPE500 and (g) PPI.	61
Figura 5.8. Difratoograma dos filmes de PP e de PP/TiO ₂ produzidos por <i>casting</i>	64
Figura 5.9. Percentual remanescente de bactérias nas amostras de controle dos filmes de PP e de PP/TiO ₂ : (a) <i>Staphylococcus aureus</i> ; (b) <i>Salmonella typhimurium</i> ; (c) <i>Listeria monocytogenes</i> and (d) <i>Escherichia coli</i>	66
Figura 5.10. Imagem de filmes de PP/TiO ₂ (a) antes da fotodegradação e (b) e (c) após sete semanas de exposição ao UV.	69
Figura 5.11. Perda de massa dos filmes de PP e de PP/TiO ₂ durante exposição à radiação UV por sete semanas.	70
.....	73
Figura 5.13. Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP e de PP/TiO ₂ após fotodegradação sob ultravioleta (UV).	74

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Alguns dos métodos de síntese da Titânia e principais trabalhos encontrados na literatura.	19
Tabela 2.2. Principais agentes antimicrobianos utilizados na confecção de embalagens ativas (Adaptado de BRODY, STRUPINSKY e KLINE, 2001; HAN, 2005).....	29
Tabela 2.3. Pesquisas sobre a incorporação de TiO ₂ em matrizes de polipropileno.	38
Tabela 4.1. Lista dos materiais e reagentes utilizados.....	42
Tabela 4.2. Nomenclatura dos filmes de PP (H503) conforme a carga de TiO ₂ adicionada.	46
Tabela 5.1. Composições elementares médias (em %) das amostras de TiO ₂	52
Tabela 5.2. Comprimento de onda (λ_g) e energia de <i>band gap</i> (E_g) das amostras de Titânia.....	57
Tabela 5.3. Propriedades das amostras de Titânia sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método <i>in situ</i>	59
Tabela 5.4. Ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície do filme.	62

Lista de Abreviaturas e Siglas

BET – Método de Braunauer, Emmet e Teller

DTA – Análise Térmica Diferencial

DRX – Difração de Raios X

E. coli – *Escherichia coli*

ERD - espectroscopia de refletância difusa

ERO - espécies reativas de oxigênio

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

PP – Polipropileno

S. aureus - *Staphylococcus aureus*

Ti(OBu)₄ – Butóxido de titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio; Titânia

TGA – Análise Termogravimétrica

u.a – Unidades arbitrárias

UFC – Unidades formadoras de colônias

UV – Ultravioleta

ZnO – Óxido de zinco

Lista de Símbolos

α – Fase cristalina monoclínica do polipropileno

β - Fase cristalina hexagonal do polipropileno

β' - é o valor da largura a meia altura do pico de difração

γ - Fase cristalina triciclínica do polipropileno

S_m - Fase cristalina esmética do polipropileno

Θ – Ângulo de contato

Θ' – Ângulo de Bragg do pico difratado

$\cdot\text{OH}$ – Radical hidroxila

$\cdot\text{OR}$ – Radical alcóxi

ΔH_c – Entalpia de cristalização

ΔH_f – Entalpia de fusão do polipropileno 100 % cristalino

ΔH_m – Entalpia de fusão

E_g – Energia de band gap

λ_g – Comprimento de onda característico

h – Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}^{-1}$

c – velocidade da luz = $2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$

D_{hkl} - Diâmetro médio dos cristalitos

$I_{(hkl)}$ – Intensidade relativa do pico difratado

K - Constante da forma dos cristais (considerada 0,89 neste trabalho)

T_c – Temperatura de cristalização

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão

X_c – Percentual de cristalinidade

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização deste trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro, sem o qual esta pesquisa não poderia ser realizada.

Aos meus orientadores, prof^o Nilo Sérgio Medeiros Cardozo e prof^a Liliane Damaris Pollo, pelos ensinamentos auxílio durante a realização deste trabalho.

À professora Gertrudes Corção pelo auxílio com as análises de cultura líquida. Ao professor Daniel Weibel e aos seus alunos do LAMAS pelo auxílio com as análises de ângulo de contato realizadas nos laboratórios de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS). Às técnicas Bruna Santos e Caroline Soares pela agilidade e empenho nas análises realizadas. À professora Isabel Tessaro pelo empréstimo de materiais e auxílio na etapa inicial da minha pesquisa, bem como aos demais colegas do LASEM.

Aos meus colegas e amigos do LATEP/LAFCA, bem como do PPGEQ em geral: Muito obrigada pela amizade, pelas conversas sobre todos os assuntos possíveis, pelos cafés/happy hours durante esse tempo que convivemos.

Aos meus pais, familiares e amigos, por todo amor, carinho e paciência que tiveram comigo.

Muito obrigada!

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O conceito de embalagens ativas tem recebido cada vez mais atenção no ramo de tecnologia de embalagens. A principal característica destas embalagens é que, além de proteger e preservar alimentos durante o armazenamento, proporcionam interação entre a embalagem e o produto. As embalagens ativas podem desempenhar funções de absorção e/ou emissão de gases, permeabilidade a gases ou vapor de água, bem como propriedades antimicrobianas, fotodegradáveis e biodegradáveis (PAUL E ROBESON, 2008; HAN, 2005; GONTARD, 1997). Dessa forma, a qualidade e a segurança dos alimentos são preservadas, aumentando sua vida útil.

Dentre as embalagens ativas, a embalagem antimicrobiana é um tipo promissor que atua reduzindo, inibindo ou retardando o crescimento de microrganismos (bactérias e fungos). Isso se dá por incorporação de agentes antimicrobianos ao material utilizado como matriz da embalagem (XING *et al.*, 2012; GEMILI *et al.*, 2009; CHAWENGKIJWANICH e HAYATA, 2008; CHENG *et al.*, 2006). No caso de embalagens antibacterianas, a atividade efetiva do agente incorporado está fortemente ligada à capacidade de atravessar a barreira formada pelos constituintes da parede celular e, assim, provocar a sua inativação. Assim, os agentes antibacterianos utilizados devem ter ação específica sobre o(s) tipo(s) de bactéria(s) que pode(m) se desenvolver no alimento.

Por outro lado, é importante mencionar que a maioria dos polímeros utilizados na indústria de alimentos (tais como polipropileno, polietileno e poliestireno) não são biodegradáveis e podem ficar na natureza por anos, gerando contaminação e desequilíbrio dos ecossistemas (KUMAR e MAITI, 2016; MATTSON e HANSSON, 2015; KHIN *et al.*, 2012; TOKIWA *et al.*, 2009). A maior parte do tratamento de resíduos de plásticos ainda é realizada por incineração, processo que libera dioxinas cancerígenas na atmosfera. A reciclagem é uma maneira de minimizar estes efeitos, porém ainda está limitada a um percentual baixo do total de material plástico contido nos resíduos sólidos urbanos. Isso

se deve a fatores que incluem: consciência da população em relação ao descarte adequado dos diferentes tipos de materiais, logística de coleta e dificuldade de separação. Esses fatores têm impacto negativo no custo de produção e no valor agregado do material reciclado, resultando na não viabilidade do processo de reciclagem. Outro aspecto importante com relação às embalagens para alimentos é que elas constituem uma parcela muito grande do total de resíduos plásticos gerados pela população. Nesse contexto, embalagens fotodegradáveis são uma alternativa para a diminuição do impacto ambiental devido aos resíduos plásticos.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material semiconductor conhecido por ser um excelente agente antibacteriano, que atua catalisando reações de oxirredução, fotoativadas, as quais geram espécies reativas de oxigênio (EROs) (JALVO *et al.*, 2017). Estas reações ocorrem quando o TiO_2 é fotoativado por ultravioleta (UV) ou por luz visível. A fotoativação ocorre apenas quando há absorção de fótons de uma fonte de energia superior à energia de band gap do material, o que resulta na excitação de um elétron (e^-) da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna de carga positiva (h^+). Os pares elétron-lacuna participam de reações que geram as EROs HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e HO_2^\bullet (XING *et al.*, 2012; CIOFFI, 2012; ROY *et al.*, 2010). As EROs são capazes de atravessar a membrana da célula bacteriana e promover desordem no citoplasma, promovendo a morte celular da bactéria (XING *et al.*, 2012; CIOFFI, 2012; ROY *et al.*, 2010). Assim, a incorporação de TiO_2 na matriz polimérica constitui uma maneira de favorecer sua fotodegradação.

A eficiência da geração de EROs com a menor taxa possível de recombinação dos pares e^-/h^+ está relacionada às características do TiO_2 , tais como tamanho do cristalito, morfologia, proporções das diferentes fases cristalinas, área superficial e porosidade (JALVO *et al.*, 2017; FU *et al.*, 2005; WANG e YING, 1999). Sendo assim, a rota de síntese exerce um papel crucial na formação da microestrutura do TiO_2 (STALLINGS e LAMB, 2003; MOGYOROSI, *et al.*, 2003; HAMID *et al.*, 2003; PARK *et al.*, 2003; PEIRO *et al.*, 2001). O que também é verdade com relação ao processo utilizado para a incorporação do TiO_2 à matriz polimérica, que também pode afetar diretamente a morfologia final das partículas e sua distribuição na matriz.

Neste trabalho, um novo método é desenvolvido para produzir nanopartículas de TiO_2 diretamente na solução do polímero para a formação de filmes de PP/ TiO_2 por *casting*. Esta tecnologia é inovadora, visto que permite a obtenção de partículas de TiO_2 com alta cristalinidade sem a necessidade de tratamento térmico adicional para induzir a

crystalização, bem como dispensa o passo de mistura das partículas previamente sintetizadas com o polímero. Filmes de PP/TiO₂ preparados pelo método *in situ* e pela técnica mais convencional baseada na síntese preliminar das partículas de TiO₂ pelo método sol-gel foram comparados em termos de atividade antibacteriana e na fotodegradação. Os efeitos dimensionais, morfológicos e estruturais do TiO₂ puro e na forma de filmes nanocompósitos de PP foram correlacionados com a atividade fotocatalítica na degradação do PP e com a atividade antibacteriana tanto com bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*) quanto bactérias Gram-negativas (*Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*).

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura sobre TiO₂ nanoestruturado, filmes poliméricos de PP/TiO₂ e embalagens ativas (antibacterianas e fotodegradáveis). Serão apresentados também alguns conceitos e principais trabalhos que discutem sobre as propriedades fotocatalíticas e antibacterianas do TiO₂ nanoestruturado, sua incorporação em polímeros, técnicas de síntese e relações propriedade-estrutura.

2.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio, ou Titânia como também é conhecido, é um dos compostos mais abundantes da crosta terrestre, podendo ser encontrado em três fases cristalinas distintas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquito (ortorrômbica). Anatase e broquito são fases metaestáveis que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável). Não há uma temperatura definida para a transição de anatase para rutilo devido à ausência de um equilíbrio de fase, apenas sabe-se que é uma faixa de temperatura compreendida entre 350 e 1175 °C. Em geral, a transformação de fase anatase-rutilo é influenciada pelo método de preparação da amostra, presença de impurezas ou aditivos e pela atmosfera presente durante a transformação (TSAI e TENG, 2004; SAWUNYAMA *et al.*, 1998). A fase cristalina do TiO₂ impacta diretamente nas suas propriedades. Por exemplo, sabe-se que as fases anatase e rutilo são mais fotoativas que a fase broquito, sendo, portanto, mais estudadas na área de fotodegradação (OU e LO, 2007).

Outra vantagem da Titânia é a sua atividade antimicrobiana, a qual ocorre por meio de reações de oxirredução, com geração de espécies reativas de oxigênio (ERO). A fase cristalina anatase tem sido considerada a mais eficiente forma de TiO₂ para produzir espécies reativas de oxigênio (XING *et al.*, 2012; GALDIERO *et al.*, 2012; ROY *et al.*, 2010).

A efetividade do TiO₂ como fotocatalisador ou como agente antimicrobiano depende de suas características estruturais, tais como: tamanho de partícula, área superficial, porosidade e morfologia (FU, VARY e LIN, 2005). Por outro lado, esses parâmetros dependem fortemente da técnica utilizada para síntese das partículas de TiO₂.

2.1.1 Métodos de obtenção

A literatura aponta diversos métodos para sintetizar TiO₂: sol-gel, hidrotérmico/solvotérmico, oxidação do Ti, anodização eletroquímica, deposição química de vapor, deposição física de vapor, entre outros. Os principais trabalhos encontrados na literatura sobre essas técnicas estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Alguns dos métodos de síntese da Titânia e principais trabalhos encontrados na literatura.

Método de síntese	Solventes utilizados	Precursor de TiO ₂	Fase cristalina	Referência
Solvo-térmico	Etanol, butanol e água	Butóxido de titânio	Rutilo e anatase	Zhou <i>et al.</i> , 2010
Sol-gel + calcinação	Etanol	Isopropóxido de titânio	Rutilo e anatase	Wang e Ying, 1999
Hidrotérmico e solvo-térmico	Água, etanol e etilenoglicol	TiO ₂ comercial	Anatase	Das <i>et al.</i> , 2008
Sol-gel + calcinação	Propanol	TiCl ₄	Anatase e rutilo	Saalinraj e Ajithprasad, 2017
Solvo-térmico	Água, etanol e etilenoglicol	Butóxido de titânio	Rutilo	Mu <i>et al.</i> , 2009
Sol-gel + calcinação	Etanol	Isopropóxido de titânio	Anatase	Juliet <i>et al.</i> , 2017
Solvo-térmico	Água	Butóxido de titânio	Rutilo	Liu e Aydil, 2009
Deposição química a vapor	Acetona	TiCl ₄	Rutilo	Peng e Chen, 2004
Hidrotérmico e eletrodeposição	Etanol e etilenoglicol	TiO ₂ comercial e Butóxido de titânio	Rutilo	Zhang <i>et al.</i> , 2018
Sol-gel <i>in situ</i> na extrusão de PP	Água proveniente da umidade	Butóxido de titânio	Não investigada	Bahloul <i>et al.</i> , 2011

O método de síntese que mais vem ganhando espaço é o sol-gel, pois permite a obtenção de partículas inorgânicas de dimensões nano ou micrométricas, de forma

esférica ou tubular, a partir de reações de hidrólise e condensação entre um precursor de alcóxido metálico (butóxido ou isopropóxido de titânio), água e diferentes solventes.

As etapas do processo sol-gel (WANG e YING, 1999; CAMARGO, 2006; BAHLOUL *et al.* 2011; MU *et al.*, 2012) envolvem a hidrólise do precursor alcóxido de titânio, a formação de ligações Ti-O-Ti via reações de condensação, a policonservação para formação da estrutura tridimensional amorfa e a calcinação para formação de cristais.

Inicialmente ocorre a reação de hidrólise na interface dos reagentes, com a substituição dos grupos alcóxi (-OR) do alcóxido de titânio por grupos hidroxí (-OH), formando precursores hidratados de titânio e álcool (Figura 2.1).

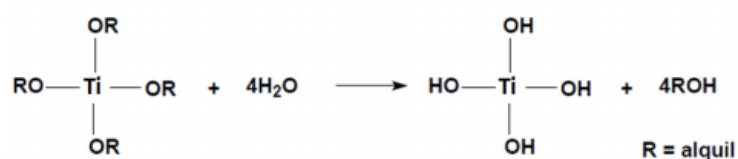


Figura 2.1. Reação de hidrólise do precursor de dióxido de titânio (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).

Nessas reações é necessário levar em conta o tamanho do grupo alcóxi, a eletronegatividade e o fator estérico, pois essas condições influenciam a velocidade da quebra da molécula precursora de titânio. As reações de condensação se iniciam antes do término da etapa da quebra do precursor e provocam a formação das ligações Ti-O-Ti, liberando principalmente água (Figura 2.2). As reações de hidrólise e de condensação formam núcleos de partículas primárias que irão se desenvolver em agregados de partículas.

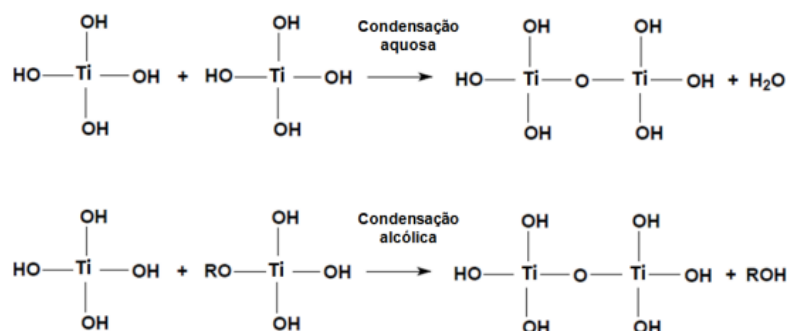


Figura 2.2. Reação de condensação do alcóxido precursor de TiO₂ (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).

Posteriormente inicia o processo de policonservação (Figura 2.3). Através dessas reações são formadas estruturas tridimensionais, com propriedades determinadas pelo

tamanho da partícula e extensão das ligações cruzadas das partículas. Essa etapa é de extrema importância para a obtenção da morfologia do material, pois se trata de um processo irreversível, que é influenciado pela relação estequiométrica dos reagentes, a temperatura, o pH, a natureza dos solventes, entre outros fatores (WANG e YIN, 1999; LIU e AYDIL, 2009; UM et al., 2012).

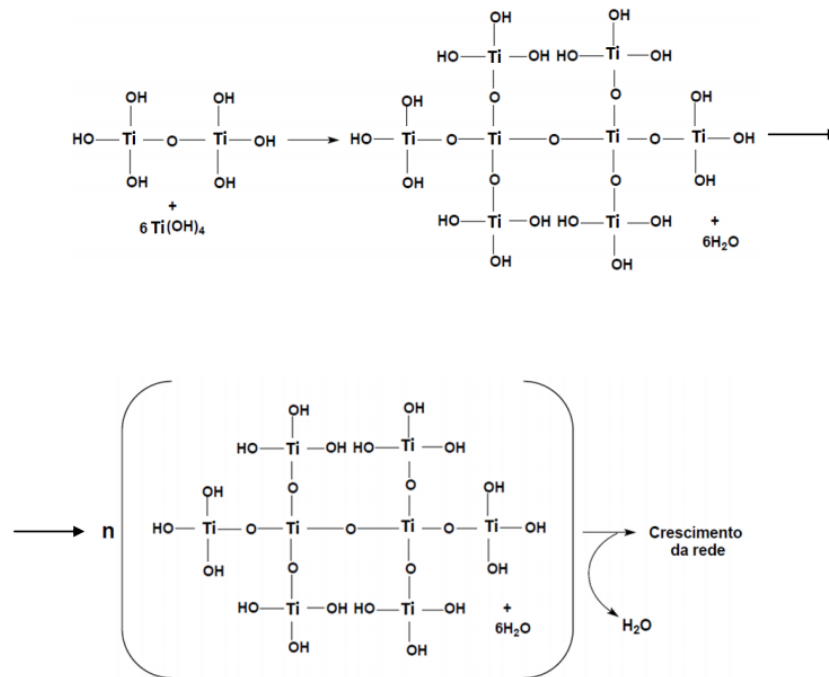


Figura 2.3. Reação de poli condensação do precursor de dióxido de titânio. (Fonte: adaptado de CAMARGO, 2005).

O processo sol-gel permite, portanto, o acompanhamento de todo o caminho desde o precursor molecular até o composto final, levando a um melhor controle de todo o processo de síntese. Logo um domínio real do processo sol-gel requer uma ênfase no que diz respeito à reatividade química para a formação dos óxidos metálicos e à morfologia das partículas (SILVA, 2013).

A limitação dessa técnica é a obtenção de um precipitado que costuma ser amorfo, necessitando tratamentos térmicos, tais como calcinação, para se tornar cristalino (WANG e YING, 1999). Os tratamentos térmicos afetam a estrutura das partículas de TiO₂, geralmente acarreta a diminuição da área superficial, o crescimento do grão e podem induzir mudança na fase cristalina (WANG *et al.*, 2002).

Sínteses a partir de butóxido e isopropóxido de titânio levam à formação de TiO₂ com morfologias semelhantes (nanobastões, nanohastes e nanoesferas) com diâmetro

médio de até 100 nm. Já sínteses a partir de tetracloreto de titânio, causam a formação de partículas esféricas com tamanho médio de 200 nm (LIU e AYDIL, 2009).

A adição de solventes com polaridades distintas na solução precursora leva à formação de compostos intermediários que atuam como um co-solvente com capacidade de influenciar a solubilidade, a reatividade e a difusão dos demais reagentes presentes na solução, contribuindo para reações mais rápidas (ou mais lentas) de formação do TiO₂ (MU *et al.*, 2012). Em função desses aspectos, o tipo de solvente tem efeito também no tamanho de partícula obtido e na estrutura cristalina final. A formação preferencial da fase cristalina anatase ocorre quando solventes mais polares são utilizados, enquanto a fase rutilo prevalece quando solventes mais apolares são adicionados (MU *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2010; LIU e AYDIL, 2009; WANG *et al.*, 2006; PENG *et al.*, 2004). Por exemplo, ocorre formação de maiores agregados de nanopartículas de TiO₂ quando a água pura é usada como solvente, provavelmente devido à rápida hidrólise do precursor de titânio (MU *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2010). A reação mais lenta de hidrólise acontece ao se utilizar solventes apolares, tais como butanol ou etanol, que também são solventes anfífilos. Esses solventes induzem a formação de partículas menores, com diâmetro médio inferior a 10 nm, (MU *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2010). Microesferas (com 2 µm de diâmetro médio) compostas de nanocristais de rutilo e de anatase (com cristalito de 10 nm) são obtidas usando ciclohexano como solvente (ZHOU *et al.*, 2010). Já a obtenção preferencial da fase rutilo ocorre em sínteses a partir do hexano (ZHOU *et al.*, 2010). Também foi verificado por LIU e AYDIL, 2009, que a polaridade do solvente tem influência na hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície da Titânia. Partículas de TiO₂ sintetizadas com etilenoglicol apresentaram superfície hidrofóbica, formando um ângulo de 180° com a gota. Já as amostras obtidas na síntese com água e etanol apresentaram superfície hidrofílica, formando ângulos de contato com a gota de 81° e 90°, respectivamente (LIU e AYDIL, 2009).

A proporção entre alcóxido precursor e solvente também é relevante para a morfologia final da Titânia. Wang e Ying (1999) investigaram a influência da razão entre água e alcóxido na cristalinidade do TiO₂. Concluíram que, para uma razão água:alcóxido < 10 é necessário tratamento hidrotérmico por períodos mais longos que um dia ou uso de temperatura superior a 80 °C a fim de se obter cristalitos de 6 a 10 nm. O uso de baixa quantidade de água (água:alcóxido < 30) faz com que o processo de nucleação seja muito lento e, mesmo com tratamento hidrotérmico de 180 °C, os poucos núcleos gerados passam pela etapa de crescimento do grão relativamente rápido,

produzindo cristais um pouco maiores, de 15-18 nm. Já para uma razão água:alcóxido > 30, o tempo do tratamento térmico não influencia o tamanho do cristalito de anatase.

A busca por parâmetros de processamento adequados para a produção de TiO₂ pelo método sol-gel, que permitam a síntese de partículas com tamanho e forma homogêneas e que possam ser bem dispersos no polímero, ainda é um grande desafio.

Com relação à síntese *in situ* de TiO₂ durante o processo de extrusão, somente se encontrou a utilização dessa técnica em dois trabalhos (Bahloul *et al.*, 2011; Silva e Oliveira, 2015). Como esses métodos foram aplicados especificamente para síntese de nanocompositos PP/TiO₂, a discussão sobre eles será apresentada na Seção 2.3.2.

2.1.2 Características semicondutoras do TiO₂ e aplicações decorrentes

Semicondutores são sólidos covalentes em cuja rede cristalina tridimensional, as zonas de Brillouin, regiões permitidas onde se pode encontrar o elétron, são chamadas de bandas e são separadas por regiões de descontinuidades, denominadas *gaps*. Os *gaps*, ou *band gaps*, são regiões energéticas proibidas ao elétron, que podem assumir uma faixa de valores entre 0 e 3 eV para semicondutores (WARDLE, 2009). Uma ilustração da estrutura de bandas do semicondutor pode ser observada na Figura 2.4.

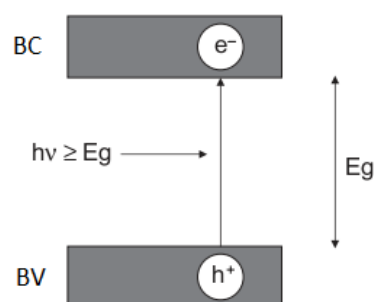


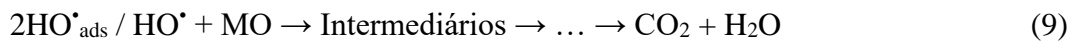
Figura 2.4. Esquema da fotoativação de um semicondutor (Fonte: WARDLE, 2009).

O fator determinante para a condutividade deste tipo de material é o tamanho do *gap*, ou seja, a distância energética entre o topo da banda de valência e o nível energético mais baixo da banda seguinte, a banda de condução (BC). Para o elétron se tornar

carregador é necessário que absorva energia ($h\nu$) suficiente para saltar a banda proibida e atingir a banda de condução. Se os fótons provenientes da radiação luminosa tiverem energia igual ou superior à energia de *band gap* do semiconductor, os elétrons da banda de valência são foto excitados e migram para a banda de condução, deixando em seu lugar lacunas de carga positiva (h^+):



Os pares fotogerados agem como sítios ativos capazes de catalisar as reações de oxirredução. Quando a lacuna é aprisionada por moléculas de água, formando radicais HO^\bullet e H^+ , e os elétrons permitem a formação de H_2O_2 , os quais se decompõem em mais radicais HO^\bullet através da reação com oxigênio do meio reacional, gerando espécies reativas de oxigênio (HO^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet), de acordo com as Equações 1-8 (HERRMAN, 2010).



A natureza semicondutora do TiO_2 é que lhe confere ação fotocatalítica. As espécies reativas de oxigênio (EROS) são responsáveis pela quebra de moléculas de moléculas orgânicos (MO), produzindo intermediários ou mineralizando completamente as essas moléculas, levando à sua degradação (JALVO *et al.*, 2017).

Assim, a eficiência fotocatalítica do TiO_2 depende, principalmente, da sua capacidade de gerar pares de elétrons-lacuna (e^-/h^+) com baixa taxa de recombinação desses pares durante as reações de oxirredução. Essas reações são induzidas por uma fonte de radiação de energia igual ou superior à energia de *band gap* do semiconductor (WARDLE, 2009).

Entre as formas cristalinas de TiO₂, as que exibem atividade fotocatalítica são as fases anatase e rutilo. A fase anatase possui um *band gap* de 3,2 eV (385 nm), enquanto a fase rutilo apresenta um *band gap* menor, de 3,0 eV (410 nm) (PAUL e CHOUDHURY, 2014). Diversos pesquisadores relatam a possibilidade de um efeito fotocatalítico sinérgico em presença das fases rutilo e anatase, pela redução da taxa de recombinação dos pares e⁻/h⁺ fotogerados (CHOCKALINGAM *et al.*, 2011; DAS, PANDA e CHAUDHURI, 2008; STALLINGS e LAMB, 2003; MOGYOROSI, *et al.*, 2003; HAMID e RAHMAN, 2003; PEIRO *et al.*, 2001).

Sobre a importância do tamanho das partículas no desempenho fotocatalítico do TiO₂, pesquisas apontam que catalisadores com partículas nanométricas apresentam transferência de elétrons entre os portadores de carga fotogerados mais eficiente do que com partículas micrométricas ou maiores (ZHANG, *et al.*, 1998). Outra vantagem do TiO₂ nanoestruturado é que ele pode se apresentar na forma mesoporosa, ou seja, com elevada área superficial, o que proporciona maior acesso aos sítios ativos (WANG e YING, 1999; YANG *et al.*, 1998).

Adicionalmente, a natureza semicondutora do TiO₂ e sua capacidade de geração dos pares elétron-lacuna também lhe propiciam ação antibacteriana, pois esses pares lhe possibilitam atuar em reações de oxirredução capazes de oxidar os componentes celulares essenciais à manutenção do metabolismo da bactéria (XING *et al.*, 2012; GALDIERO *et al.*, 2012; ROY *et al.*, 2010). Esse tópico será abordado mais detalhadamente na Seção 2.2.3.

2.2 Embalagens plásticas ativas antimicrobianas

2.2.1 Características gerais

O conceito de embalagens ativas tem como princípio a interação entre a embalagem e o produto, como forma de preservar a qualidade e a segurança do alimento. As embalagens ativas geralmente fazem uso de aditivos específicos, visando suprir carências das embalagens convencionais e, desta forma, conservar as características sensoriais do alimento e seu valor nutricional por mais tempo, aumentando sua vida de prateleira (BRAGA e PERES, 2010).

Diferentes definições de embalagens ativas são encontradas na literatura. Rooney (1992) descreve embalagem ativa como aquela que exerce algum outro papel na preservação de alimentos que não unicamente o de exercer uma barreira inerte a influências externas. Gontard (1997) define embalagem ativa como aquela que, além de proteger, interage com o produto e, em alguns casos, acrescenta mudanças a ele. Já Lagaron (2005) é mais abrangente e considera que embalagens ativas desempenham alguma função com o material embalado, interagindo com ele para melhorar sua qualidade, tempo de prateleira, segurança e utilização. Dentre as funções que essas embalagens desempenham estão: absorção e/ou emissão de gases, permeabilidade a gases ou ao vapor d'água, bem como propriedades antimicrobianas, fotodegradáveis e biodegradáveis (WOOD, 2005).

A embalagem antimicrobiana é um tipo promissor de embalagem ativa e atua reduzindo, inibindo ou retardando o crescimento de microrganismos, através de agentes antimicrobianos, os quais são incorporados no material que constitui a matriz da embalagem (QUINTAVALLA e VICINI, 2002). As substâncias antimicrobianas podem ser incorporadas à embalagem e irão agir de três formas: reduzindo a taxa de crescimento da população microbiana, aumentando a chamada fase “lag” de crescimento microbiano (na qual o número de microrganismos permanece praticamente inalterado) ou inativando o microrganismo através do contato direto filme/produto embalado (QUINTAVALLA e VICINI, 2002; HAN, 2005).

Os agentes antimicrobianos podem ser usados de diversas formas na confecção de embalagens antimicrobianas, podendo estar contidos em sachês (no interior de embalagens), incorporados diretamente à matriz polimérica, adsorvidos na superfície do polímero, imobilizados no polímero por ligações iônicas ou covalentes (QUINTAVALLA; VICINI, 2002).

Entre os tipos de embalagens antimicrobianas destaca-se o uso de filmes compósitos contendo agentes antimicrobianos, que é vantajoso pelo fato de que os aditivos podem ser liberados de maneira controlada. Dessa maneira, pode-se utilizar menores quantidades de aditivo e sua ação ocorre principalmente na superfície do produto, no qual as reações de deterioração se iniciam. O que representa uma grande vantagem com relação aos métodos convencionais de conservação, que requerem a adição dos conservantes diretamente nos alimentos (QUINTAVALLA e VICINI, 2002; MORAES *et al.*, 2007; GEMILI; YEMENICIOGLU; ALTINKAYA, 2009).

Quando incorporado efetivamente à embalagem, o agente antimicrobiano é capaz de provocar alterações no DNA, na membrana plasmática, na parede celular, na síntese proteica, na atividade enzimática ou no transporte de nutrientes do microrganismo que está em contato (LUCK e JAGER, 1997).

Para que filmes compósitos contendo agentes antimicrobianos sejam eficazes, devem atender aos seguintes requisitos (QUINTAVALLA e VICINI, 2002):

- ser efetivos contra um largo espectro de microrganismos,
- ser eficientes em baixas concentrações dos aditivos incorporados,
- não causar alterações sensoriais no produto,
- ter custo compatível,
- atender à legislação vigente.

Todavia, quando os agentes antimicrobianos são incorporados ao material de embalagem, as propriedades físicas e mecânicas dos filmes poliméricos tendem a ser prejudicadas, sendo que os efeitos variam para cada combinação aditivo-polímero (LIMJAROEN *et al.* (2003). Outro fator que deve ser considerado é a temperatura de processamento à qual o filme antimicrobiano será submetido, porquanto o agente antimicrobiano pode perder a atividade após tratamento a alta temperatura e/ou pressão (APPENDINI e HOTCHKISS, 2002).

Outra questão relevante é que compostos antimicrobianos geralmente são hidrofóbicos, com alta afinidade por qualquer componente hidrofóbico presente na formulação do filme. Sendo assim, a difusão dos antimicrobianos nas matrizes poliméricas pode ser reduzida pela presença de compostos hidrofóbicos, o que diminui a atividade antimicrobiana (REDL *et al.*, 1997).

No caso específico de embalagens com ação antibacteriana, é importante também levar em consideração o tipo de estrutura da parede celular. As bactérias podem ser diferenciadas em dois grupos quanto à estrutura da parede celular: Gram-positivas e Gram-negativas (HOGG, 2005). Nas bactérias Gram-positivas, a estrutura da parede celular é composta por uma membrana citoplasmática, a qual é revestida por uma camada de peptidoglicano, que por sua vez contém estruturas de ácido teicóico e de lipoteicóico, como mostra a Figura 2.5. Já nas bactérias Gram-negativas, a parede celular é formada por três partes (Figura 2.6): uma membrana citoplasmática de características similares a das Gram-positivas, uma fina camada de peptidoglicano e uma membrana externa ao peptidoglicano (HOGG, 2005).

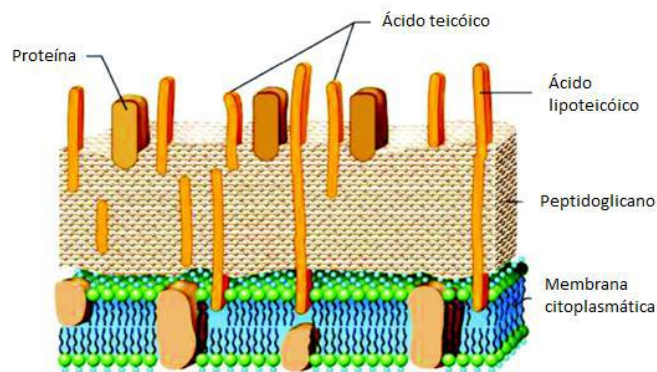


Figura 2.5. Estrutura da parede de bactérias Gram-positivas. (Adaptado de WANG *et al.*, 2014).

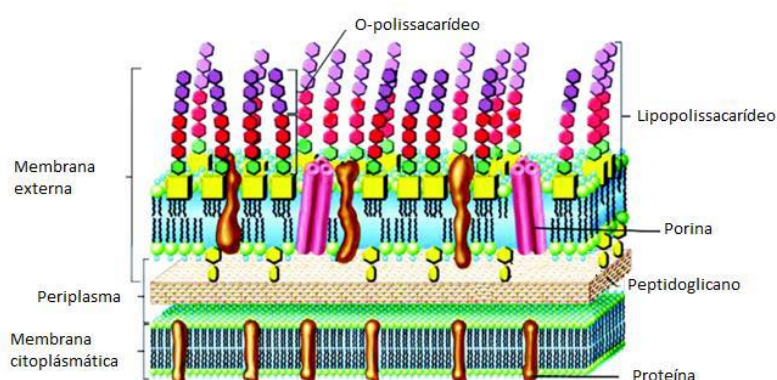


Figura 2.6. Estrutura da parede de bactérias Gram-negativas. (Adaptado de WANG *et al.*, 2014).

Sabe-se que as bactérias Gram-negativas são mais resistentes contra agentes antibacterianos devido à sua parede celular complexa, que tem uma espessura de 7 a 12 nm, sendo que as bactérias estudadas neste trabalho, *S. typhimurium* e *E. coli*, têm a membrana externa com 7,5 nm de espessura (MUSTANSAR, 2017; SWOBODA *et al.*, 2010; VOLLMER, 2009). Outros constituintes importantes dos organismos Gram-negativos são: uma fina camada de peptidoglicano, um conteúdo de lipopolissacarídeo (LPS), a outra membrana com porins e um espaço periplasmático (MUSTANSAR, 2017; WANG *et al.*, 2014; SWOBODA *et al.*, 2010; VOLLMER, 2009).

Por outro lado, as bactérias gram-positivas apresentam uma espessa camada de peptidoglicano, que mede 20 nm para *S. aureus* (SHARIF *et al.*, 2009; FOX e DULAY, 1993) e 30 nm para *L. monocytogenes* (MUSTANSAR, 2017). Além disso, a camada de ácido teicóico estabiliza a membrana celular e fornece muitos locais de acesso para ligação de outras moléculas (SWOBODA *et al.*, 2010).

2.2.2 Principais tipos de aditivos utilizados

A Tabela 2.2 mostra os principais agentes antimicrobianos utilizados na confecção de embalagens ativas.

Tabela 2.2. Principais agentes antimicrobianos utilizados na confecção de embalagens ativas (Adaptado de BRODY, STRUPINSKY e KLINE, 2001; HAN, 2005).

Classe dos agentes antimicrobianos	Compostos antimicrobianos
Ácidos Orgânicos	Ácido acético, ácido benzóico, ácido málico, ácido p-amino benzóico, ácido láctico, ácido propiônico, ácido tartárico, ácido succínico, mistura de ácidos orgânicos
Sais de ácidos	Benzoato de sódio, benzoato de potássio, sorbato de potássio, acetato de sódio
Anidrido de ácido	Anidrido benzóico, anidrido sórbico
Ácidos graxos	Ácido láurico, ácido palmitoléico
Agentes Quelantes	EDTA, citrato
Metais	Ag, Zr, Cu
Extrato de plantas	Extratos de semente de uva, óleo de orégano; timol
Enzimas	Nisina, lisozima
Óxidos metálicos	TiO ₂ , SiO ₂ , AgO, ZnO, Al ₂ O ₃

Os ácidos orgânicos e seus derivados são os agentes antimicrobianos mais empregados na indústria alimentícia. Esses compostos são capazes de inibir o crescimento tanto de bactérias quanto de fungos (FENG *et al.*, 2010). A inibição do crescimento microbiano por ácidos fracos ocorre, principalmente, pelo rompimento das membranas, inibição de reações metabólicas, estresse associado ao pH intracelular e acúmulo de ânions tóxicos (THERON e LUES, 2009). Todavia, estudos apontam os ácidos orgânicos são predominantemente biostáticos, e não biocidas (KABARA e EKLUND, 1991).

Os extratos de plantas, tais como os óleos essenciais, apresentam ação antimicrobiana devido à presença de compostos fenólicos e terpenos na sua composição. Sendo assim, o mecanismo de ação mais aceito é o de que os terpenos

e os fenóis alteram a permeabilidade das membranas celulares ou inibam o funcionamento do sistema enzimático (DAVIDSON e NAIDU, 2000).

Enzimas com atividade antimicrobiana, como a lisozima e a nisina, são produzidas como mecanismo de defesa de vários organismos vivos contra infecções por microrganismos. Essas enzimas podem degradar componentes da parede celular ou estimularem reações de oxiredução que resultam na formação de moléculas reativas contra as bactérias (FUGLSANG *et al.*, 1995). No entanto, são incapazes de inibir a multiplicação de bactérias gram-negativas, visto que são dotadas de uma membrana externa que age como barreira contra macromoléculas e solutos hidrofóbicos como é o caso das bacteriocinas (HELANDER *et al.*, 1997).

Os óxidos metálicos são eficientes agentes antibacterianos devido à sua natureza de semicondutor, o qual pode ser ativado na presença de radiação UV ou visível e, então, gerar espécies reativas de oxigênio (ERO), conforme discutido na Seção 2.1.3. O uso de óxidos metálicos apresenta diversas vantagens quando comparado ao uso de agentes antimicrobianos orgânicos, tais como: estabilidade, versatilidade e longa vida útil (RAGHUPATHI *et al.*, 2011).

Entre os óxidos, o TiO_2 apresenta uma grande vantagem como aditivo para embalagem ativa, devido à sua não toxicidade, versatilidade de obtenção (pode ser previamente sintetizado ou adquirido facilmente no mercado de reagentes) e elevada atividade fotocatalítica para produção de ERO quando na forma nanoestruturada.

2.2.3 Ação do TiO_2 como agente antibacteriano

Como descrito na Seção 2.1.2, a ação bacteriana do TiO_2 se deve à sua capacidade de geração das EROs, a qual ocorre a partir da ativação do TiO_2 por fótons provenientes da radiação ultravioleta (XING *et al.*, 2012; KUBACKA *et al.*, 2008) ou da luz visível (ZHANG *et al.*, 2018; BAHLOUL *et al.*, 2012; RINCÓN e PULGARIN, 2004), o que torna o material viável para emprego em embalagens de alimentos, por exemplo.

Todos os componentes celulares são suscetíveis à ação das ERO. Entretanto, a membrana celular é o alvo mais atingido devido à peroxidação lipídica, o que permite alterações na estrutura celular e na permeabilidade, levando à perda da seletividade iônica e, por conseguinte, liberação do conteúdo intracelular, provocando, assim,

comprometimento do metabolismo celular que culminará com a morte celular (DALRYMPLE *et al.*, 2010).

Sendo assim, a ação do TiO₂ como agente antibacteriano dependerá da eficiência do TiO₂ utilizado com relação à produção de EROs, das condições de aplicação e da natureza das bactérias consideradas. A eficiência de produção das EROs depende da estrutura, do polimorfismo e da cristalinidade da Titânia (ZHANG *et al.*, 2018; BAHLOUL *et al.*, 2012; RINCÓN e PULGARIN, 2004).

Com relação ao tamanho de partícula, quanto menor for o tamanho das partículas/estruturas de TiO₂, maior é atividade antibacteriana. No entanto, quanto menor o tamanho das partículas de TiO₂ maior a chance de formação de aglomerados, o que diminui a área interfacial de contato, diminuindo a atividade antibacteriana (ZHANG *et al.*, 2018). Zhang *et al.* (2018) também relataram uma relação entre tamanho da estrutura e atividade antibacteriana usando TiO₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico). Os autores observaram a eliminação de cerca de 50 % das células de *E. coli* usando nanoestruturas de TiO₂, com diâmetro médio de 18 nm e área superficial média de 63 m².g⁻¹. Bahloul *et al.* (2012) relataram uma diminuição na população bacteriana ao usar partículas de TiO₂ com uma área superficial mais elevada (100 m².g⁻¹) que a da amostra comercial. Além disso, observaram maior resistência de *S. aureus* do que de *E. coli*.

A presença simultânea das fases cristalinas anatase e rutilo também é um fator relevante na ação bacteriana. Neste sentido, CHOCKALINGAM *et al.* (2011) observaram que a diminuição de cepas é muito maior quando as células bacterianas entram em contato com TiO₂ contendo ambas as fases cristalinas do que quando há apenas a presença de anatase ou de rutilo puros. Isso também pode ser explicado com base na diminuição da taxa de recombinação entre os pares elétron-lacuna, que torna a produção de EROs mais eficiente (GALDIERO, *et al.*, 2012; OH *et al.*, 2005; TSAI e CHENG, 1997; FOX e DULAY, 1993). Todavia, FU *et al.* (2005) mostraram que partículas de TiO₂ (com diâmetro médio de 10 nm) contendo apenas a fase anatase apresentaram atividade antibacteriana contra *E. coli*.

No que diz respeito às condições de aplicação, o fator mais relevante é a ativação das EROs. Apesar de que, como mencionado anteriormente, a geração das EROs pode ocorrer a partir da ativação do TiO₂ por fótons provenientes da radiação ultravioleta ou da luz visível. No entanto, estudos mostram que a atividade antibacteriana de óxidos como TiO₂, ZnO, MgO, CaO, CuO e Al₂O₃ contra *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* é maior quando esses óxidos são submetidos à radiação ultravioleta (SUNADA *et al.*, 1998;

LIU e YANG, 2003; RINCON e PULGARIN, 2004). Além disso, em alguns trabalhos se observou a impossibilidade de atingir uma atividade antibacteriana significativa com TiO₂ na ausência de UV (XING *et al.*, 2012; KUBACKA *et al.*, 2008).

No tocante à natureza do microrganismo, o tipo de parede celular é o parâmetro mais importante. Como a inativação bacteriana na presença de TiO₂ por reação de oxirredução com geração de EROs é iniciada por uma decomposição parcial da membrana externa, o efeito antibacteriano das partículas de TiO₂ pode ser diferente em bactérias Gram-negativas e Gram-positivas, devido às suas diferenças em termos de espessura e constituição da parede celular.

Alguns autores (XING *et al.*, 2012; CHENG *et al.*, 2006) reportam que as partículas de Titânia costumam ter maior atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas do que contra Gram-negativas.

2.3 Filmes de PP/TiO₂

O polipropileno é uma das resinas termoplásticas mais utilizadas no mundo. Atualmente, o polipropileno é o terceiro plástico mais comercializado, atrás apenas do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do policloreto de vinila (PVC). O polipropileno apresenta faturamento superior a dezenas de bilhões de dólares. Desde meados da década dos 70 a produção mundial vem mostrando crescimento anual da ordem de 5 % a 8 % e, atualmente, a capacidade instalada é superior a 30 milhões de toneladas, de acordo com o Instituto Holandês de Polímeros (Dutch Polymer Institute – DPI).

Visto que é inerte química e biologicamente, pode ter contato com diversos produtos, desde fármacos até alimentos perecíveis ou não, sendo seu uso como matéria-prima de embalagens autorizado pelo Ministério da Saúde – Anvisa (PORTARIA Nº 177, DE 04 DE MARÇO DE 1999; RESOLUÇÃO Nº 17, DE 17 DE MARÇO DE 2008). O PP tem algumas limitações quando usado como um material de engenharia, como fragilidade à baixa temperatura, sensibilidade ao calor e à oxidação, fazendo com que se torne quebradiço (SILVA e OLIVEIRA, 2015). A incorporação de cargas na matriz de PP contribui com um aumento significativo de propriedades finais, tais como cristalinidade, temperatura de fusão, atividade antimicrobiana e resistência mecânica; bem como leva ao surgimento de novas propriedades, como fotodegradabilidade (SILVA e OLIVEIRA, 2015), principalmente quando essas cargas estão em escala nanométrica (KUMAR *et al.*, 2009; PAUL e ROBESON, 2008; RAY e OKAMOTO, 2003). Esse fato

pode ser justificado devido à elevada relação comprimento e espessura, bem como a elevada área superficial das nanopartículas (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008). As cargas comumente utilizadas no PP são talco, óxido de cálcio, óxido de magnésio, carbonato de cálcio, argila, diatomitas, entre outras, todavia o TiO₂ nanométrico vem se mostrando uma importante nanocarga na confecção de novos materiais à base de PP (ESTHAPPAN, KUTTAPPAN e JOSEPH, 2012). Neste trabalho serão discutidas a preparação e o uso de do TiO₂ em filmes de PP.

2.3.1 Métodos de preparação de compósitos e nanocompósitos

Os nanocompósitos são uma classe dos compósitos em que as partículas dispersas na matriz têm pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. As cargas em dimensões nanométricas promovem alterações mais significativas nas propriedades quando comparado aos compósitos convencionais (RAY e OKAMOTO, 2003; TEDESCO, 2007; PAUL e ROBESON, 2008; KUMAR *et al.*, 2009). Esse fato pode ser justificado devido à elevada relação comprimento e espessura, bem como a elevada área superficial das nanopartículas (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Na síntese de compósitos e nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma expedita e econômica de preparar materiais híbridos, a tendência é a preparação de compósitos com composição e microestrutura controlada.

O preparo de nanocompósitos de matriz polimérica é abordado segundo três estratégias principais, conforme Esteves *et al.* (2004): mistura simples dos componentes; preparação de nanopartículas *in situ*; e III) polimerização da matriz polimérica *in situ*. Essas estratégias são representadas esquematicamente na Figura 2.7:

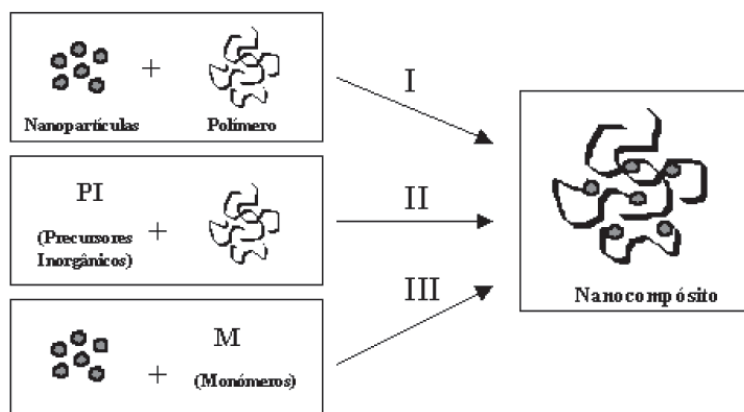


Figura 2.7. Estratégias de síntese de nanocompósitos: I) mistura simples dos componentes; II) preparação de nanopartículas *in situ* e III) polimerização da matriz polimérica *in situ*. (ESTEVEZ *et al.*, 2004).

O método da mistura simples dos componentes é o mais utilizado na preparação industrial de compósitos. Esse método é indicado, principalmente, para preparação de compósitos, nos quais as cargas apresentam estruturas lamelares ou em camadas. As pequenas lamelas de compostos inorgânicos com dimensões tipicamente nanométricas são geralmente hidrofílicas e, geralmente, necessitam ser quimicamente modificadas antes de serem dispersas na matriz polimérica a fim de se tornem compatíveis com os polímeros.

Na polimerização da matriz *in situ*, a síntese simultânea do polímero e das nanopartículas inorgânicas permite controle das propriedades físicas e químicas da matriz bem como aumentar a dispersão das cargas, gerando nanocompósitos homogêneos de fácil processamento e baixo custo de produção.

Na síntese *in situ* das nanopartículas, métodos de síntese das cargas inorgânicas são incorporados aos métodos de processamento utilizados para a produção dos artigos plásticos de interesse. Existem duas estratégias principais para preparar as nanopartículas *in situ* por reações químicas: método sol-gel e síntese na presença de materiais estruturantes (ESTEVEZ *et al.*, 2004).

2.3.2 Preparação de filmes de PP/TiO₂

No caso de nanocompósitos de PP/TiO₂, a pouca afinidade química entre as cargas de TiO₂ por sua natureza inorgânica (hidrofílica) e o polímero (predominantemente hidrofóbico) é um desafio ao preparo destes materiais (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

Na produção de filmes de PP/TiO₂, aplicam-se dois dos três métodos previamente citados, mistura simples de componentes e síntese *in situ* das nanopartículas, sendo que o primeiro é a opção mais estudada na literatura.

Misturas entre polipropileno e dióxido de titânio não necessariamente formam compósitos ou nanocompósitos, a pobre atração entre as naturezas inorgânica das partículas e orgânica do polímero, tendem a formar estruturas aglomeradas, que enfraquecem as propriedades dos materiais. Logo a produção de compósitos de PP/TiO₂ por mistura simples costuma ser bastante limitada, devido à dificuldade de dispersar e distribuir as partículas na matriz polimérica. Aydemir *et al.* (2016) verificaram a dificuldade de conseguir distribuição homogênea de cargas comerciais de TiO₂ (de 15 a 30 nm) amorfo no PP, o que prejudicou as propriedades mecânicas do polímero. A adição de nanotubos de TiO₂ (anatase, 150 m².g⁻¹, 25 nm) na matriz de PP permitiu melhor interação entre partícula-polímero do que o uso da carga comercial (amorfo), ainda sim, a mistura simples dos componentes gerou aglomerados (ZAPATA *et al.*, 2016). Altan e Yuldirim (2012) não conseguiram misturas homogêneas de partículas de TiO₂ em PP sem utilizar compatibilizante SiH₄, mesmo assim só obtiveram melhor eficiência antimicrobiana dos nanocompósitos contendo apenas 1 % de TiO₂ revestido com silano. García-Montelongo *et al.* (2014) também não conseguiram distribuição homogênea das cargas na matriz polimérica para misturas acima de 1 % de TiO₂, tanto para o óxido comercial (anatase e rutilo, 30 nm) quanto para as amostras preparadas no laboratório (anatase, ~8 nm de raio, ~119 m².g⁻¹). A partir desses trabalhos foi possível entender que a preparação dos compósitos por mistura simples de componentes não é satisfatória no quesito de distribuição homogênea das partículas, prejudicando a eficiência do material. Além disso, o uso de percentuais mássicos acima de 2 % de TiO₂ é inviável com essa técnica.

O método *in situ* apresenta como grande vantagem em relação aos métodos convencionais de obtenção de nanocompósitos a melhor dispersão e distribuição das

cargas no polímero. Visto que o método não utiliza mistura direta das partículas com o polímero em solução ou fundido, a chance de formar aglomerados ou existir regiões na matriz sem a presença das cargas é reduzida. A síntese direta das partículas na própria matriz garante maior distribuição das partículas, tornando mais eficiente a interação entre carga-polímero, além disso diminui a necessidade de etapas adicionais para melhorar o nível de distribuição/dispersão.

O primeiro trabalho a utilizar a síntese *in situ* de partículas de TiO₂ foi apresentado por Bahloul *et al.* (2010), os quais mostraram que é possível a obtenção de nanocompositos PP/TiO₂ por extrusão reativa e avaliaram a conversão em função de diferentes variáveis. O método proposto por Bahloul *et al.* (2010) consiste na formação de TiO₂ por meio de reações de hidrólise e condensação do butóxido de titânio (método sol-gel), que ocorrem simultaneamente ao processamento do polipropileno por extrusão. Numa extrusora dupla rosca (Leistritz LSM 30-34; diâmetro do parafuso (D) = 34 mm, razão comprimento/diâmetro (L/D) = 34,5), 30 % do precursor alcóxido foi adicionado juntamente de 70 % de PP granulado (Moplen HP500N, Basell Company). Posteriormente, os nanocompósitos foram imersos em um banho de água quente (80 °C) por 72 h.

Posteriormente, Silva e Oliveira (2015) utilizaram o mesmo método proposto por Bahloul *et al.*, (2010), modificando apenas as condições de processamento. Nesse trabalho, os nanocompósitos de TiO₂ foram preparados em uma extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 de dupla rosca co-rotacional com L/D de 25. O perfil de aquecimento utilizado foi de 5 zonas com diferentes temperaturas, variando entre 170, 175, 175 e 180°C com tempo de residência de 5 min. Foi utilizada uma rotação de rosca de 60 rpm, sendo os materiais produzidos e por fim granulados. O aparato experimental utilizado está demonstrado na Figura 2.8.

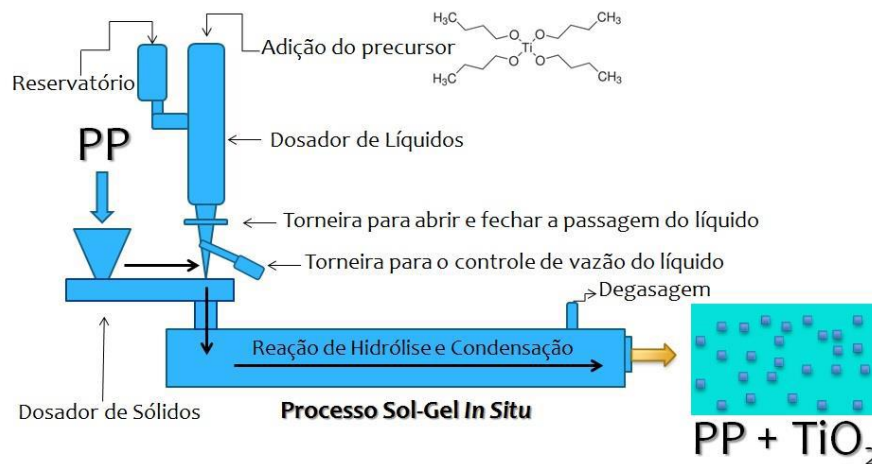


Figura 2.8. Método de obtenção dos nanocompósitos por extrusão utilizando a técnica sol-gel *in situ* (SILVA, 2015).

Em ambos os trabalhos, foi verificada a influência da quantidade de precursor alcóxido utilizada, a qual variou de 10 a 30 %. Ambos os autores compararam os resultados da técnica *in situ* com a técnica tradicional utilizando mistura de cargas previamente sintetizadas e comerciais ao polímero. Para os dois sistemas estudados, as nanopartículas de TiO₂ causaram variações nas temperaturas de cristalização com mudança no grau de cristalinidade do PP em função da dispersão das nanopartículas, com resultados melhores para o método *in situ* (SILVA, 2015). Bahloul *et al.* (2012) verificaram também aumento na atividade antibacteriana dos nanocompositos com as cargas geradas *in situ* (essa comparação será discutida mais amplamente na seção 3.2.4).

É importante ressaltar que nesses trabalhos (SILVA, 2015; BAHLOUL *et al.*, 2011, BAHLOUL *et al.*, 2010) foi verificado que a síntese *in situ* permitiu a formação de partículas com menores diâmetros e com estrutura mais densa do que com outros métodos. No entanto, nenhum destes trabalhos apresenta informação sobre a estrutura das partículas de TiO₂ obtidas ao final do processo.

2.3.3 Incorporação de TiO₂ em matrizes de polipropileno

Na última década surgiram muitas pesquisas relatando a incorporação de TiO₂ nanoestruturado em matrizes de polipropileno. Os fatores mais estudados nestes trabalhos

são os efeitos do percentual de carga utilizado e da morfologia adequada para a formação dos materiais compósitos. A seguir estão sumarizados na Tabela 2.3 os principais trabalhos encontrados.

Tabela 2.3. Pesquisas sobre a incorporação de TiO₂ em matrizes de polipropileno.

Objetivo do trabalho	Resultado obtido	Autores
Filmes de PP/TiO₂ com intuito de inativar <i>Escherichia coli</i>	<ul style="list-style-type: none"> - diminuição das colônias bacterianas com irradiação de UV - não houve correlação entre tamanho de partícula de TiO₂ e ação antibacteriana 	Chawengkijwanich e Hayata (2008)
Síntese <i>in situ</i> de TiO₂ em PP por extrusão	<ul style="list-style-type: none"> - formação de TiO₂ (~5 nm de diâmetro) por meio de reações de hidrólise-condensação do precursor butóxido de titânio durante a extrusão do PP - comparação da conversão do precursor com diferentes temperaturas, tempos de residência e taxa de alimentação - o comportamento viscoelástico do polímero sofreu alterações, com surgimento do platô secundário permanente 	Bahloul <i>et al.</i> (2011)
Atividade antibacteriana de filmes compósitos de PP/TiO₂	<ul style="list-style-type: none"> - influência do percentual de TiO₂ (0,5, 1,0, 2,0 e 5,0 %) dos filmes na atividade antibacteriana contra <i>Pseudomonas aeruginosa</i> e <i>Enterococcus faecalis</i>. - a atividade antibacteriana está relacionada com a dispersão das cargas na matriz polimérica; partículas mais dispersas apresentaram maior atividade antibacteriana - menor contagem de células sobreviventes nos filmes contendo 2 % (em massa) de TiO₂ em comparação aos outros percentuais estudados 	Kubacka <i>et al.</i> (2008)
Fotodegradação de filmes de PP/TiO₂ obtidos por extrusão	<ul style="list-style-type: none"> - efeito do teor de TiO₂ (sol-gel) na fotodegradação dos filmes - teor de 1 % (m/m) de TiO₂ no PP proporcionou o melhor resultado 	García-Montelongo <i>et al.</i> (2014)
Efeito do teor de carga de TiO₂ nas propriedades do PP	<ul style="list-style-type: none"> - efeito da incorporação de diferentes teores de TiO₂ comercial (de 0,5 a 4 % em massa) nas propriedades do PP durante processo de extrusão. - melhoria nas propriedades com o aumento do teor até 2 % em massa de TiO₂ - a partir de 4 % houve tendência à formação de aglomerados. 	Aydemir <i>et al.</i> (2016)
Cinética de cristalização e morfologia de	<ul style="list-style-type: none"> - influência da adição de TiO₂, obtido por reação de hidrólise-condensação de precursores de dióxido de titânio (pela técnica 	Silva e Oliveira (2015)

nanocompósitos de PP/TiO₂	de Bahloul <i>et al.</i> , 2011), na cinética de cristalização isotérmica do PP. - Constataram que as partículas exerceram efeito nucleante.	
---	---	--

Com base nesses trabalhos foi possível estabelecer que:

- Os percentuais ideais de TiO₂ em polipropileno estão na faixa de 2-3 % (em massa).
- É necessário que ocorra a mínima formação possível de aglomerados de partículas de TiO₂ na matriz de PP.
- É possível obter TiO₂ durante o processamento de PP (por extrusão) a partir de reações de hidrólise e condensação envolvendo precursores como butóxido e isopropóxido de titânio.
- A presença de TiO₂ exerce efeito nucleante no polímero, ou seja, aumenta o número de núcleos, o que torna o PP mais cristalino.
- A presença de TiO₂ aumenta a atividade antibacteriana de filmes poliméricos, o que torna o material interessante para a fabricação de embalagens de alimentos.
- Há poucos dados sobre a eficiência do TiO₂ como agente antibacteriano em filmes poliméricos sem a presença de ultravioleta.
- Não há correlações suficientes sobre os efeitos dimensionais do TiO₂ na atividade antibacteriana para um amplo espectro de bactérias.
- Não há correlações suficientes sobre o efeito da estrutura cristalina do TiO₂ nas propriedades antibacterianas para amplo espectro de bactérias.
- Não foi ainda estabelecida uma rota de síntese que seja mais favorável para melhorar o desempenho (fotocatalítico e/ou antibacteriano) do TiO₂ em filmes de PP.

2.4 Considerações finais

Os estudos disponíveis até o momento na literatura evidenciam o potencial do TiO₂ como agente bacteriano e seu uso como aditivo em filmes de PP. Como já foi mencionado, o método de síntese do TiO₂ é responsável pelas características finais da partícula. Sendo assim, o método sol-gel é a escolha mais adequada para se estabelecer uma rota eficaz de

produção de partículas com elevada área superficial, cristalinas e com dimensões nanométricas; características que favorecem o desempenho fotocatalítico e antibacteriano. Além disso, a versatilidade da síntese, com ampla possibilidade de escolha de solventes, permite a obtenção de estruturas bem específicas que afetam as propriedades do TiO₂. Ainda se sabe pouco sobre como a natureza das partículas (cristalinidade, polaridade, morfologia) afetam as características de semicondutor do TiO₂. Além disso, é necessário estabelecer as condições de processo ideais para produção de nanocompósitos de PP/TiO₂ com melhor aproveitamento das propriedades dos materiais.

A grande maioria dos trabalhos sobre filmes de PP/TiO₂ utiliza para sua produção o método convencional de preparação prévia das partículas com a produção posterior do filme pela mistura direta das partículas pré-produzidas ao polímero em processos de extrusão.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre síntese *in situ* de PP/TiO₂ estão diretamente associados ao trabalho de *Bahloul (2010)* e utilizando apenas extrusão como ferramenta de processamento. Apesar do processo de extrusão ser o preferencial para uso industrial, possui muitas limitações tais como, uso de equipamentos caros, emprego de grandes quantidades de reagentes, dificuldade de ser implementado por pequenas empresas ou laboratórios e necessidade de mão de obra especializada. Sendo assim, um método que seja mais versátil para obtenção de materiais nanocompósitos em escala de bancada. Uma alternativa seria a síntese do TiO₂ diretamente em uma solução de PP e obtenção dos filmes pela técnica de *casting*, utilizando um solvente que atue simultaneamente sobre o polímero e o óxido. Sendo que a limitação dessa técnica é o emprego de solventes, necessitando avaliar a toxicidade e a possibilidade de recuperação do solvente utilizado. Não foram encontrados trabalhos prévios na literatura que tenham avaliado esta possibilidade. Assim, não se sabe ainda se é possível obter TiO₂ durante o processamento de PP pela técnica de *casting* para a produção de filmes com propriedades antibacterianas, o qual será o foco da pesquisa desenvolvida neste trabalho.

Capítulo 3

OBJETIVOS

Objetivo Geral

O objetivo geral é desenvolver uma rota de síntese capaz de produzir partículas de TiO₂ com tamanho, morfologia e estrutura cristalina adequados para a produção de filmes de PP/TiO₂ pelo processo de *casting*, para uso em embalagens ativas com propriedades antibacterianas e fotodegradáveis.

Objetivos Específicos

- Avaliar a influência das variáveis de síntese (tipo de solvente e temperatura de calcinação) nas características finais (morfologia, cristalinidade, hidrofobicidade, e *band gap*) de nanopartículas de TiO₂, obtidas pelo método sol-gel.
- Avaliar o efeito da incorporação das partículas de TiO₂, obtidas pelo método sol-gel, nos filmes de PP no que diz respeito à atividade antibacteriana nos testes com bactérias Gram-positivas (*Staphylococcus aureus* e *Listeria monocytogenes*) e Gram-negativas (*Escherichia coli* e *Salmonella typhimurium*).
- Desenvolver um processo *casting* com síntese *in situ* de partículas de TiO₂ para obter filmes de PP/TiO₂ com propriedades antibacterianas e fotodegradáveis, por uma rota mais simples em uma única etapa.
- Avaliar a fotodegradação dos filmes de PP/TiO₂ obtidos pelas duas metodologias empregadas correlacionando os resultados com as características das partículas de TiO₂ (tamanho, cristalinidade e área superficial).

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para a síntese das diferentes partículas de TiO_2 e para a fabricação dos filmes de PP e de PP/ TiO_2 . Será proposta uma metodologia para a síntese in situ das partículas de TiO_2 diretamente na solução de polipropileno em xileno. As técnicas utilizadas para caracterizar as estruturas e propriedades das partículas e dos filmes também serão apresentadas.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para essa pesquisa estão listados na Tabela 4.1. Todos os reagentes utilizados apresentavam elevado grau de pureza e confiabilidade seguindo os padrões primários para análise (P.A)

Tabela 4.1. Lista dos materiais e reagentes utilizados.

Material/Reagente	Marca/ Fornecedor
Polipropileno (H503)	Braskem
Xileno	Dinâmica
Butóxido de titânio (97 %)	Sigma-Aldrich
Dióxido de titânio	Dinâmica
Etanol	Dinâmica
Propanol	Dinâmica
Butanol	Dinâmica

4.2 Síntese das cargas de TiO₂ pelo método sol-gel

A primeira etapa desse trabalho consistiu no preparo das cargas de TiO₂ pelo método sol-gel (KUBACKA *et al.*, 2009; LIU e AYDIL, 2009; WANG e YING, 1999). Para isso, preparou-se uma suspensão com 5 mL de água deionizada, 20 mL de álcool (etanol, propanol ou butanol) e 4 mL de butóxido de titânio, este último adicionado lentamente. A mistura foi mantida sob agitação magnética e refluxo à temperatura ambiente por 2 h. A secagem foi realizada em estufa (DeLeo) a 70 °C por 48 h. Posteriormente, o material foi mantido por mais 1 h a 100 °C. Depois da etapa de secagem, o pó foi calcinado em mufla (Quimis Q31824) a 400 e a 500 °C por 3 h. Um desenho esquemático da metodologia utilizada está apresentado na Figura 4.1.

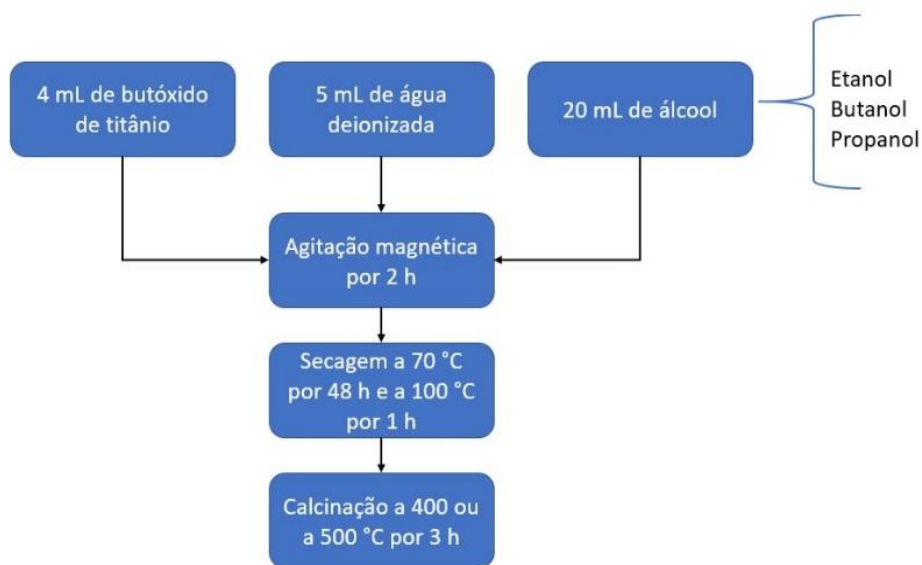


Figura 4.1. Metodologia utilizada na síntese das cargas de dióxido de titânio.

4.3 Preparação dos filmes de polipropileno

Nessa etapa foi realizado um teste preliminar para estabelecer a concentração de polipropileno na solução polimérica. Para isso, 1 g de polipropileno granular (*pellets*) foi adicionado a 50 mL de xileno e mantido sob agitação magnética (Fisaton 752 A) e

aquecimento (120 °C) até a sua completa solubilização, aproximadamente 60 minutos. Foi utilizado um condensador acoplado em um banho termostático a 20 °C (Julabo MV-4) a fim de evitar evaporação do solvente. Em seguida, a solução foi vertida em placas *Petri* (100 x 15 mm) com tampa e deixadas em capela com exaustão até completa evaporação do solvente. Em cada placa foi adicionado 25 mL da solução polimérica (20 g.L⁻¹).

Foi verificado que quanto mais lento for o mecanismo de evaporação do solvente, mais homogêneo é o filme formado. Quando os filmes foram secos em temperaturas mais elevadas (acima de 40 °C), se tornavam quebradiços. O filme levou em torno de cinco dias para ser formado (Figura 4.2).

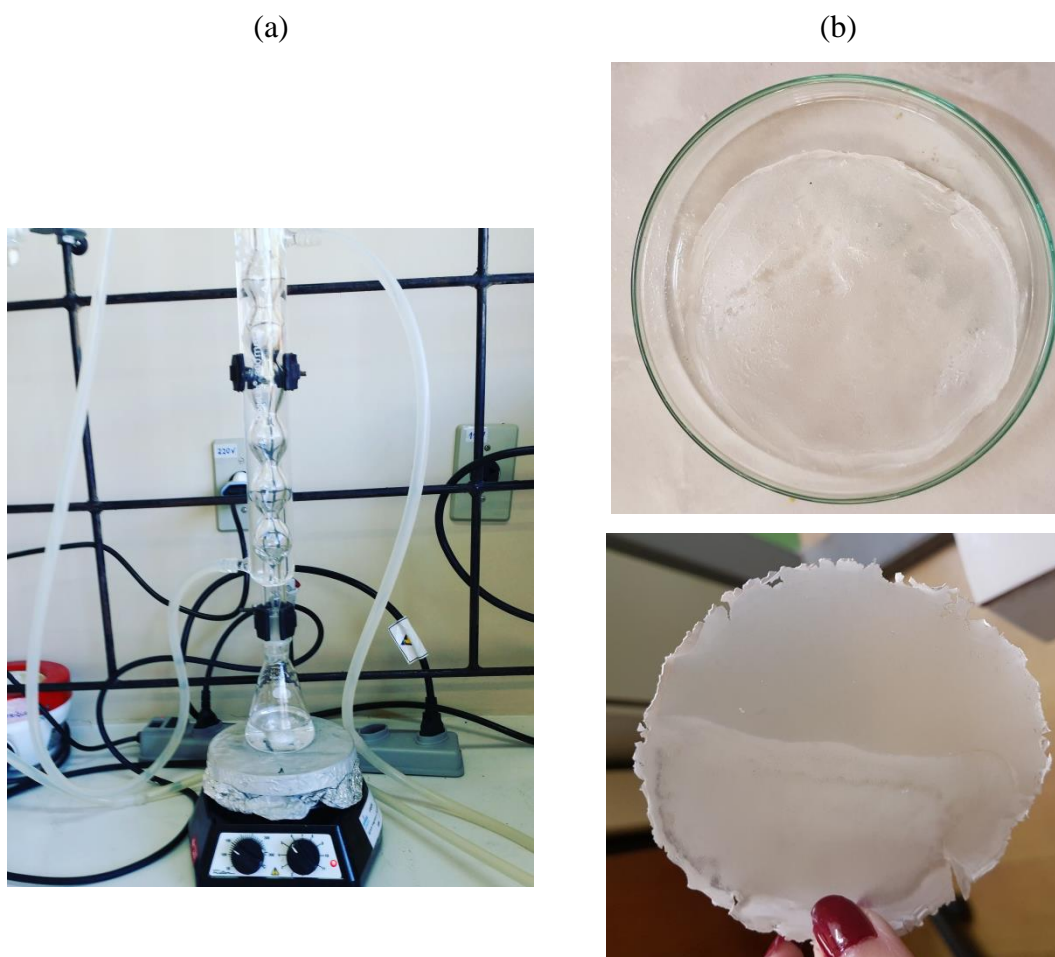


Figura 4.2. (a)Esquema do aparato experimental utilizado para a preparação da solução de polipropileno em xileno e (b) filmes de PP/TiO₂ preparados pela técnica casting.

4.4 Produção dos filmes de PP com as cargas de TiO₂ previamente sintetizadas

Uma vez o PP completamente dissolvido em xileno a 120 °C, 3 %, em massa, das amostras de TiO₂ sintetizadas via sol-gel foram adicionadas e dispersas uniformemente, com agitação magnética, até a formação de uma solução homogênea. A solução obtida foi vertida em placas de Petri (100 x 150 mm) e acondicionada, à temperatura ambiente (entre 20 e 30 °C), em uma capela com exaustão até a evaporação total do solvente.

4.5 Produção dos filmes de PP/TiO₂ pelo método *in situ*

A preparação da carga diretamente na solução polimérica (método *in situ*), desenvolvida neste trabalho, baseou-se nas proporções de alcóxido e de polímero anteriormente propostas na literatura para a síntese *in situ* em processo de extrusão (SILVA, 2013). Para isso, foram adicionados 0,30 g de butóxido de titânio (Aldrich) e 0,70 g de pellets de polipropileno em 50 mL de xileno, o qual foi utilizado como solvente simultaneamente para o polipropileno e para a reação de hidrólise do butóxido de titânio. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 120 °C por 2 h, utilizando um condensador acoplado. Em seguida, a solução obtida foi vertida em placas de Petri e acondicionadas na capela sob exaustão para evaporação do solvente por 48 h em temperatura ambiente (20-30 °C). Posteriormente, os filmes foram levados à estufa (50 °C) até a secagem completa (três dias).

4.6 Nomenclatura das amostras

Para auxiliar na compreensão dos resultados, as amostras foram nomeadas de acordo com a Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Nomenclatura dos filmes de PP (H503) conforme a carga de TiO₂ adicionada.

Partículas de TiO₂	Rota de síntese	Solvente	Temperatura de calcinação (°C)	Filme
-				PP
E400	Sol-gel	etanol	400	PPE400
E500	Sol-gel	etanol	500	PPE500
B400	Sol-gel	butanol	400	PPB400
B500	Sol-gel	butanol	500	PPB500
P400	Sol-gel	propanol	400	PPP400
P500	Sol-gel	propanol	500	PPP500
I	<i>in situ</i>	xileno	-	PPI

4.7 Caracterizações

As partículas de TiO₂ produzidas pelo método sol-gel foram caracterizadas por quanto à morfologia por microscopia eletrônica de varredura, à cristalinidade por difração de raios-X, à hidrofobicidade pela técnica de ângulo de contato com a gota d'água (molhabilidade), à área superficial pelo método de Branauer-Emett-Teller, à energia de *band gap* por refletância difusa, às modificações térmicas por termogravimetria.

Os filmes produzidos foram caracterizados quanto à cristalinidade e fases cristalinas por difração de raios-X, ao grau de dispersão e distribuição de partículas por microscopia eletrônica de varredura, à composição por microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva, à hidrofobicidade pela técnica de ângulo de contato com a gota d'água, à atividade antibacteriana pela técnica de diluição em caldo e à fotodegradação por foto-oxidação com ultravioleta.

As micrografias das amostras foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a 20,0 kV. Os filmes foram metalizados com ouro. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro de bancada da marca Bruker, modelo D2 Phaser. A varredura foi realizada na faixa de 0 a

70 °C, utilizando 40 KV, 17,5 mA e radiação CuK. O cálculo do diâmetro médio dos cristalitos no plano preferencial foi feito utilizando a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta' \cos(\theta')},$$

em que D_{hkl} é o diâmetro médio dos cristalitos, K é uma constante que depende da forma dos cristais e que, nesse caso, corresponde a 0,89. β' é o valor da largura a meia altura do pico de difração e θ' é o ângulo de Bragg do pico difratado. Para a obtenção do diâmetro médio foi utilizado o pico referente ao plano (101) em 25,6°.

Os testes de ângulo de contato foram realizados utilizando uma microgota de água deionizada, que foi instilada em três pontos diferentes da superfície de cada amostra (medida estática). As imagens de cada gota foram capturadas com auxílio do microscópio óptico Digital Blue QTX (magnificação de 60 vezes). A verificação do ângulo de contato (Θ) foi obtida com auxílio do software SurfTens® 3.0. Para cada amostra foi realizada a medida do ângulo de contato, no mínimo, três vezes e realizada a média destes resultados. Foi realizada uma média aritmética simples com os valores obtidos para cada gota, considerando erro máximo admissível de 0.5°. Considerou-se a superfície hidrofílica para $\Theta < 90^\circ$ e hidrofóbica para $\Theta > 90^\circ$.

As análises de área superficial das partículas de TiO₂ foram realizadas pelo método de Branauer-Emett-Teller (BET) utilizando o equipamento Quantachrome versão 11.03. A área superficial e o volume de poros foram obtidos por medidas de adsorção de N₂.

As modificações térmicas do pó de TiO₂ foram analisadas pela técnica termogravimétrica TGA / DTA (TA Instruments SDT-Q600), aquecendo as amostras desde a temperatura ambiente até 600 ° C a uma taxa de 5 °C. min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio.

O espectro de refletância difusa UV-vis das nanopartículas de TiO₂ foi obtido por espectroscopia de refletância difusa (ERD) (Cary 5000) com auxílio de uma esfera de integração. O procedimento de cálculo para obtenção do comprimento de onda característico e da energia de *band gap* encontra-se no Apêndice A.

Para a realização dos testes de atividade antibacteriana foi utilizada a técnica de diluição em caldo, cujo procedimento está descrito a seguir. Primeiramente cortaram-se os filmes em quadrados (1 cm × 1 cm). Estas amostras foram imersas em 10 mL de caldo Luria Bertani, no qual foi inoculado com 100 µL de *Staphylococcus aureus* ATCC 12692, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Escherichia coli* ATCC 25922 e *Listeria*

monocytogenes ATCC 15313 em sua fase exponencial tardia e depois incubados a 35 °C. Como controle positivo, as cepas bacterianas foram inoculadas em caldo Luria Bertani sem filme e como controle negativo os filmes foram colocados em caldo Luria Bertani sem bactéria. Após incubação por 24 horas a 35 °C foram realizadas diluições seriadas (10^{-1} a 10^{-8}) dos crescimentos em caldo as quais foram semeadas em ágar Luria Bertani e incubadas a 35 °C por 24 horas para a contagem de bactérias viáveis. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas e os dados médios foram produzidos.

A fotodegradação dos filmes de PP/TiO₂ ocorreu com irradiação de UV utilizando duas lâmpadas (Black Light Blue, modelo F8T5/BLB da Ushio) com 8 W e 3,0 W.cm² e emissão de radiação na faixa de 350-400 nm (pico de 365 nm). O estudo de degradação dos filmes foi realizado mantendo as amostras em uma placa de Petri e expondo-as ao UV (sete semanas), com amostragem para medidas de massa duas vezes por semana. Essas medições foram feitas em triplicata. O aparato experimental esteve sob temperatura ambiente (na faixa de 25 a 30 °C). A diminuição da massa dos filmes devido à foto-oxidação foi medida em balança eletrônica (Ohaus, AdventurerTM - AR2140), com precisão até 10⁻⁴ g. Imagens do aparato experimental utilizado estão na Figura 4.3.

As mudanças estruturais nos filmes antes e após a irradiação foram monitoradas usando espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier, FTIR, (Frontier, PerkinElmer Spectrum 10.5.2).

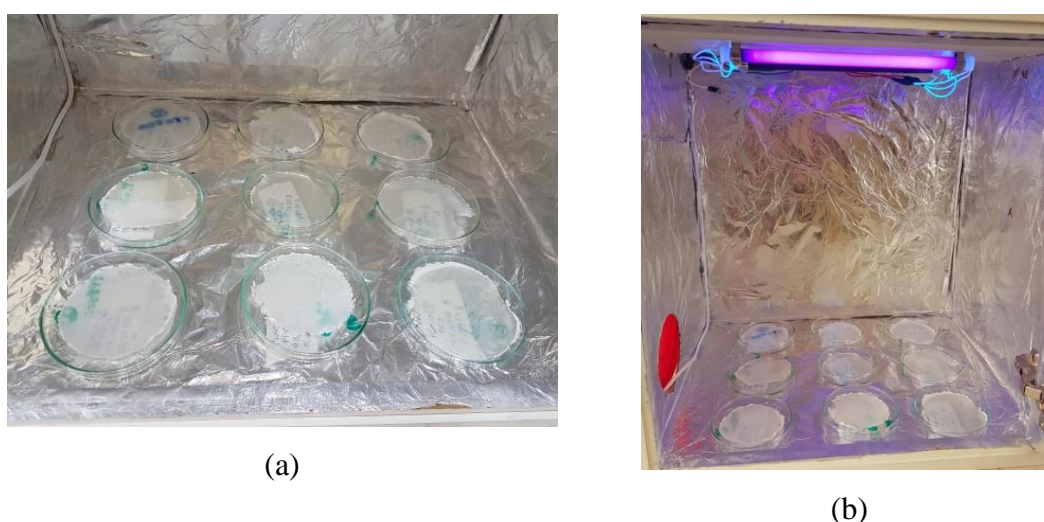


Figura 4.3. Imagem da câmara de fotodegradação com os filmes de PP/TiO₂:
(a) antes de ligar a lâmpada UV e (b) com a lâmpada de UV ligada.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

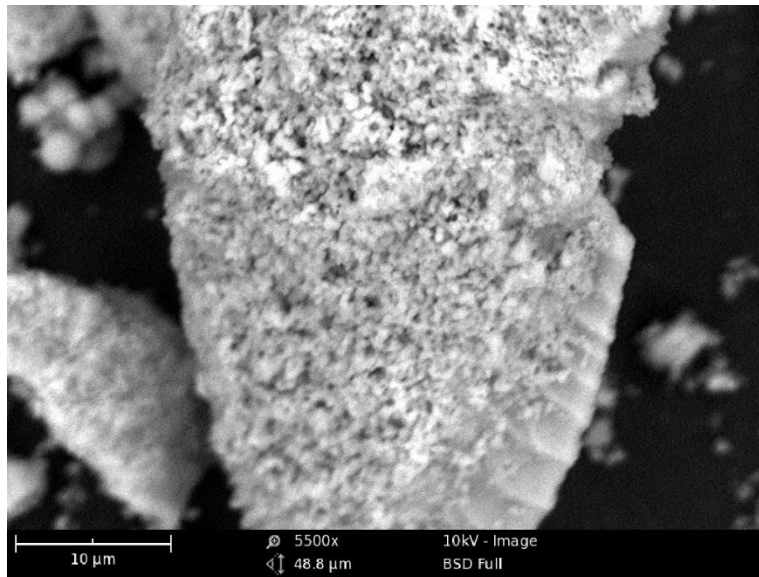
Neste capítulo serão apresentados os estudos das características superficiais, morfológicas e cristalinas das partículas de TiO₂ sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método in situ. A partir desses resultados serão correlacionadas as características das partículas de Titânia e dos filmes de PP/TiO₂ com os resultados dos testes de atividade antibacteriana, utilizando tanto bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas, e de fotodegradação.

5.1 Análise das partículas de TiO₂

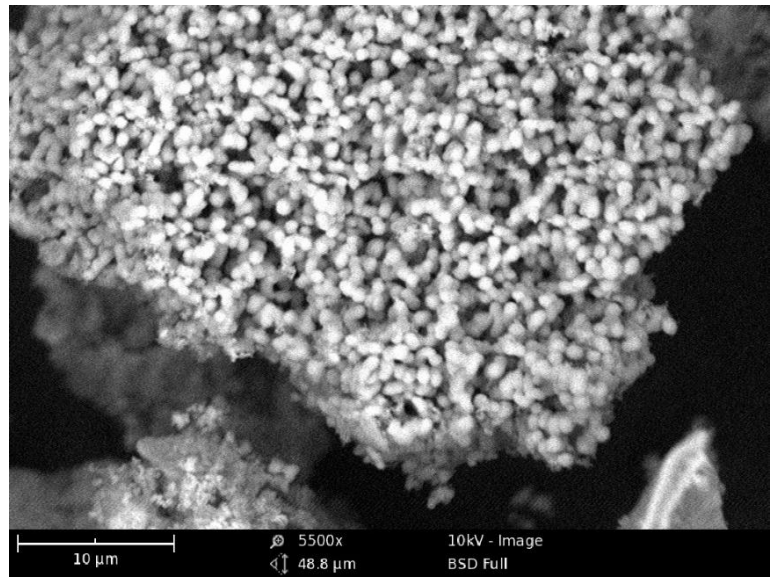
5.1.1 Morfologia

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de TiO₂ sintetizadas são mostradas na Figura 5.1. Os métodos sol-gel e *in situ* levaram à formação de partículas com morfologias semelhantes, ou seja, partículas quase esféricas de tamanho nanométrico que se agrupam formando microestruturas. O diâmetro das partículas foi afetado pelo solvente utilizado na síntese, o que está de acordo com dados da literatura que indicam a forma e o tamanho das partículas de TiO₂ é fortemente dependente da via de síntese e de suas variáveis (ZHANG *et al.*, 2018; GARCIA-MONTELONGO *et al.*, 2014; MU *et al.*, 2012; BAHLOUL *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2010; LIU e AYDIL, 2009). O diâmetro médio das partículas obtidas com etanol foi menor que o das partículas sintetizadas com butanol ou propanol na rota sol-gel com calcinação a 400 °C. Esse comportamento foi observado em outros trabalhos da literatura (SAALINRAJ e AJITHPRASAD, 2017; JULIET *et al.*, 2017; WANG e YING, 1999), sendo atribuído ao fato de o butóxido de titânio ser apenas ligeiramente solúvel em solução aquosa, de forma que o uso de solventes mais polares na solução precursora tende a reduzir a taxa hidrólise do butóxido de titânio bem como reduzir o tamanho das partículas. A síntese *in situ* permitiu a formação de partículas menores, provavelmente favorecidas pela maior viscosidade da solução de PP em comparação com a solução aquosa utilizada no método sol-gel.

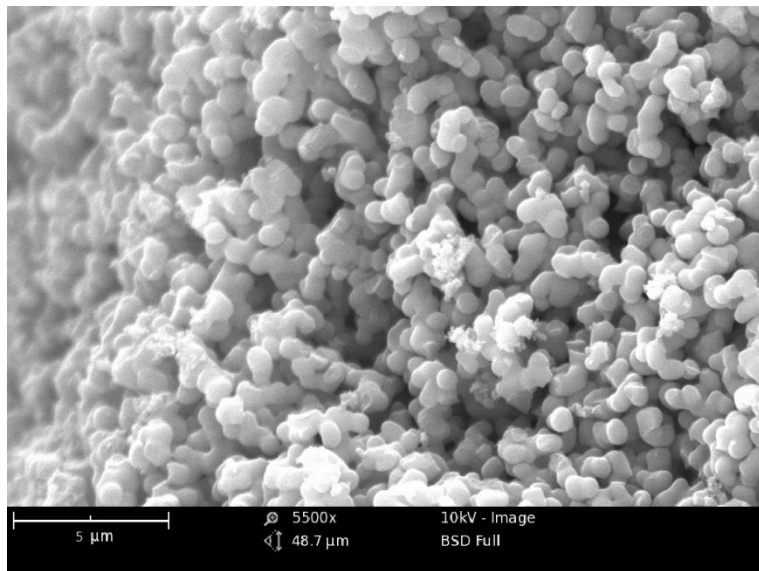
(a)



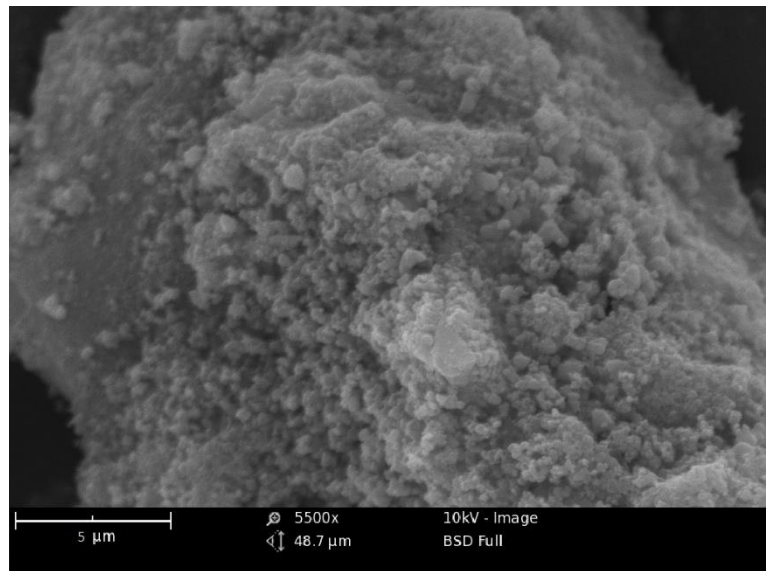
(b)



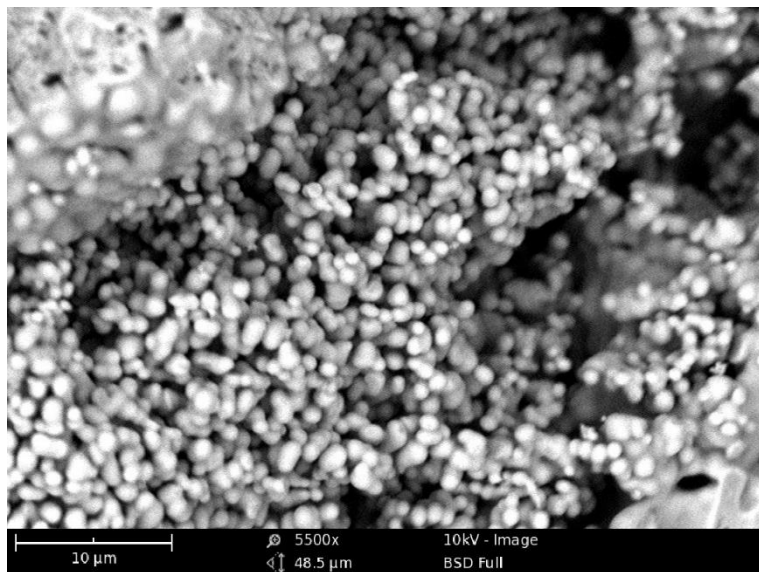
(c)



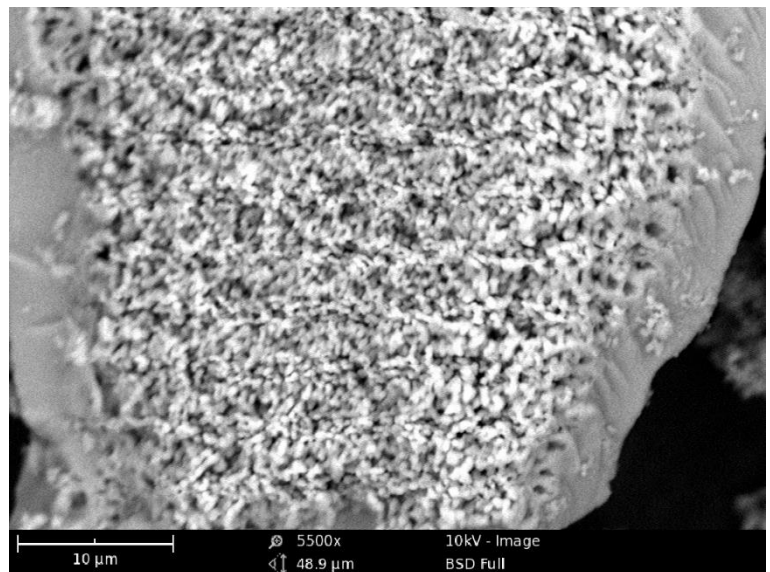
(d)



(e)



(f)



(g)

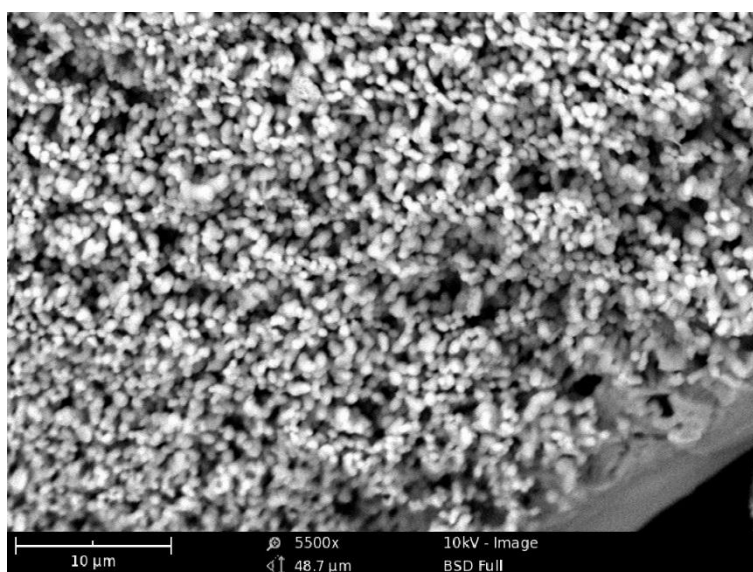
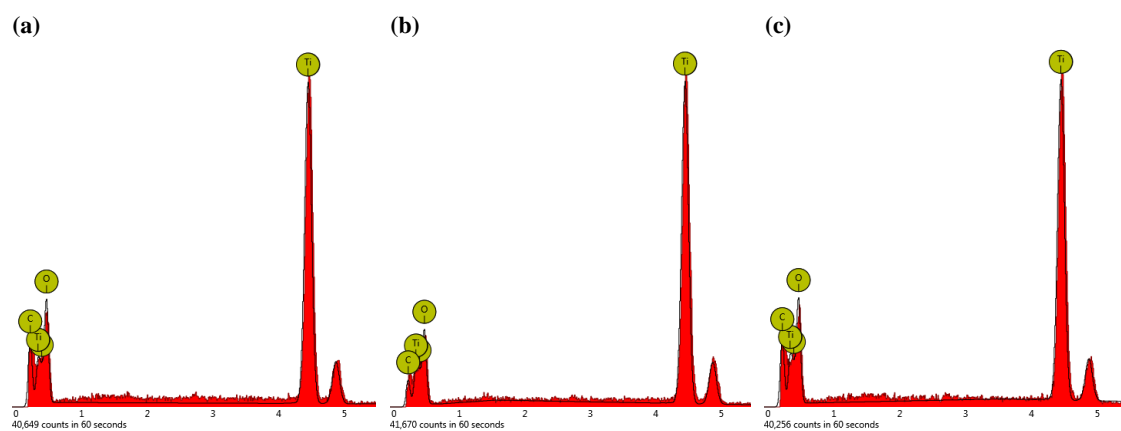


Figura 5.1. Imagens das partículas de TiO₂ sintetizadas pelo método sol-gel (a-f) e *in situ* (g): (a) B400, (b) B500, (c) P400, (d) P500, (e) E400, (f) E500 e (g) I.

5.1.2 Composição

Os espectros de espectroscopia com energia dispersiva (EDS) das amostras de TiO₂ são mostrados na Figura 5.2. Observa-se que todas as amostras sintetizadas, tanto pelo método sol-gel quanto pelo método *in situ* apresentaram titânio (Ti) como energia principal a 4,5 e 4,9 kV e oxigênio (O) a 0,5 kV, confirmando a formação das partículas de TiO₂.



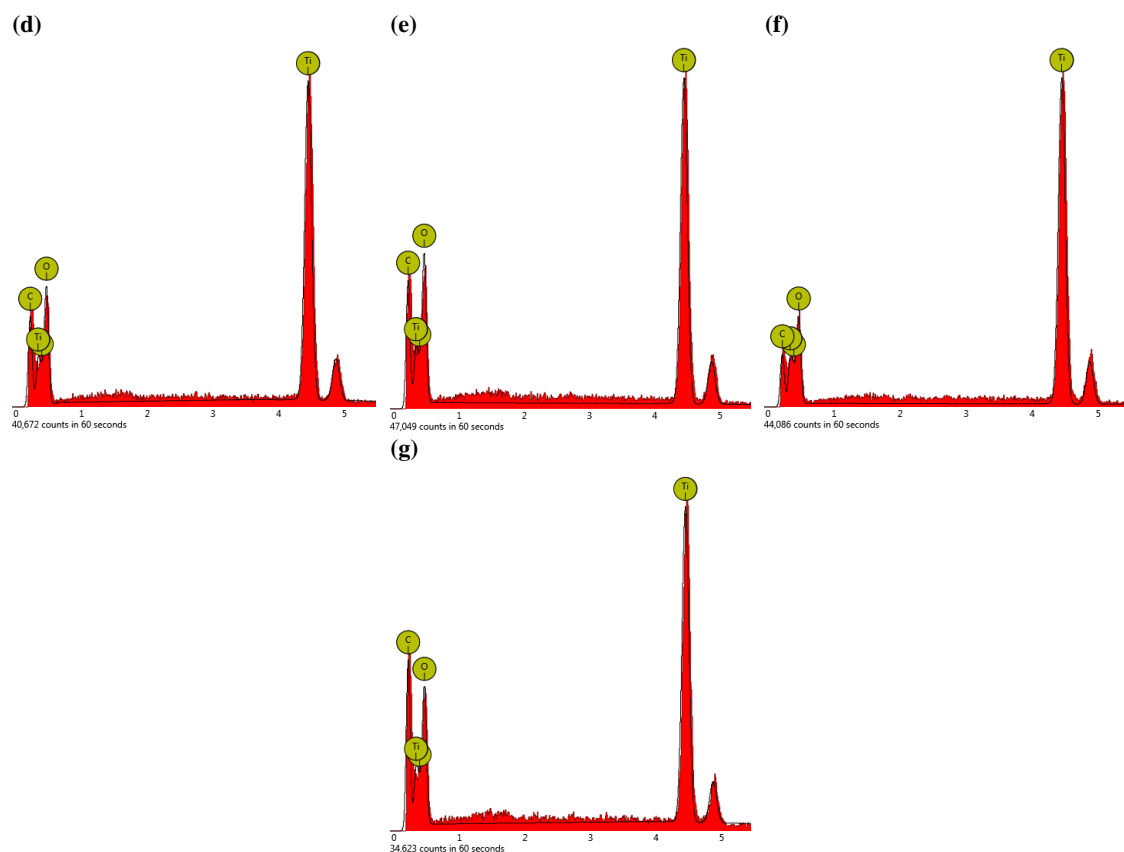


Figure 5.2. Espectro de energia dispersiva das amostras de TiO_2 sintetizadas pelo método sol-gel (a-f) ou pelo método *in situ* (g): (a) B400, (b) P400, (c) E400, (d) B500, (e) P500, (f) E500 e (g) I.

O teor de Ti e O das amostras dos pós de TiO_2 (Tabela 5.1) variou pouco com a rota de síntese, mantendo uma relação O/Ti média de 1,8. Também é observado um sinal correspondente à presença de carbono (C), o qual é devido à fita dupla face em que amostras foram depositadas para a análise de espectroscopia de refletância difusa (EDS)

Tabela 5.1. Composições elementares médias (em %) das amostras de TiO_2

Amostra/Elemento	Ti (%)	O (%)	O/Ti
B400	$35,7 \pm 1,0$	$62,0 \pm 2,3$	1,7
P400	$40,1 \pm 0,9$	$59,0 \pm 2,5$	1,5
E400	$35,4 \pm 1,0$	$62,3 \pm 2,4$	1,8
B500	$33,4 \pm 1,1$	$63,7 \pm 2,3$	1,9
P500	$30,1 \pm 1,0$	$66,4 \pm 2,0$	2,2
E500	$37,4 \pm 0,9$	$60,8 \pm 2,3$	1,6
I	$29,4 \pm 1,3$	$65,9 \pm 2,4$	2,2

5.1.3 Estabilidade térmica

A figura 5.3 mostra as curvas das análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) do pó precursor de Titânia, obtidas pela síntese sol-gel após a etapa de secagem (100 °C, 1 h). Na curva TGA, são reconhecidas três regiões com diferentes declives. Essas regiões são 25-100, 200-300 e 375-475 °C, respectivamente. O primeiro passo da perda de massa é devido à eliminação de água, grupos hidroxila (OH), produtos voláteis de decomposição do alcóxido que não foram consumidos no processo de síntese. O segundo passo é atribuído à decomposição do material orgânico derivado do butóxido de titânio. A perda de massa na terceira região é insignificante, indicando que a decomposição do precursor de TiO₂ foi concluída. Esses resultados estão de acordo com a literatura (DELEKAR *et al.*, 2012; MESGARI *et al.*, 2012).

Na curva DTA, um pico exotérmico em torno de 250 °C é atribuído à combustão de compostos orgânicos e ao processo de cristalização. É possível ver que o material é amorfo abaixo dessa temperatura. A cristalização começa com a formação da fase anatase seguida pela transformação em rutilo. A amostra obtida com butanol (B) como solvente mostra um pico a 425 °C, provavelmente relacionado à perda de massa ainda devido à decomposição da matéria orgânica e à organização estrutural do sistema. Esse evento ocorre porque o butanol apresenta uma cadeia hidrofóbica maior em sua estrutura, tendendo a promover mais desordens estruturais logo, mais energia para a organização do sistema é necessária (DELEKAR *et al.*, 2012; MESGARI *et al.*, 2012). O comportamento também pode ser atribuído ao fato de que a reação de hidrólise do butóxido de titânio com butanol é mais rápida (LIU e AYDIL, 2009); portanto, parte da fase amorfa ainda está presente no produto obtido, exigindo mais energia para converter todos os precursores em produtos cristalinos.

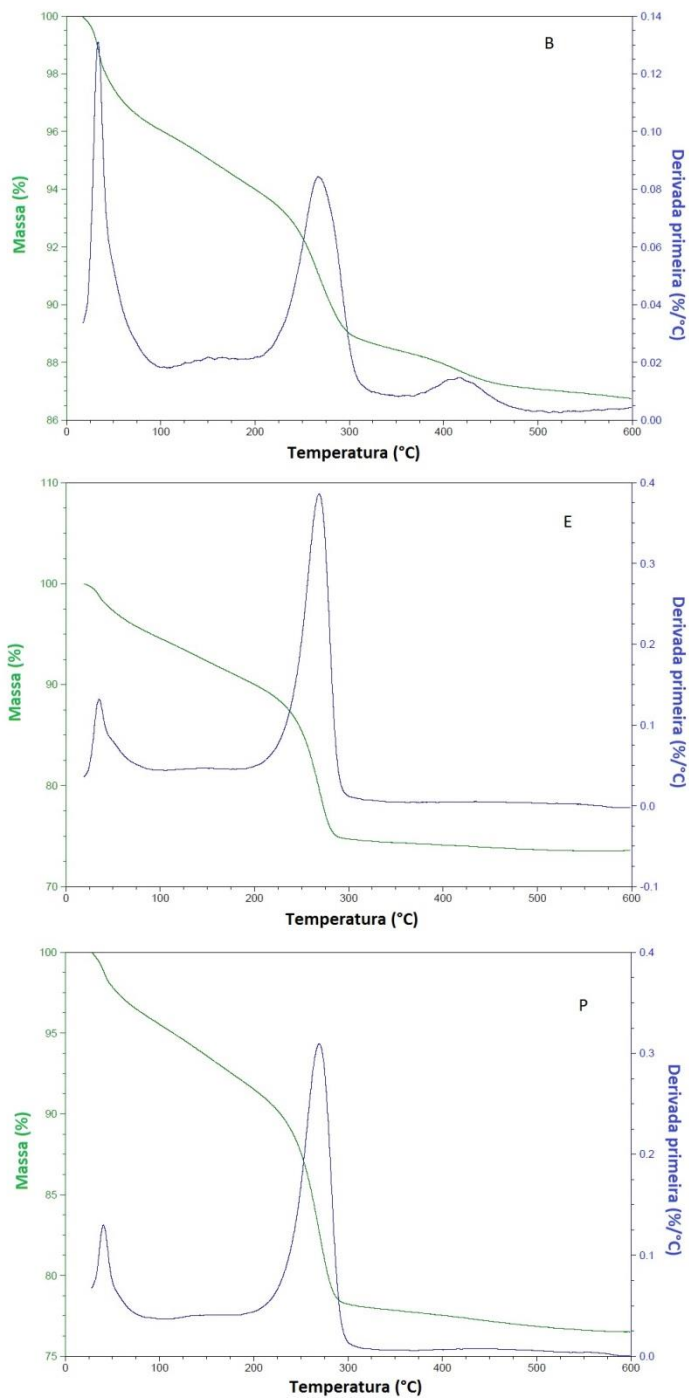


Figura 5.3. Curvas termogravimétrica (verde) e térmica diferencial azul) do material precursor de TiO_2 obtido por sol-gel com (B) butanol, (P) propanol ou (E) etanol como solvente.

5.1.4 Hidrofobicidade

A figura 5.4 mostra o ângulo de contato da água (θ) nas superfícies de amostra de TiO_2 . O ângulo de contato das partículas de TiO_2 obtidas pelo método sol-gel e calcinadas a 400 e 500 °C aumentou com o aumento do número de átomos de carbono do álcool usado como solvente. Assim, as partículas de TiO_2 preparadas com etanol apresentaram caráter hidrofílico ao passo que as preparadas com propanol e butanol foram hidrofóbicas.

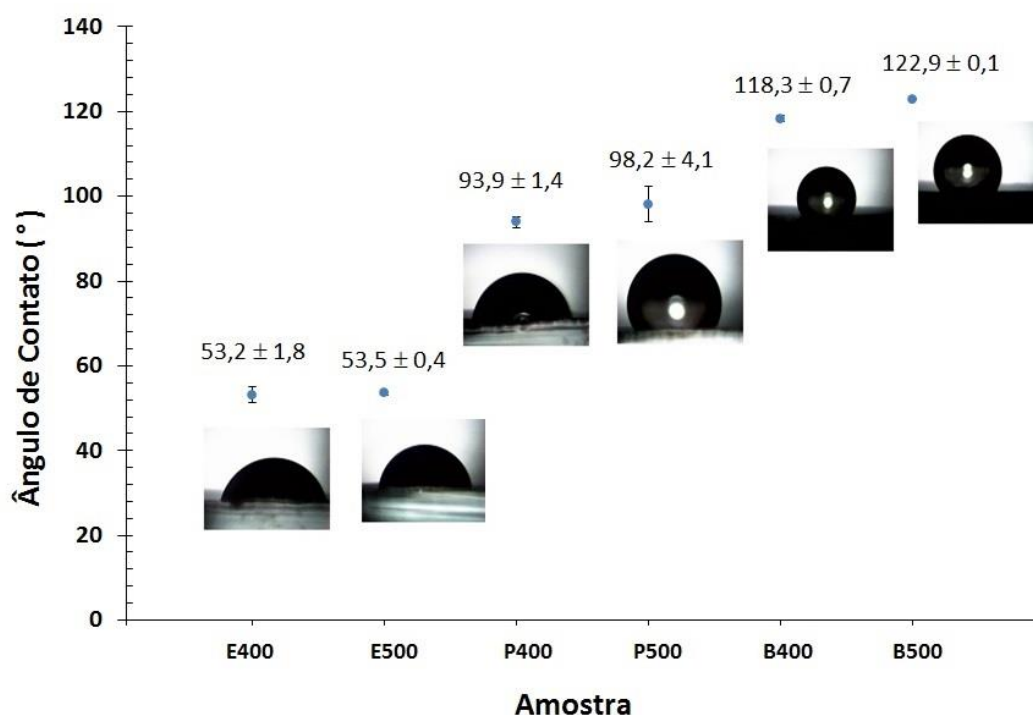


Figura 5.4. Ângulo de contato entre a gota de água e a superfície do TiO_2 obtido a partir de diferentes rotas de síntese pelo método sol-gel.

Esse resultado permite entender que as cargas formadas a partir de solventes mais apolares terão superfície mais hidrofóbica do que as sintetizadas com solventes polares, garantindo, dessa maneira, maior afinidade com o polímero, que é hidrofóbico, conforme será mostrado no capítulo 5.2.2.

Embora uma tendência de aumento de θ com o aumento da temperatura de calcinação pareça aparecer na Figura 5.4, as diferenças entre os valores médios obtidos nas duas temperaturas de calcinação testadas, para um determinado solvente, não foram suficientemente altas para serem consideradas estatisticamente significativas. No entanto, é possível observar uma tendência de aumento do caráter hidrofóbico das partículas com

o aumento da temperatura de calcinação. A hidrofobicidade da superfície do TiO₂ pode ser correlacionada com os defeitos da superfície, que permitem a dessorção do oxigênio da superfície, produzindo lacunas que podem ser ocupadas pelas moléculas de água. As partículas de TiO₂ calcinadas a 500 °C são mais cristalinas, ou seja, o arranjo cristalino está livre de defeitos, dificultando a dessorção do oxigênio, o que aumenta a hidrofobicidade da superfície (SAKAI *et al.*, 2003).

É possível observar também que, para cada solvente usado durante a síntese, o tamanho do cristalito também influenciou a molhabilidade da superfície, com partículas menores levando a um maior caráter hidrofílico, provavelmente devido ao aumento da densidade dos grupos hidroxila da superfície (SAKAI *et al.*, 2003).

5.1.5 Band Gap

Pelo espectro de refletância difusa (Figura 5.5), foi possível calcular o comprimento de onda característico (λ_g) e a energia de *band gap* (E_g) das amostras de TiO₂ (Tabela 3.2). Todas as amostras de TiO₂ nanoestruturado apresentaram energia de *band gap* de cerca de 3,50 eV com absorção em torno de 350 nm.

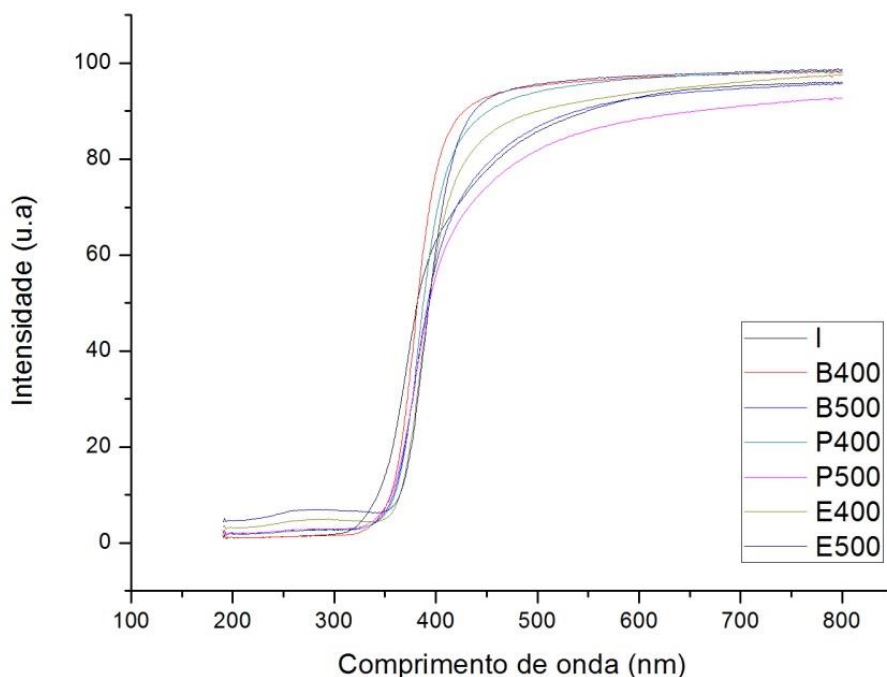


Figura 5.5. Espectro de Refletância Difusa das amostras de TiO₂ sintetizadas.

É possível identificar a tendência da diminuição do comprimento de onda característico com o aumento da temperatura de calcinação. À medida que a temperatura aumentou de 400 para 500 °C, a organização estrutural aumentou, por conseguinte o espaçamento da banda também aumentou. Esse resultado está de acordo com a teoria proposta pela literatura, que relata que em temperaturas de calcinação próximas a 400 °C, existe uma estrutura iniciando sua cristalização, ainda um pouco desorganizada, com muitas vacâncias de oxigênio, o que, por sua vez, favorece a interação entre os elétrons da banda de condução com a banda de valência, caracterizada por orbitais de titânio 4d com oxigênio 2p, respectivamente. Quando se aumenta a temperatura de calcinação, pode ser visto um aumento na energia do *band gap* (RODRIGUEZ *et al.*, 2016).

Tabela 5.2. Comprimento de onda (λ_g) e energia de *band gap* (E_g) das amostras de Titânia.

Amostra	λ_g(nm)	E_g (eV)
I	338	3,67
E400	360	3,43
P400	357	3,48
B400	354	3,50
E500	358	3,46
P500	343	3,61
B500	349	3,55

5.1.6 Área superficial / Cristalinidade

A Figura 5.6 mostra os difratogramas de raios X das partículas de TiO₂. Todas as amostras apresentam ambas as fases cristalinas rutilo e anatase, com nítida diferença de intensidades relativas entre os picos correspondentes aos vários planos cristalográficos. Os picos de maior intensidade para as amostras correspondem respectivamente, aos planos rutilo (110) e anatase (101). As amostras também apresentam os picos de difração (200) e (105) atribuídos à fase TiO₂ da anatase tetragonal e os picos de difração (101), (200), (002) e (112) atribuídos ao rutilo tetragonal TiO₂. A Figura 5.5 também mostra que

a cristalinidade das amostras de TiO₂ aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, conforme indicado pelas intensidades dos picos característicos. Observa-se predominância da fase anatase (cerca de 82 %).

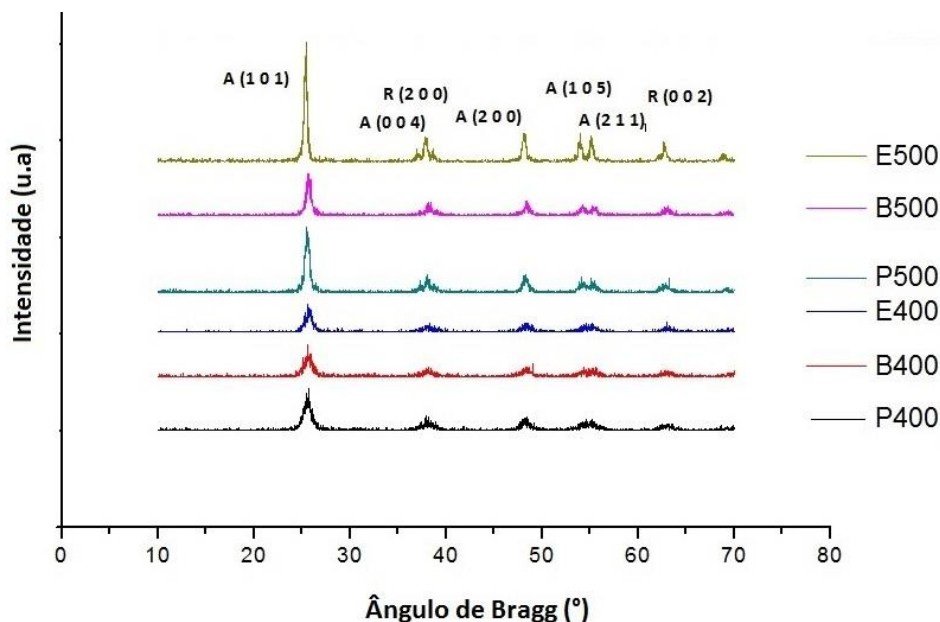


Figura 5.6. Difratograma das amostras de TiO₂ obtidas pelo método sol-gel.

A Tabela 5.4 resume as informações relacionadas aos parâmetros morfológicos do TiO₂ em estudo. As informações sobre os padrões de DRX das partículas de TiO₂ obtidas pelo método *in situ* foram extraídas da ampliação da região de 20 a 60° do difratograma do filme PPI (Figura 5.8). A análise da Tabela 5.3 permite inferir que as partículas de TiO₂ obtidas pelo método *in situ* apresentam uma menor relação anatase/rutilo em comparação com as obtidas pelo método sol-gel. Uma proporção mais equilibrada dessas duas fases cristalinas pode ser vantajosa devido às suas características sinérgicas dessas fases. A fase anatase apresenta maior rendimento quântico, todavia tem um elevado *band gap*, o que impede reações de oxirredução na luz visível. Por outro lado, o rutilo pode absorver fótons na luz visível, mas exibe baixa atividade fotocatalítica devido à sua maior taxa de recombinação e⁻/h⁺ (HERRMAN, 1999; TSAI e CHENG, 1997). Além disso, também vale a pena comparar as intensidades dos picos em relação ao plano preferencial de cristalização, apresentado na última coluna da Tabela 3.3. A relativa baixa cristalinidade das partículas obtidas *in situ* está de acordo com a ausência de uma etapa de calcinação, mesmo assim foi atingido um nível de cristalinidade semelhante ao encontrado para algumas das partículas de sol-gel.

Tabela 5.3. Propriedades das amostras de Titânia sintetizadas pelo método sol-gel e pelo método *in situ*.

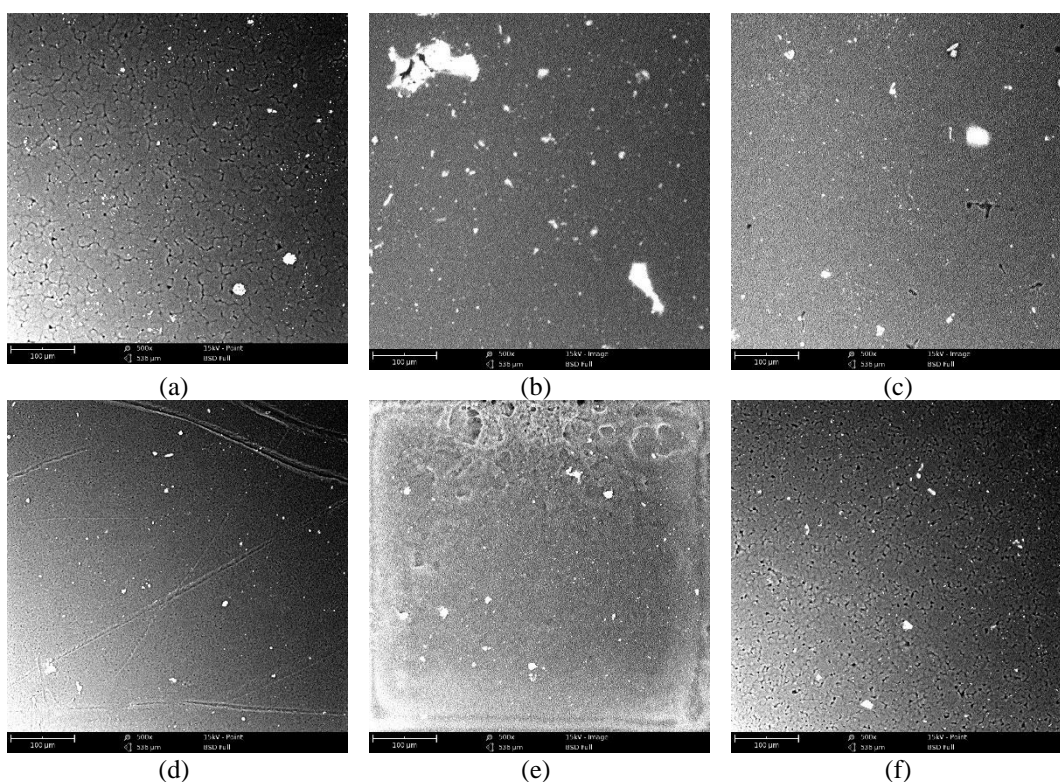
Amostra	Área superficial (m².g⁻¹)	Volume de poros (g.cm⁻³)	Diâmetro do cristalito (nm)	Rutilo %	Anatase %	Intensidade do pico principal (u.a)
I	159,8	0,37	7,7	37,6	62,4	35,7
E400	130,4	0,16	3,9	17,9	82,1	28,0
E500	78,0	0,13	12,4	17,8	82,2	124,1
P400	154,2	0,21	5,6	18,1	81,9	43,2
P500	43,4	0,07	9,1	15,6	84,4	67,7
B400	163,6	0,39	4,0	22,0	78,0	33,9
B500	92,4	0,19	4,9	18,6	81,4	43,4

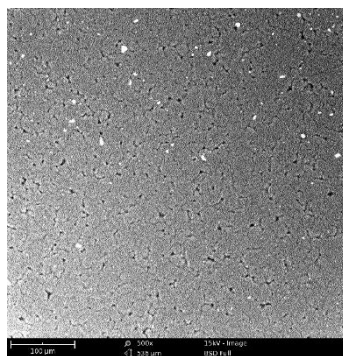
A Tabela 5.3 também mostra os dados de área superficial e porosidade de todas as amostras de TiO₂. O uso de solventes mais apolares levou à formação de partículas com maior área superficial. Nas partículas obtidas pelo método sol-gel, o aumento da temperatura de calcinação de 400 para 500 °C resultou em uma diminuição da área superficial, provavelmente porque altas temperaturas podem causar o colapso da estrutura mesoporosa (GALDIERO *et al.*, 2012). Em relação às partículas de TiO₂ obtidas pelo método *in situ*, é possível produzir partículas mesoporosas com elevada área superficial, mesmo que a síntese de partículas ocorra simultaneamente à formação do filme PP/TiO₂. O que pode ser atribuído à ausência de uma etapa de calcinação e à perda associada da área de superfície que o uso de temperaturas elevadas acarreta. As partículas de TiO₂ com elevada área superficial apresentam alta capacidade de absorção de fótons, o que, por sua vez, melhora a capacidade do óxido de produzir espécies reativas de oxigênio que promovem a degradação das membranas bacterianas bem como auxiliam no processo de fotodegradação dos filmes (OH, 2005).

5.2 Análise dos filmes de PP e de PP/TiO₂

5.2.1 Morfologia

As imagens das superfícies dos filmes de PP/TiO₂, apresentadas na Figura 5.7, mostram uma distribuição heterogênea das partículas de TiO₂. É possível observar que o tamanho dos aglomerados de partículas formados nos filmes contendo TiO₂ tratados a 500 °C é menor quando comparado aos filmes correspondentes obtidos com TiO₂ calcinado a 400 °C, o que pode estar relacionado à maior cristalinidade do primeiro (Tabela 5.4). Além disso, os filmes obtidos pelo método *in situ* apresentaram o maior nível de dispersão e distribuição das partículas de TiO₂ na matriz PP, consistentemente com o maior nível de cisalhamento durante a formação das partículas em comparação ao método sol-gel.





(g)

Figura 5.7. Micrografias dos filmes de PP/TiO₂ obtidos por *casting*: (a) PPB400, (b) PPP400, (c) PPE400, (d) PPB500, (e) PPP500, (f) PPE500 and (g) PPI.

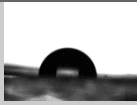
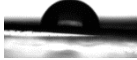
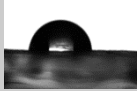

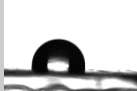
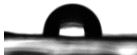
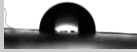
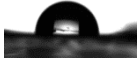
Para confirmar a natureza das partículas observadas na Figura 5.7, os espectros de EDS também foram coletados nesses pontos específicos na superfície dos filmes. Exceto pelo aumento da intensidade do sinal correspondente aos átomos de carbono devido à presença da matriz PP, os espectros obtidos apresentaram o mesmo padrão básico observado na Figura 5.2, em que os sinais de Ti (4,5 e 4,9 kV) e O (0,5 kV) confirmam a presença de TiO₂, as imagens podem ser analisadas no Apêndice B.

5.2.2 Hidrofobicidade

A Tabela 5.4 apresenta os valores do ângulo de contato (θ) entre a gota d'água e a superfície dos filmes de PP e de PP/TiO₂.

Em termos práticos, o solvente usado na síntese do TiO₂ pode ser considerado como o principal fator que afeta os θ . O ângulo de contato das partículas de TiO₂ obtidas pelo método sol-gel aumentou significativamente com o aumento do número de átomos de carbono no álcool utilizado como solvente. Portanto, espera-se que a escolha do solvente afete a afinidade das partículas de TiO₂ produzidas pelo método sol-gel com a matriz de polipropileno hidrofóbico.

Tabela 5.4. Ângulo de contato entre a gota d'água e a superfície do filme.

Amostra	Ângulo de contato (°)	
PP	91,1±4,2	
PPE400	86,3±0,96	
PPE500	86,2±0,84	
PPP400	94,8±1,3	
PPP500	93,5±0,98	
PPB400	95,1±1,5	
PPB500	95,5±4,6	
PPI	91,8±1,3	

O ângulo de contato com a água no filme PP indica uma superfície hidrofóbica. Isso também é observado em todos os PP/TiO₂ produzidos, mas com pequenas variações de acordo com a natureza das partículas, o que indica uma correlação entre o ângulo de contato das partículas originais e o da superfície do filme. Nesse sentido, as partículas mais hidrofílicas (E400 e E500) geraram filmes com θ menor (80,8, 86,2 e 86,3°) que o PP puro (91,1°), ao passo que as mais hidrofóbicas (P400, P500, B400 e B500) levaram à formação de filmes com θ mais altos (94,8, 93,5, 95,1 e 95,5°). A superfície da amostra de PPI apresentou o mesmo caráter hidrofóbico que o filme puro de PP.

5.2.3 Cristalinidade

A Figura 5.8 mostra o difratograma de raios X dos filmes de PP e de PP/TiO₂. A presença de duas formas cristalinas, α e γ , do polipropileno isotático é confirmada pelos picos correspondentes indicados no difratograma do filme de PP puro. Além disso, a presença de TiO₂ não modificou a estrutura polimórfica do polímero, uma vez que os picos característicos do polipropileno ainda estão presentes. Entretanto, o comportamento de cristalização da matriz PP nos filmes foi afetado pela presença e pelo tipo de partículas de TiO₂ utilizada. A adição das partículas de TiO₂ levou a um aumento do grau de cristalinidade dos filmes, caracterizado pelo aumento da intensidade dos picos característicos do PP e pode ser atribuído a um efeito nucleante dessas partículas (SILVA e OLIVEIRA, 2015). No caso dos filmes produzidos com partículas obtidas pelo método sol-gel, o efeito nucleante foi mais dependente da temperatura de calcinação do que do tipo de solvente utilizado. O uso de partículas calcinadas na temperatura mais alta (500 °C) levou à formação de filmes com maior cristalinidade.

Os filmes de PP/TiO₂ preparados pela síntese *in situ* apresentaram picos característicos do PP mais intensos que o puro PP, o que indica que as partículas obtidas por esse método também tiveram efeito nucleante.

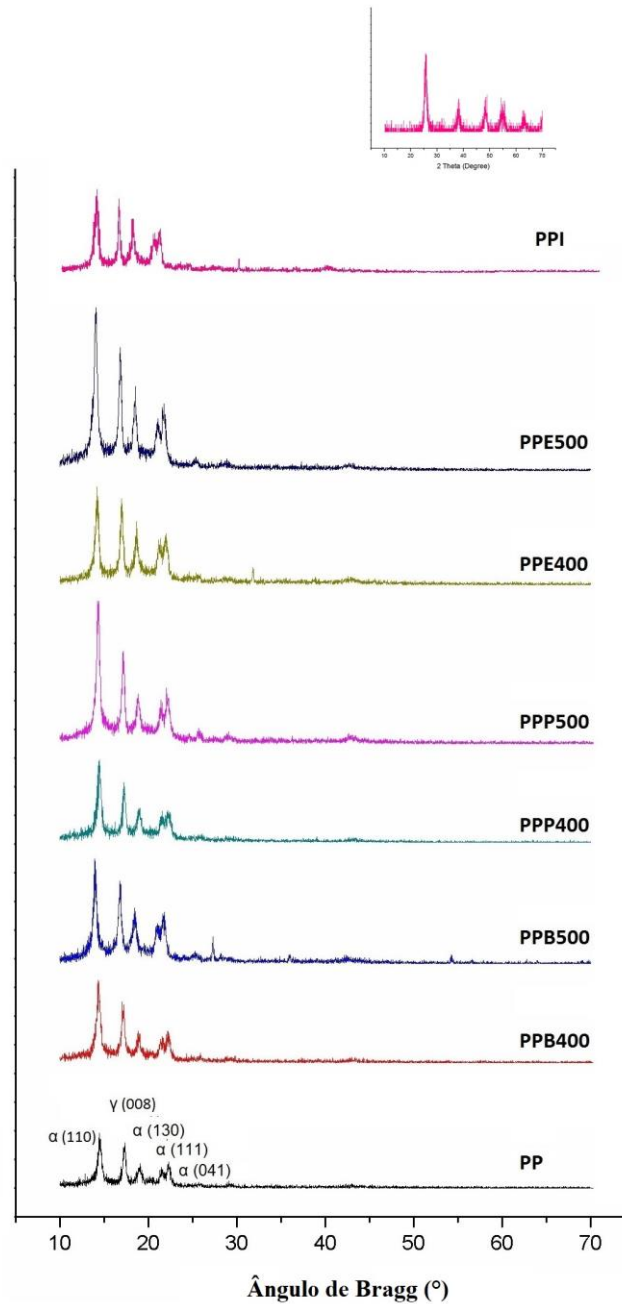


Figura 5.8. Difratoograma dos filmes de PP e de PP/TiO₂ produzidos por *casting*.

5.2.4 Atividade antibacteriana

A Figura 5.9 mostra os valores percentuais das células bacterianas sobreviventes obtidos para os diferentes filmes testados. O filme de PP sem a adição das partículas de Titânia apresentou um efeito bacteriostático, ou seja, apenas inibiu a proliferação

bacteriana. É possível observar também que a rota de síntese influenciou as propriedades antibacterianas do TiO₂ contra tanto bactérias Gram-positivas (*L. monocytogenes* e *S. aureus*) quanto Gram-negativas (*Salmonella typhimurium* e *E. coli*).

Considerando as bactérias Gram-positivas, foi possível verificar que os melhores resultados ocorreram com o uso de PPB400, PPE400, PPI, PPB500 e PPE500; entretanto, analisando as Gram-negativas, a melhor eficiência relatada foi com PPI, PPB500, PPP500 e PPE500.

O efeito antibacteriano das partículas de TiO₂ pode ser explicado levando em conta as diferenças entre as paredes celulares das bactérias Gram-negativas e Gram-positivas. As bactérias Gram-positivas apresentam uma espessa camada de peptidoglicano, que mede 20 nm para *S. aureus* (VOLLMER e SELIGMAN, 2009) e 30 nm para *L. monocytogenes* (MUSTANSAR, 2017). Além disso, a camada de ácido teicóico estabiliza a membrana celular e fornece muitos locais aos quais outras moléculas podem ser ligadas (SWOBODA *et al.*, 2010).

Por outro lado, bactérias Gram-negativas (*S. typhimurium* e *E. coli*) têm uma membrana celular externa de cerca de 7 nm de espessura, uma membrana lipopolissacarídicas, acima da camada de peptidoglicano, de 2-3 nm de espessura (MUSTANSAR, 2017; CHOCKALINGAM *et al.*, 2011; SHARIF *et al.*, 2009; VOLLMER e SELIGMAN, 2009). Na membrana lipopolissacarídicas, são encontradas porinas, que possuem dimensão geral de 3-5 nm (GALDIERO *et al.*, 2012). Eles permitem a difusão de moléculas hidrofílicas, apesar de alguma seletividade para cátions ou ânions (TORTORA, 2000). Sendo assim, as partículas devem ter características apropriadas para interagir com as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Somente agentes antibacterianos com elevada área superficial e pequeno tamanho de partícula são eficazes contra as bactérias Gram-positivas, uma vez que essas propriedades permitem maior contato entre a superfície do TiO₂ e a célula bacteriana a ponto de produzir EROs efetivamente para superar a resistência mecânica da parede celular espessa.

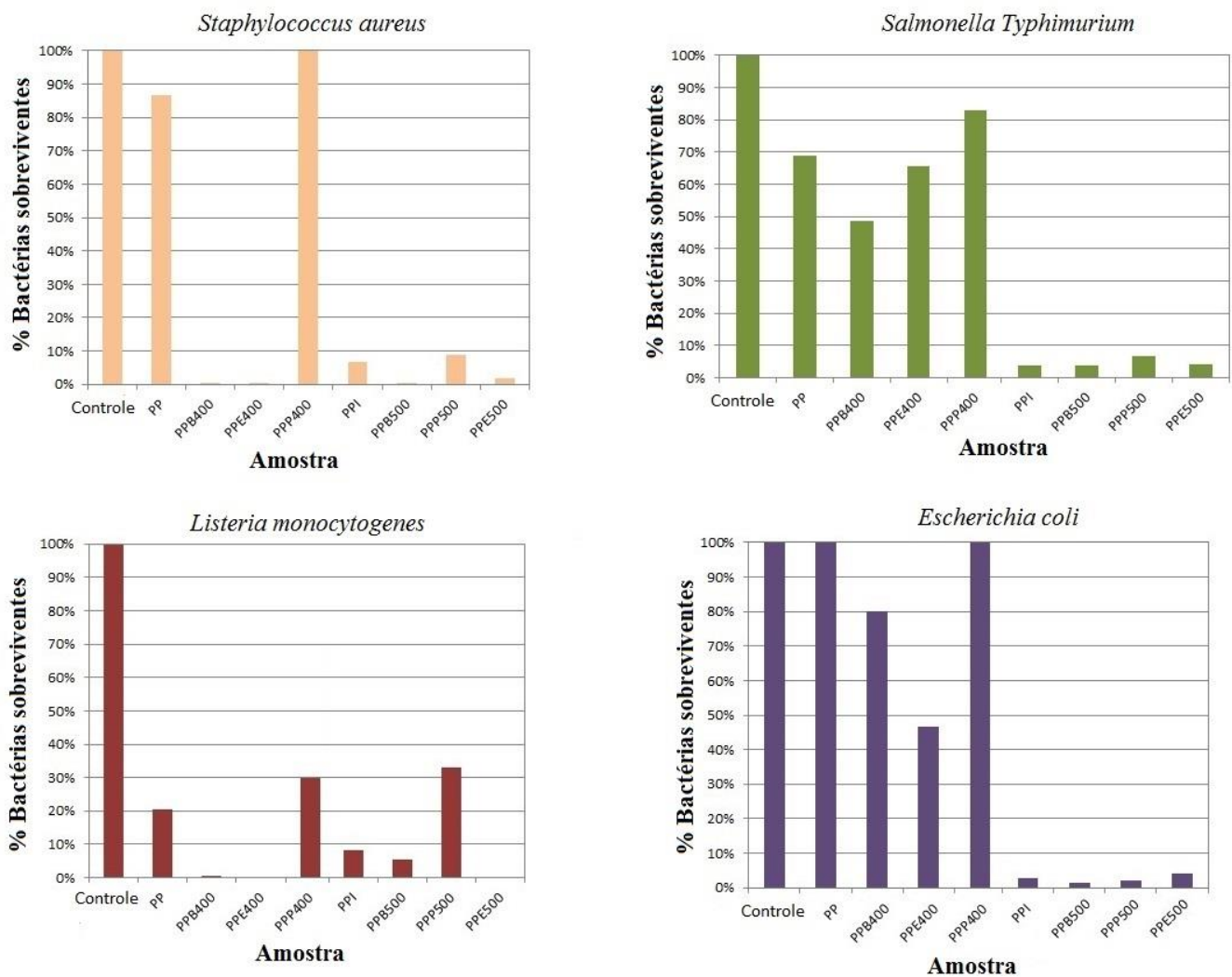


Figura 5.9. Percentual remanescente de bactérias nas amostras de controle dos filmes de PP e de PP/TiO₂: (a) *Staphylococcus aureus*; (b) *Salmonella typhimurium*; (c) *Listeria monocytogenes* and (d) *Escherichia coli*.

A estrutura complexa da membrana celular das bactérias Gram-negativas torna-a resistente ao estresse oxidativo, sendo necessário diminuir a recombinação dos pares e^-/h^+ para tornar a produção de ERO mais eficaz. A diminuição da taxa de recombinação do par e^-/h^+ potencializa as reações de oxirredução que ocorrem na superfície da Titânia. O uso de TiO₂ nanoestruturado com alta cristalinidade e com a presença das duas fases polimórficas: anatase e rutilo tem se mostrado mais eficiente do que o uso de TiO₂ micrométrico (SILVA e OLIVEIRA 2015; XING *et al.*, 2012). Assim, a inativação na presença de TiO₂ é iniciada por uma decomposição parcial da membrana externa, seguida pelo colapso da membrana citoplasmática, o que resulta em morte celular.

A ação antibacteriana mais promissora ocorreu com catalisadores com elevada área superficial e porosidade (I, E400, B400), elevada cristalinidade com a presença das fases polimórficas anatase e rutilo (I, E400, B400, E500, B500). A presença combinada de anatase e de rutilo é considerada de grande importância na aplicação da Titânia como um catalisador para reações de oxirredução. Isso ocorre porque há uma rápida transferência de elétrons do rutilo para a anatase, o que diminui a taxa de recombinação do par elétron-lacuna gerado, diminuindo (GALDIERO *et al.*, 2012; OH *et al.*, 2009; TSAI e CHENG, 1997; FOX e DULAY, 1993). Tais fatores, considerados em conjunto, podem promover a formação de espécies reativas de oxigênio com mais eficiência, o que beneficia a ação antibacteriana.

A diminuição da diferença entre o percentual das fases cristalinas de cerca de 80 % de anatase e 20 % de rutilo (todas as amostras obtidas pelo método sol-gel) para 62,4 % de anatase e 37,6 % de rutilo (amostra obtida pelo método *in situ*) pode ter beneficiado a efeito sinérgico entre rutilo/anatase nas propriedades catalisadoras do TiO₂ e, conseqüentemente, no efeito antibacteriano.

A barreira proporcionada pela espessa camada multicamada de peptidoglicano e pelo ácido teicóico proporciona maior estabilidade para as bactérias Gram-positivas, portanto, apenas as partículas de maior área superficial (I, B400, E400, B500, E500) e menor tamanho (I, B400, E400, B500) foram capazes de produzir EROs, que podem atravessar essa resistência e inativar a célula bacteriana. Partículas de TiO₂ maiores que 7,7 nm e com área de superfície menor que 78,0 m².g⁻¹ não produziram ERO capazes de inativar essas bactérias.

No caso de bactérias Gram-negativas, a barreira complexa pela membrana externa protege a célula contra danos oxidativos. Somente as partículas de TiO₂ mais cristalinas (I, E500, P500 e B500) são capazes de catalisar reações de oxirredução que levarão à morte celular, porque esse processo depende da forma cristalina. Além disso, o pequeno tamanho de partícula, elevada área superficial e alta cristalinidade (mesmo sem a etapa de calcinação) favorece a formação de ligações Ti-OH, o que beneficia a geração de ERO, que pode oxidar compostos/ células orgânicas adsorvidos na superfície do TiO₂, resultando na morte dos microrganismos.

Os resultados mostraram um importante efeito do tamanho das partículas, área superficial e cristalinidade para melhorar a eficiência antibacteriana do TiO₂. As partículas sintetizadas com etanol ou butanol e calcinadas a 500 °C (E500 e B500)

apresentaram um equilíbrio entre a área superficial e a cristalinidade, permitindo a redução de quase 100 % da população bacteriana em todos os testes.

Os resultados estão de acordo com os obtidos por Fu *et al.*, Zhang *et al.*, e Bahloul *et al.* Fu *et al* também observaram ação antibacteriana contra *E. coli* utilizando partículas de TiO₂ (com 10 nm de diâmetro) na fase anatase. Uma relação entre tamanho da estrutura e atividade antibacteriana usando TiO₂ (sintetizado pelo método hidrotérmico) também foi relatada por Zhang *et al.* Os autores também mencionaram a eliminação de cerca de 50 % das células de *E. coli* usando nanoestruturas de TiO₂ na fase rutilo, com diâmetro médio de 18 nm e superfície média de 63 m².g⁻¹. Bahloul *et al.* relataram uma diminuição na população bacteriana ao usar partículas de TiO₂, obtidas por sol-gel, com área superficial mais elevada que a da amostra comercial. Os pesquisadores observaram maior resistência de *S. aureus* que *E. coli*. As amostras de TiO₂, com área superficial de 100 m².g⁻¹ e diâmetro de 10 nm, apresentaram ação bactericida nos dois tipos de bactérias. Por outro lado, Xing *et al.*, e Kubacka *et al.*, apenas verificaram atividade antibacteriana em amostras de TiO₂, preparadas pelo método sol-gel, na presença de UV.

Portanto, a amostra PPI apresentou eficiência antibacteriana tanto para bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas. A síntese *in situ* leva a produzir filmes de PP/TiO₂ com a combinação de características adequadas para potencializar a atividade antibacteriana do TiO₂ nanoestruturado: elevada área superficial, elevada cristalinidade e presença de duas fases polimórficas (anatase e rutilo). Como o filme PPI foi produzido em uma única etapa, usando solventes que são simultaneamente para a solubilização do polímero e para a hidrólise do alcóxido precursor de TiO₂, houve uma melhor afinidade entre a partícula e a matriz polimérica, evitando os aglomerados indesejáveis e, conseqüentemente, beneficiando as propriedades antibacterianas do material.

5.2.5 Fotodegradação

No início da exposição ao UV, todos os filmes de polipropileno contendo TiO₂ eram translúcidos e não eram quebradiços (Figura 5.10). Após sete semanas sob irradiação de UV, os filmes de PP/TiO₂ mostraram um comportamento frágil e seu manuseio foi difícil devido à sua tendência a quebrar, resultado semelhante foi observado pelo grupo de García-Montelongo (2012). Além disso, no final do experimento a cor dos filmes ficou mais amarelada.

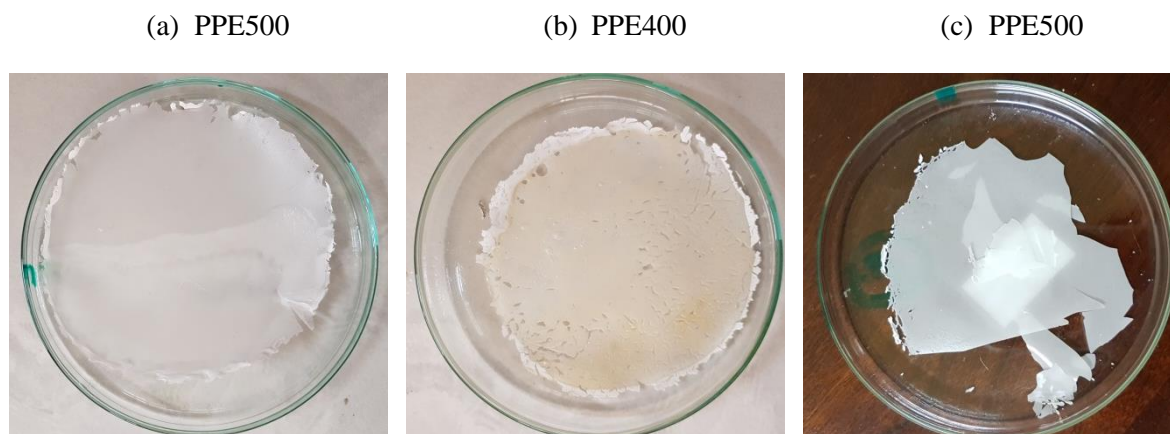


Figura 5.10. Imagem de filmes de PP/TiO₂ (a) antes da fotodegradação e (b) e (c) após sete semanas de exposição ao UV.

A perda de massa de filmes de PP/TiO₂ foi medida em diferentes momentos durante o experimento sob UV. A Figura 5.11 mostra a evolução da perda de massa das amostras. Todos os filmes de PP/TiO₂ sofreram perdas de massa na faixa de 10 a 21 % da massa original. Também foi averiguada uma perda de massa de 6 % foi no filme de polipropileno puro.

O experimento também permitiu observar que a fotodegradação na primeira semana (área azul) foi menor (exceto para a amostra PPE400) do que nas semanas seguintes. Na primeira semana sob radiação UV, a perda de massa atingiu um máximo de 2 % para a maioria das amostras; somente a amostra PPE400 apresentou perda de 6 %.

O mecanismo de oxidação do polipropileno começa pela absorção de fótons pelos grupos cromóforos da cadeia polimérica. O polipropileno é constituído apenas por ligações simples C-C e C-H, porém, durante as etapas de síntese e processamento, formam-se carbonilas e insaturações, permitindo a absorção de UV e, portanto, atuando como cromóforos (OGIER, RABELLO e WHITE, 1995). Estudos relatam que os hidro peróxidos são os produtos primários, que se decompõem para formar outros compostos contendo oxigênio, tanto como grupos carbonila como também compostos intermediários (THOMAS E SANDHYARANI, 2013). Os compostos carbonílicos formados auxiliam na absorção de fótons, contribuindo para o aumento da degradação do polímero (THOMAS E SANDHYARANI, 2013). Portanto, os seguintes passos de degradação (durante a terceira e quinta semana) são atribuídos à perda de voláteis causados pela cisão em cadeia, que ocorre pelas reações Norrish tipo 1 e tipo 2, até a decomposição em CO₂. Esse resultado está de acordo com o experimento com FTIR (Figura 3.12), que associa a maior perda de massa ao maior índice de carbonila.

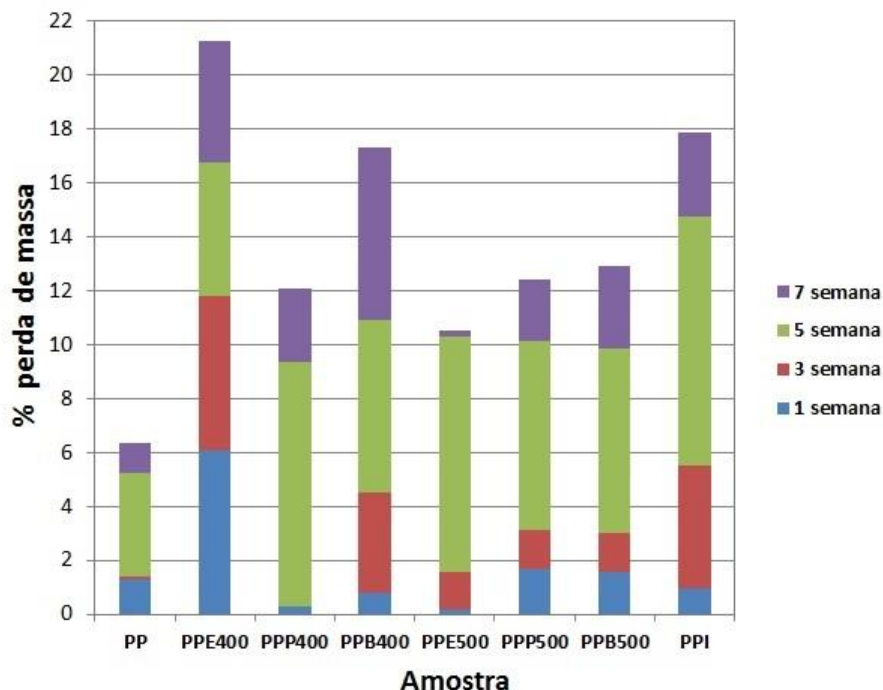


Figura 5.11. Perda de massa dos filmes de PP e de PP/TiO₂ durante exposição à radiação UV por sete semanas.

A diminuição da atividade fotocatalítica das amostras calcinadas a 500 ° C é fácil de explicar devido ao crescimento de grãos e perda de área superficial (WANG e YING, 1999). Por outro lado, as amostras com TiO₂ calcinadas a 400 ° C apresentaram alta área superficial e pequeno tamanho de partícula, o que influenciou a capacidade de absorção de fótons, melhorando a capacidade do óxido de produzir espécies reativas de oxigênio que promovem a fotodegradação de filmes de PP. Resultados semelhantes foram relatados por García-Montelongo *et al.* (2014), que atribuíram a maior ação fotocatalítica na degradação do polipropileno ao pequeno tamanho de partícula (~30 nm) e à combinação das fases cristalinas. Thomas e Sandhyarani (2013) também verificaram maior fotodegradação de filmes fundidos de polietileno contendo TiO₂ com tamanho de partícula de 15 nm. Wu e Tai (2013) não verificaram um aumento na atividade fotocatalítica devido a uma diminuição no tamanho das partículas em uma síntese sol-gel semelhante. Os autores consideraram o tamanho de cristalito como o principal fator determinante da atividade fotocatalítica (WU e TAI, 2013). No presente trabalho, o efeito do tamanho das partículas não é irrelevante; as partículas sintetizadas apresentaram no máximo 12 nm de diâmetro, ou seja, dimensão menor do que o TiO₂ obtido nos trabalhos

que serviram de comparação. Essa consideração certamente beneficiou a atividade fotocatalítica da Titânia.

Considerando apenas o efeito da temperatura, os filmes contendo partículas de TiO₂ mais cristalinas (tratadas a 500 °C) promoveram um efeito de nucleação do PP, aumentando sua cristalinidade, e, por consequência, diminuindo a presença de defeitos estruturais. Sabe-se que o mecanismo de degradação do PP inicia pela absorção de fótons pelos grupos cromóforos, os quais são formados por carbonilas e hidroxilas provenientes da síntese ou do processamento do polímero, que por sua vez constituem defeitos na estrutura cristalina. A diminuição da presença desses grupos devido à maior cristalinidade, resulta numa diminuição da fotodegradação do polipropileno. Por outro lado, as partículas tratadas a 400 °C apresentaram maior atividade fotocatalítica. Resultado antagônico foi mencionado por García-Montelongo *et al.* (2014), que observou maior fotodegradação do polímero com as amostras tratadas a 500 °C. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da estrutura da Titânia obtida pelos pesquisadores ser diferente da produzida neste trabalho. Mais uma vez, esse resultado corrobora com a idéia de que a rota de síntese, com escolha combinada dos parâmetros de síntese, tais quais solventes e temperature, é fundamental para as características (morfologia, tamanho, cristalinidade e área superficial) do TiO₂.

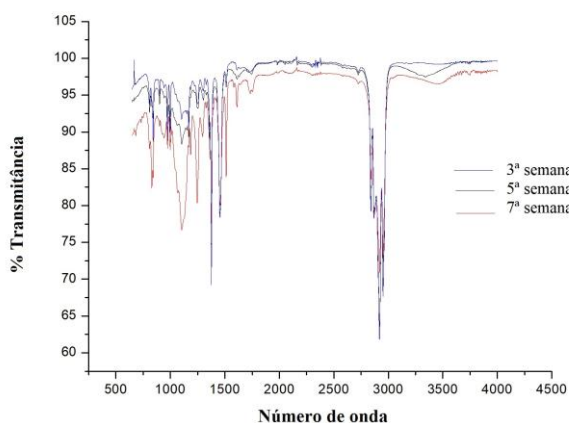
Já no que diz respeito ao efeito do solvente, álcoois com maior número de carbonos produziram menor tamanho de cristalito devido ao efeito de impedimento estérico (WU e TAI, 2013); além disso, os grupos carboxila dissociados do álcool retardam o crescimento de cristais durante o processo de cristalização (MU *et al.*, 2012; ZHOU *et al.*, 2010; LIU e AYDIL, 2009). Portanto, partículas obtidas com xileno (I) e butanol (B) apresentam menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, maior atividade fotocatalítica. Uma exceção pode ser observada para o grupo de álcoois primários, como o etanol, no qual a alcoólise com butóxido de titânio ocorreu facilmente, reduzindo assim as taxas de hidrólise e condensação e, portanto, formando cristais relativamente menores que beneficiam a atividade do fotocatalisador (WU e TAI, 2013). Todavia, na síntese com etanol, devido à hidrólise facilitada e obtenção de cristais já na temperatura mais baixa (400 °C), o fornecimento de mais energia com o uso de maior temperatura (500 °C), estimula, principalmente, o crescimento do cristal. Portanto, as partículas obtidas com etanol mas calcinadas a 400 °C apresentaram maior atividade fotocatalítica na degradação do PP do que as partículas calcinadas a 500 °C.

Concluindo, a maior fotodegradação de PP ocorreu com o TiO₂ obtido pela via *in situ* (I) e via sol-gel usando etanol (E400) ou butanol (B400) como solvente e com calcinação a 400 °C. Essas amostras apresentaram elevada área superficial e pequeno tamanho de partícula. Além disso, todas as amostras de TiO₂ exibiram a presença combinada das fases anatase e rutilo, o que é muito favorável à atividade fotocatalítica, visto que o par elétron-lacuna produzido no rutilo sob radiação UV é estabilizado através da transferência rápida de elétrons do rutilo para a anatase, o que impede a recombinação de pares de elétron-lacuna fotogerados (ZAPATA *et al.*, 2014; DAS *et al.*, 2008; FU *et al.*, 2005; STALLINGS e LAMB, 2003; TSEVIS *et al.*, 1998).

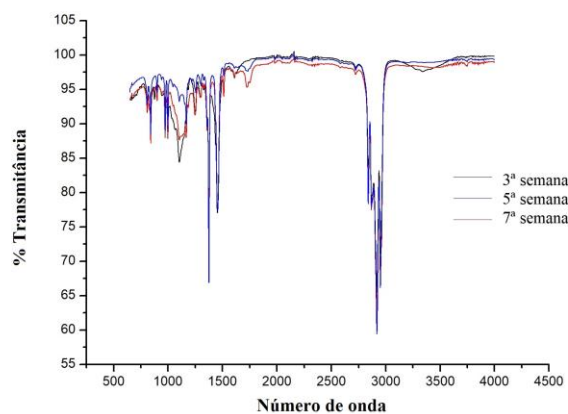
Uma das razões para a elevada atividade fotocatalítica das partículas geradas *in situ*, é a presença de percentuais mais próximos de anatase e de rutilo. Sendo assim, o desempenho da anatase atrelado à elevada área superficial elevada, alta densidade de sítios ativos e baixa taxa de recombinação (maior mobilidade dos elétrons) é somado ao do o rutilo, que por sua vez apresenta foto-resposta que se estende um pouco para a região da luz visível.

A perda de massa dos filmes indica evidentemente a degradação do polipropileno, mas o mecanismo de degradação pode ser revelado apenas pela análise das alterações moleculares dos filmes usando espectroscopia FTIR na faixa de 4000-650 cm⁻¹, conforme apresentado na Figura 3.12. A fotodegradação do PP apresenta variação em duas regiões distintas do espectro de FTIR, na região de alongamento de carbonila (1650 a 1800 cm⁻¹) e hidroxila (3050 a 3600 cm⁻¹) (MALÌK, HRIVÍK e ALEXYOVÁ, 1992). A quantificação do índice de carbonila permitiu determinar a extensão da degradação dos filmes poliméricos (Figura 5.13).

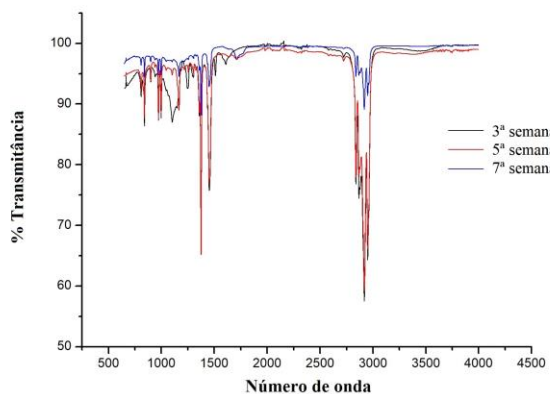
(a)



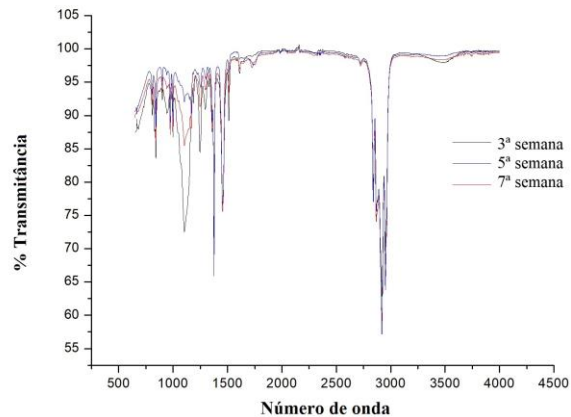
(b)



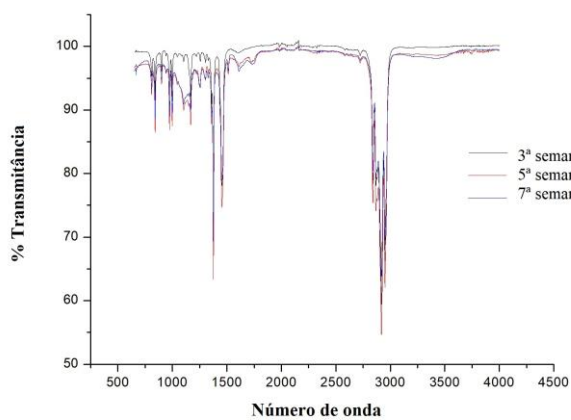
(c)



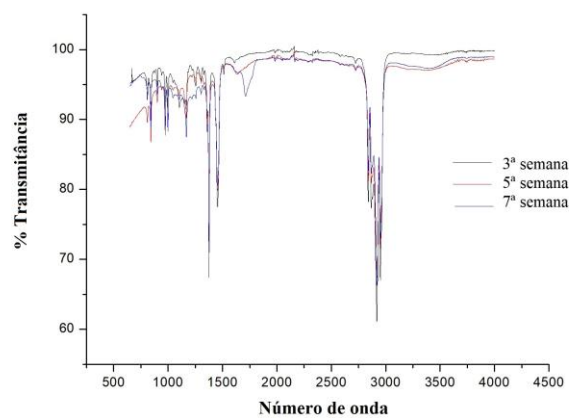
(d)



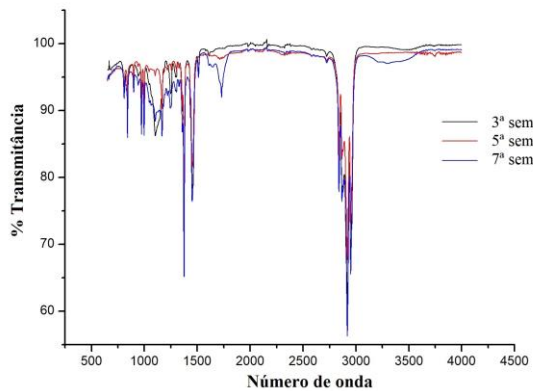
(e)



(f)



(g)



(h)

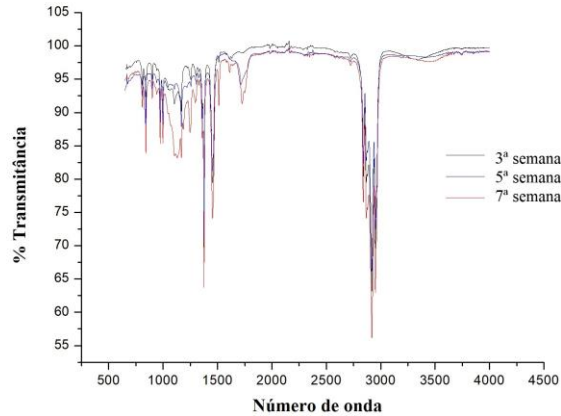


Figura 5.12. Espectro de FTIR das amostras: (a) PP, (b) PPI, (c) PPB400, (d) PPB500, (e) PPP400(f) PPP500, (g) PPE400 e (h) PPE500 durante a exposição à radiação UV.

Na Figura 5.12, observa-se picos intensos de 1481 a 1450 cm^{-1} , atribuídos à deformação angular fora do CH_2 . Os picos característicos em 2950 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento e flexão de CH_2 do polipropileno (ASLANZADEH e KISH, 2010). Esses picos estão presentes tanto no filme de PP puro quanto nos filmes de PP/TiO_2 , mostrando que a incorporação de nanopartículas de TiO_2 não alterou as características químicas da matriz polimérica. O aparecimento do pico na região da carbonila (1850-1690 cm^{-1}) indica a oxidação do material e está associado à presença de ligações C=O (ASLANZADEH e KISH, 2010). Também é possível observar um aumento na intensidade do pico em 1710 cm^{-1} com o aumento do tempo de exposição ao UV. Como a degradação foto-oxidativa começa a quebra nas ligações da cadeia do polímero e segue até a eliminação do material volátil, gerando cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres voláteis, que contribuem para o aumento dos grupos carbonila (MALÌK, HRIVÍK e ALEXYOVA, 1992). O índice de carbonila (IC) foi utilizado como uma medida da foto-oxidação do polímero, sendo calculado a partir da razão da absorção máxima em 1710 e em 1464 cm^{-1} (Figura 5.13).

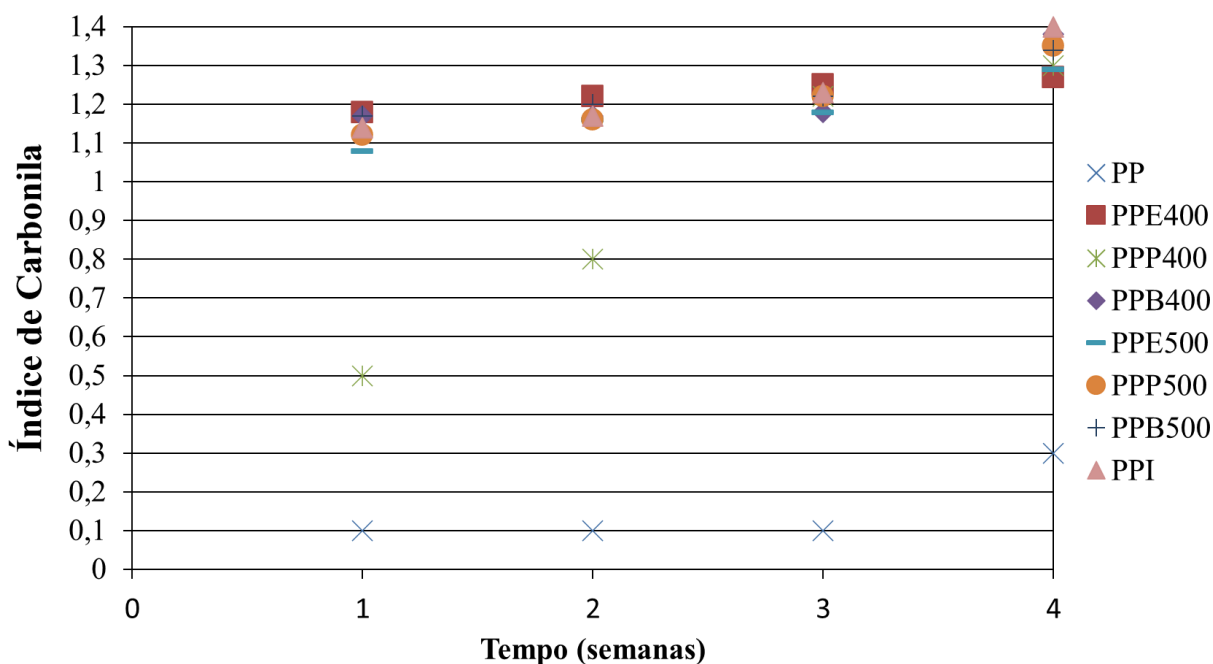


Figura 5.13. Índice de carbonila (IC) dos filmes de PP e de PP/TiO_2 após fotodegradação sob ultravioleta (UV).

Pela análise do índice de carbonila, é possível verificar que as amostras PPI, PPE400, PPB400 e PPP500 apresentaram maior IC que as amostras PPB500, PPP400 e PP, o que indica que ocorreu maior oxidação desses filmes. Esse resultado indica a influência da temperatura de calcinação na degradação dos filmes. A fotodegradação começa na interface entre o PP e o TiO₂ e depois se espalha pela superfície do filme. Com a diminuição do tamanho de partícula ou aumento na área superficial, a área de interface entre o PP e o TiO₂ aumenta, o que contribui com aumento da fotodegradação (KAMRANNEJAD *et al.*, 2014). Além disso, a intensidade da banda de carbonila aumentou com o aumento do tempo de exposição dos filmes de PP/TiO₂, de acordo também com os dados do espectro de FTIR (Figura 3.12). Assim, é possível concluir que a foto-oxidação é muito mais intensa em filmes de PP/TiO₂ do que de PP puro, o que comprova que a adição de TiO₂ que acelera a foto-oxidação da matriz de polipropileno. O aumento na atividade fotocatalítica dos filmes de PP/TiO₂ pode ser atribuído devido a uma sinergia que ocorre quando as fases anatase e rutilo do TiO₂ interagem, e devido ao pequeno tamanho de partícula e à elevada área superficial (GARCÍA-MONTELONGO *et al.*, 2014). A técnica desenvolvida, a síntese *in situ* de partículas de TiO₂ diretamente na solução polimérica, permite uma interação maior polímero-partícula, facilitando a fotodegradação do filme.

Conclusões

Nesse trabalho foi desenvolvida uma metodologia (*in situ*) para sintetizar TiO₂ nanoestruturado diretamente na solução de polipropileno em uma única etapa. A finalidade era a obtenção de filmes de PP/TiO₂ com atividade antibacteriana e fotodegradáveis. A síntese *in situ* se mostrou uma forma eficiente de obter partículas bem dispersas e distribuídas na matriz polimérica. Os filmes obtidos com essa técnica apresentaram melhoria nas propriedades fotocatalíticas e antibacterianas quando comparados aos filmes obtidos com a outra rota de síntese estudada. A técnica *in situ* eliminou a necessidade de se adicionar a etapa complementar de calcinação para promover cristalinidade ao TiO₂. As partículas geradas apresentaram mistura entre as fases anatase (~62 %) e rutilo (~38 %) com cristalito de diâmetro médio de 7,7 nm e área superficial de 159,8 m².g⁻¹.

A segunda rota de síntese estudada foi a confecção de filmes de PP/TiO₂ utilizando cargas de TiO₂ previamente preparadas pelo método sol-gel. As partículas foram obtidas a partir de três diferentes soluções com o precursor butóxido de titânio: uma com etanol, outra com butanol e por fim uma com propanol. Todos os xerogéis obtidos foram secados e o pó calcinado a 400 °C ou a 500 °C para induzir a formação de cristais. Houve uma tendência favorável ao aumento da área superficial utilizando o solvente menos polar (butanol) com a menor temperatura de calcinação. O aumento da temperatura provocou diminuição da área superficial para todas as amostras bem como aumento do diâmetro do cristalito. A escolha do solvente não impactou em mudança relevante no percentual das fases cristalinas para cada amostra.

Quanto à propriedade antibacteriana, foi verificado que a inativação de cada tipo de bactéria depende das características morfológicas e cristalinas do TiO₂. As partículas de Titânia com maior área superficial, mas baixa cristalinidade, mostraram eficiência antibacteriana limitada apenas contra bactérias Gram-positivas, que são do tipo menos resistente. Por outro lado, partículas de TiO₂ com elevada cristalinidade, mas com baixa área superficial, foram incapazes de superar a barreira imposta pela espessa camada de peptidoglicano das células Gram-positivas. As partículas sintetizadas com etanol ou butanol e calcinadas a 500 °C (E500 e B500) apresentaram balanço entre as propriedades de área superficial e de cristalinidade, o que contribuiu para uma ação antibacteriana com redução de quase 100 % dos microrganismos em cada teste. As amostras obtidas pelo

método *in situ* se mostraram versáteis tanto para a redução de bactérias Gram-positivas quanto Gram-negativas, permitindo percentual de sobrevivência de colônias de no máximo 10 %.

No que diz respeito à atividade fotocatalítica, foi observada fotodegradação de 21 % do filme de PP utilizando TiO₂ preparado pelo método sol-gel com etanol como solvente e com tratamento térmico de 400 °C. Um percentual de 18 % de fotodegradação do filme de PP/TiO₂ obtido por via *in situ* ocorreu em sete semanas. Os resultados apontam que o desempenho do TiO₂ como fotocatalisador está fortemente atrelado principalmente à área superficial. As partículas de maior área superficial, ou seja, as obtidas *in situ* e as obtidas via sol-gel e tratadas a 400 °C foram mais eficazes do que as tratadas a 500 °C. Além disso, as partículas tratadas a 500 °C que apresentaram melhor desempenho foram as que tiveram maior cristalinidade, o que beneficiou a diminuição da taxa de recombinação elétron-lacuna.

Esse estudo apresentou discussões necessárias para o futuro desenvolvimento de plásticos que possam ser degradáveis a céu aberto. Mostrou os primeiros passos para a confecção de filmes de PP com presença de partículas fotocatalisadoras de TiO₂, que ao serem irradiadas por UV permitem a degradação do polímero, limitando a extensão da poluição ambiental por plásticos. Além disso, a ação antibacteriana do TiO₂, torna os filmes plásticos contendo esse agente forte candidatos para a confecção de embalagens de alimento, pois protegem o alimento da deterioração, aumentando o tempo de prateleira. A diminuição do crescimento bacteriano, bem como a destruição da célula impedem que o alimento sofra contaminação, prevenindo o surgimento de possíveis doenças pela ingestão do alimento contaminado.

Tanto a rota de produção prévia de partículas de TiO₂ com incorporação posterior ao polímero quanto à rota *in situ* são favoráveis para a produção de embalagens de PP/TiO₂. A vantagem da rota *in situ* é justamente a obtenção de características favoráveis ao desempenho fotocatalítico e antibacteriano do TiO₂, sem gastos com etapas de calcinação, bem como maior facilidade de processamento com o polímero.



In situ synthesis of nanosized TiO₂ in polypropylene solution for the production of films with antibacterial activity

Natasha Vieira Sievers^a, Liliane Damaris Pollo^a, Gertrudes Corção^b, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo^a

^a Polymer Processing Technology Laboratory, Chemical Engineering Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Engenheiro Luiz Englert, s/n. Campus Central, ZC: 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Environmental Bacteriology Laboratory, Microbiology, Immunology and Parasitology Department, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Sarmento Leite, 500, Campus Central, ZC: 90050-170, Porto Alegre, RS, Brazil

Received 16 November 2019, Revised 12 February 2020, Accepted 14 February 2020, Available online 19 February 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122824>

[Get rights and content](#)

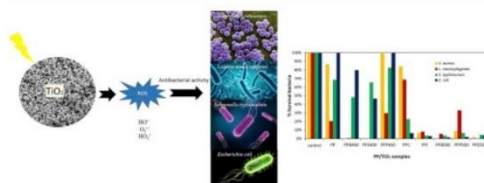
Highlights

- Preparation of antibacterial PP/TiO₂ by the *in situ* method.
- TiO₂ nanosized has small particle size, high surface area, and crystallinity.
- Anatase and rutile exert a synergistic effect on the antibacterial activity.
- The *in situ* method is the most simple route to obtain PP/TiO₂ films in a single step.
- TiO₂ obtained has antibacterial action for Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Abstract

This work reports a new method to obtain polypropylene/titanium dioxide (PP/TiO₂) films with antibacterial activity through the *in situ* synthesis of nanostructured TiO₂ directly in the polymer solution. In order to compare the performance of the different types of particles, TiO₂ particles were also prepared utilizing the sol-gel method and subsequently incorporated into the polymer to form PP/TiO₂ films. The obtained TiO₂ and PP/TiO₂ films were characterized by X-ray diffraction (XRD), dispersive scanning electron microscopy with dispersive energy (SEM/EDS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, and contact angle. The nanostructured obtained *in situ* presented small particle size (7.7 nm), high surface area (159.8 m².g⁻¹) and high crystallinity (even without heat treatment), presenting a mixture of anatase and rutile phases, which together exert a beneficial synergistic effect on the antibacterial properties of the TiO₂ particles. Experimental results showed a reduction of around 90% of the bacterial population. *In situ* method showed to be the simplest way to obtain PP/TiO₂ films in a single step, which can be used in manufacturing active packaging with antibacterial action for both Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Graphical abstract



Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros estão:

- Testes dos filmes embalando diferentes alimentos para comprovação do aumento do tempo de prateleira desses produtos.
- Avaliação dos subprodutos gerados na degradação foto-oxidativa dos filmes.
- Avaliação do tempo necessário para a degradação completa dos filmes e subprodutos formados durante o processo.
- Produção dos filmes por extrusão.
- Testes de fotodegradação utilizando luz solar.
- Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes.

Referências Bibliográficas

- Altan, M.; Yildirim, H. *J. of Mat. Sci. & Technol.*, **2012**, 28 (8), 686–692.
- Aslanzadeh, S.; Kish, M.H. *Fibers Polym.*, **2010**, 11, 710.
- Aydemir, D.; Uzun, G.; Gumus, H.; Yildiz, S.; Gumus, S.; Bardak, T; Gunduz, G. *Mater. Scie.*, **2016**, 22 (3), 1392–1320,.
- Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; David, L.; Cassagnau, P. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2010**, 48, 1213.
- Bahloul, W.; Bounor-Legaré, V.; Seytre, G.; Cassagnau, P. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2011**, 57, 86.
- Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P.; Vergnes, B. *AIChE J.*, **2011**, 57, 2174.
- Bahloul, W.; Oddes, O.; Bounor-Legaré, V.; Mélis, F.; Cassagnau, P. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 134, 399-406.
- Chawengkijwanich, C.; Hayata Y. *Int. J. Food. Microbiol.* **2008**, 123(3), 288-92.
- Cheng, Q.; Li, C.; Pavlinek, V.; Saha, P.; Wang, H. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 4154–4160.
- Chockalingam, K.; Ganapathy, A.; Paramasivan, G.; Govindasamy, M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, 94 (8), 2499-2505.
- Das, K.; Panda, S.; Chaudhuri, S. *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310, 3792.
- Delekar, S. D.; Yadav, H. M.; Achary, S. N.; Meena, S. S.; Pawar, S. H. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 263, 536-545.
- Dutch Polymer Institute – DPI. Disponível em www.polymers.nl
- Esteves, A.C.C.; Timmons, A.B.; Trindade, T. *Química Nova*, **2004**, 27(5), 798-806.
- Esthappan, S. K.; Kuttappan, S. K.; Joseph, R.; *Materials and Design*, **2012**, 37, 537.
- Fox, M.A.; Dulay, M.T. *Chem. Rev.* **1993**, 93(1), 341-357.
- Fu, G.; Vary, P.S.; Lin, C.T. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 8889-8898.
- Galdiero, S.; Falanga, A.; Cantisani, M.; Tarallo, R.; Della Pepa, M.E.; D’Orianno, V.; Galdiero, M. *Curr. Protein. Pept. Sci.* **2012**, 13(8), 843–854.

- García-Montelongo, X.L.; Martínez-de-la Cruz, A.; Vázquez-Rodríguez, S.; Torres-Martínez, L. M. *Mat. Res. Bull.* **2014**, *51*, 56–62.
- Gemili, S.; Yemenicioglu, A.; Altinkaya, S. A. *J. Food. Eng.* **2009**, *90*(4), 453-462.
- Hamid, A. M.; Rahman, A. I. *Malaysian J. Chem.* **2003**, *5* (1), 086-091.
- Herrmann, J.M. *Catal Today*, **1999**, *53*, 115–129.
- Kamrannejad, M.M.; Hasanzadeh, A.; Nosoudi, N.; Mai, L.; Babaluo, A.A. *Mat. Res.* **2014**, *17*(4): 1039-1046.
- Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Chung, S. T.; Son, S. M. *J. of Cryst. Growth.* **2003**, *254*(3-4), 405-410.
- Khin, M.M.; Nair, A.S.; Babu, V.J.; Murugan, R.; Ramakrishna, S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8075–8109.
- Kubacka, A., Cerrada, M.L, Serrano, C., Fernández-García, M., Ferrer, M. J. *Nanosc. Nanotech.*, **2008**, *6*, 3241-3246.
- Kumar, S.; Maiti, P. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 67449–67480.
- Jalvo, B.; Faraldos, M.; Bahamonde, A.; Rosal, R. J. *Hazard. Mater.* **2017**, *340*, 160–170.
- Juliet, S.S.; Ramalingom, C.; Ravidhas, A.; Ezhil Raj, M. S. *J. Appl. Phys.* **2017**, *9* (4), 32-39.
- Liu, B.; Aydil, L. E. *Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985.
- Liu, S.; Huang, K. *Sol. Energy Mater Sol. Cell*, **2005**, *85*, 125–131.
- Malík, J.; Hrivík, A.; Alexyová, D.; *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, *35*, 125–130.
- Mattson, K.; Hansson, L.A. *T. Env. Sci.: Process. Impact.* **2015**, *17*, 1712–1721.
- Mesgari, Z.; Gharagozloub, M.; Khosravi, A.; Gharanjig, K. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *411–412*, 139–145.
- Mogyorosi, K.; Dekany, I.; Fendler, H. J. *Langmuir*, **2003**, *19*, 2938-2946.
- Momeni, M.M., Ghayeb, Y., Davarzadeh, M. *Mater. Sci: Mater Electron.* **2015**, *26*, 1560–1567.
- Momeni, M.M., Ghayeb, Y., Ghonchehi, Z. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 8735–8741.
- Momeni, M.M., Ghayeb, Y. *J. Mol. Catal, A: Chem.* **2016**, *417*, 107-115.
- Momeni, M.M., Hakimian, M., Y., Kazempour, A. *Ceram. Int.* **2015**, *41*, 13692-13701.

Mu, Q.; Li, Y. ; Wang, H.; Zhang, Q. J. Colloid Interface Sci, **2012**, *365*, 308–313.

Mustansar, H.C. Elsevier, **2017**, New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation.

Ogier, L.; Rabello, M.S.; White, J.R. J. Mater. Science. **1995**, *30(29)*, 2364-2376.

Oh, C.W.; Seong, G.D.L. Park, S.; Ju, C.S.; Hong, S.S. React. Kinet. Catal.Lett., **2005**, *85*, 261.

Ou, H.H, Lo, S.L. **2007**, *58*, 179–191.

Park, I.; Jang, S.; Hong, S. J.; Vittal, R.; Kim, K. Chem. Mater. **2003**, *15*, 4633-4636.

Paul, S.; Choudhury, A. Appl. Nanosci. **2014**, *4*, 839–847.

Peiro, A. M.; Peral, J.; Domingo, C.; Domenech, X.; Ayllon, J. Chem. Mater. **2001**, *13*, 2567-2573.

Peng, X., Chen, A. J. Mater. Chem., **2004**, *14*, 2542–2548.

Rincón, A.G.; Pulgarin, C. Appl. Catal B: Environ., **2004**, *49*, 99–112

Rodriguez, E. F.; Xia, F.; Chen, D.; Hollenkamp, A. F.; Caruso, R.A. J. Mater. Chem. A. **2016**. *4(20)*, 7772-7780.

Roy, A.S.; Parveen, A; Koppalkar, A.R.; Prasad, M., J. Biomater. Nanobiotechnol, **2010**. *1 (1)*, 37–41.

Saalinraj, S.; Ajithprasad, K.C.. Mater. Today: Proc. **2017**, *4*, 4372–4379.

Sawanyama, P., Yasumori, A., OkadaK. Mater. Res. Bull., **1998**, *33(5)*, 795-801.

Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. J Chem Phys, **2003**, *107*, 1028–1036.

Sharif, S.; Singh, M.; Kim, S.J.; Schaefer, J. J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131(20)*, 7023–7030.

Swoboda, J.G.; Campbell, J.; Meredith, T.C.; Walker, S. Chembiochem., **2010**, *11(1)*, 35–45.

Silva, R.; Oliveira, R. Polym. Compos. **2015**, *36*, 517-526.

Silva, R.; Pistor, V.; Vanghetti, J.C.P. Int. J. Plast. Technol. **2016**, *20*, 67-78.

Stallings, W. E.; Lamb, H. Langmuir **2003**, *19*, 2989-2994.

Tokiwa, Y.; Calabia, B.P.; Ugwu, C.U.; Aiba, S. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10*, 3722–3742.

Thomas, R.T.; Sandhyarani, N. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 14080–14087.

Tsai, S. J.; Cheng, S. *Catal Today*, **1997**, *33*, 227-237.

Tsai, C.C.; Teng, H. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4352–4358.

Tsevis, A.; Spanos, N.; Koutsoukos, P. G.; Van, A. L. J.; Lyklema, J. J. *Chem Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94* (2), 295-300.

Tortora, G.T. *Microbiologia*. 6a ed. Porto Alegre: Artes Médicas Sul, 2000, 827.

Vollmer, W.; Seligman, S.J. *Trends Microbiol.*, 2009, *18* (2), 59-67.

Xing, Y.; Li, X.; Zhang, L.; Xu, Q.; Che, Z.; Li, W.; Bai, Y.; Li, K. *Prog. Org. Coat.*, **2012**, *73*, 219-224.

Wang, C.C.; Ying, J.Y. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3113-3120.

Wang, C.; Deng, Z.X.; Zhang, G.; Fan, S.; Li, Y. *Powder Technol.* **2002**, *125*(1), 39-44.

Wardle, B. **Principles and Application of photochemistry**, Wiley. **2009**.

Wu, Yu-Chun; Tai, Yu-Chuen. *J. Nanopart. Res.* **2013**, *15*, 1686.

Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D.I.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *Nature.* **1998**, *396*, 52–155.

Zapata, P.A.; Zenteno, A.; Amigó, N.; Rabagliati, F.M.; Sepúlveda, F.; Catalina, F. *Polym. Degrad. Stab*, **2016**, *133*, 101-107.

Zapata, P.A.; Rabagliati, F.M.; Lieberwirth, I.; Catalina, F.; Corrales, T.; *Polym. Degrad. Stab*, **2014**, *109*, 106-114.

Zhang, L.; Bai, H.; Liu, L.; Sun, D.D. *Chem. Eng. J.* **2018**, v.334, 1309–1315.

Zhang, Z.B.; Wang, C.C.; Zakaria, R.; Ying, J.Y. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 10871.

Zhou, J.; Zhao, G.; Song, B.; Han, G. *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, *13*, 2244.

Apêndice

Apêndice A

Determinação da energia de *band gap*

A seguir será descrito o procedimento usado para determinação do valor de E_g . Como exemplo, será considerada a amostra TiO_2 sintetizada *in situ* (I), cuja curva de absorção está demonstrada na Figura A1.

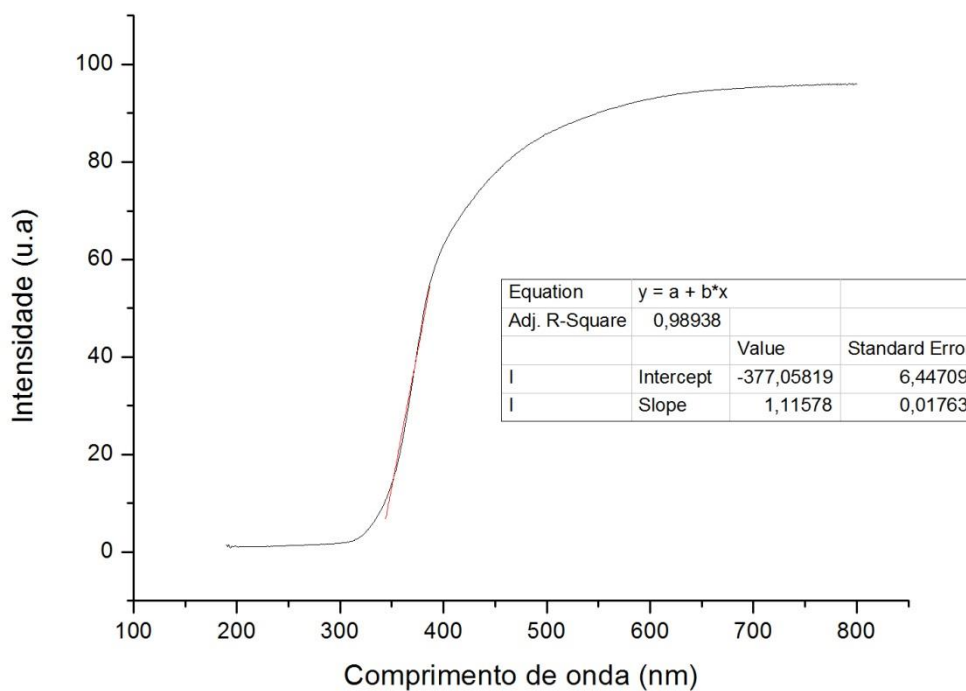


Figura A1: Espectro de refletância difusa UV-visível da amostra I.

Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8, traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, ilustrada pela linha vermelha na Figura A1, gerando a

$$y = ax + b$$

Sendo y a absorbância, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular.

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$. A equação abaixo apresenta o cálculo para a amostra I.

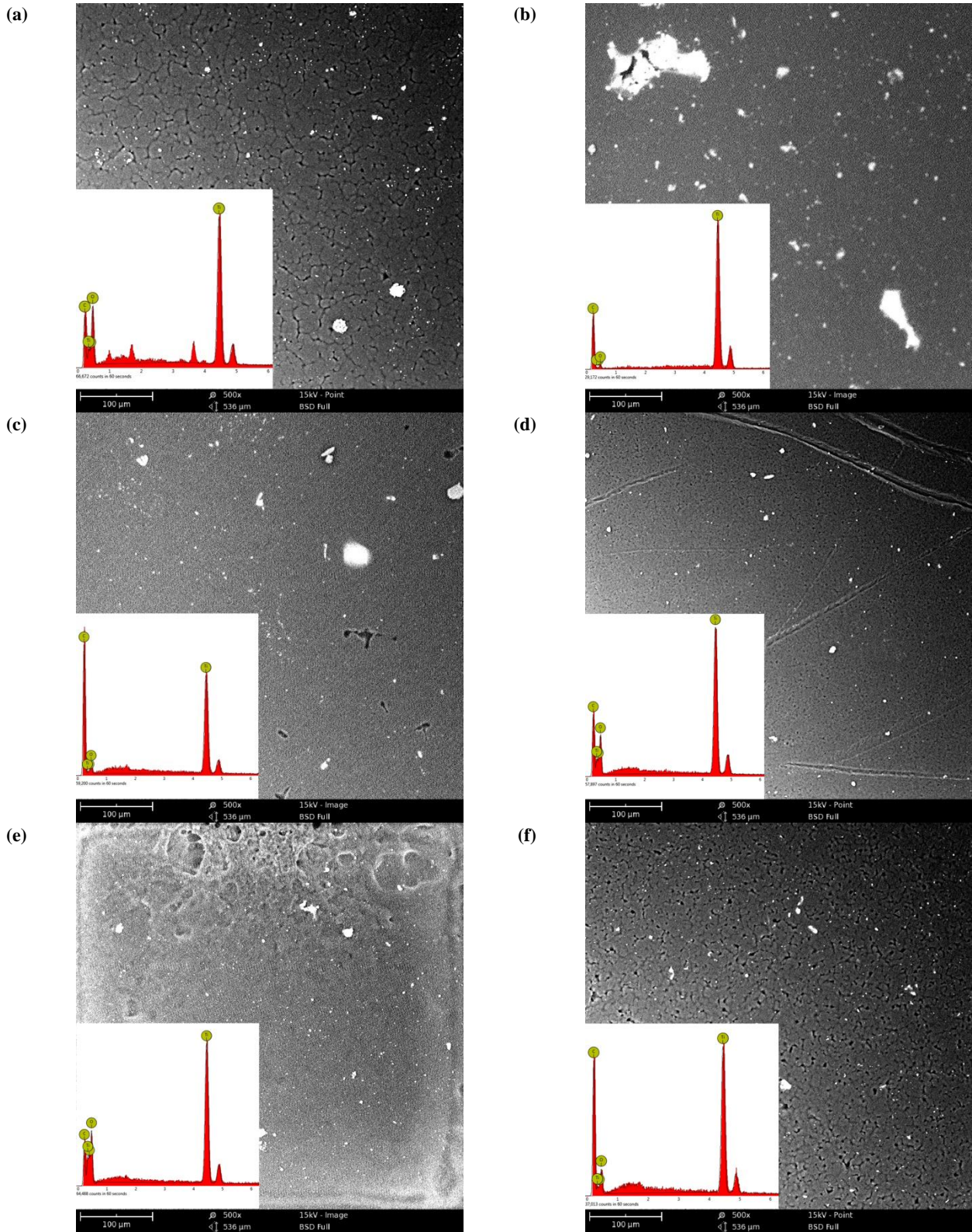
$$\lambda_g = \frac{2,90915}{0,00577} = 337,93 \text{ nm}$$

Aplicando-se este comprimento de onda na Equação: $E_g = \frac{hc}{\lambda_g}$, obtém-se o valor da energia de band gap.

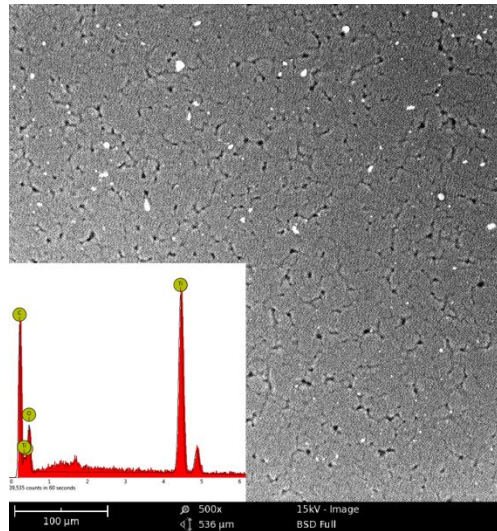
$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \times 2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}}{337,93 \text{ nm}} = 3,67 \text{ eV}$$

Apêndice B

Composição dos filmes de PP/TiO₂



(g)



Imagens obtidas por MEV-EDS dos filmes de PP/TiO₂ (a) PPB400, (b) PPP400, (c) PPE400, (d) PPB500, (e) PPP500, (f) PPE500 e (g) PPI.

Apêndice C

Dados do experimento de contagem do número de colônias bacterianas

Relação entre a amostra estudada e o número de unidades formadoras de colônias
(UFC.mL⁻¹) em 48 h de estocagem a 35 °C.

Bacteria	Amostra	UFC.mL⁻¹	Log (UFC.mL⁻¹)
<i>Staphylococcus aureus</i>	Controle	$1,50 \times 10^8$	8,2
	PP	$1,30 \times 10^8$	8,1
	PPB400	$2,00 \times 10^8$	5,3
	PPE400	$6,00 \times 10^5$	5,8
	PPP400	$2,00 \times 10^8$	8,3
<i>Listeria monocytogenes</i>	Controle	$5,38 \times 10^{10}$	10,7
	PP	$1,10 \times 10^{10}$	10,0
	PPB400	$3,50 \times 10^8$	8,5
	PPE400	$3,10 \times 10^7$	7,5
	PPP400	$1,60 \times 10^{10}$	10,2
<i>Salmonella typhimurium</i>	Controle	$6,40 \times 10^8$	8,8
	PP	$4,40 \times 10^8$	8,6
	PPB400	$3,10 \times 10^8$	8,5
	PPE400	$4,20 \times 10^8$	8,6
	PPP400	$5,30 \times 10^8$	8,7
<i>Escherichia coli</i>	Controle	$2,60 \times 10^8$	8,4
	PP	$2,60 \times 10^8$	8,4
	PPB400	$1,20 \times 10^8$	8,1
	PPE400	$7,00 \times 10^8$	7,8
	PPP400	$2,40 \times 10^8$	8,4

Relação entre a amostra estudada e o número de unidades formadoras de colônias
(UFC.mL⁻¹) em 48 h de estocagem a 35 °C.

Bacteria	Amostra	UFC.mL⁻¹	Log (UFC.mL⁻¹)
<i>Staphylococcus aureus</i>	Controle	$9,00 \times 10^8$	9,0
	PPC	$7,60 \times 10^8$	8,9
	PPI	$6,00 \times 10^7$	7,8
	PPB500	$2,90 \times 10^6$	6,5
	PPP500	$8,00 \times 10^7$	7,9
	PPE500	$1,60 \times 10^7$	7,2
<i>Listeria monocytogenes</i>	Controle	$3,63 \times 10^9$	9,6
	PPC	$2,50 \times 10^9$	9,4
	PPI	$3,00 \times 10^8$	8,5
	PPB500	$2,00 \times 10^8$	8,3
	PPP500	$1,20 \times 10^9$	9,1
	PPE500	$8,88 \times 10^6$	6,9
<i>Salmonella typhimurium</i>	Controle	$3,50 \times 10^{10}$	10,5
	PPC	$8,00 \times 10^9$	9,9
	PPI	$1,30 \times 10^9$	9,1
	PPB500	$1,30 \times 10^8$	9,1
	PPP500	$2,30 \times 10^9$	9,4
	PPE500	$1,50 \times 10^9$	9,2
<i>Escherichia coli</i>	Controle	$1,10 \times 10^{10}$	10,0
	PPC	$7,00 \times 10^8$	8,8
	PPI	$3,20 \times 10^8$	8,5
	PPB500	$1,70 \times 10^8$	8,2
	PPP500	$2,30 \times 10^8$	8,4
	PPE500	$4,40 \times 10^8$	8,6

ANEXO 1



Folha de Dados

Revisão 15 (Setembro/17)

Polipropileno H 503

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

O H 503 é uma resina de Polipropileno de baixo índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção, rãfia, filmes biorientados e extrusão geral. O H 503 apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Tampas *flip-top* e com dobradiças integradas; Peças de parede espessa; Eletrodomésticos; Compostos; Monofilamento para cordas, cabos de amarração, redes de pesca, cerdas para escovas e vassouras; sacarias industriais; cortinas e coberturas para aviário e agricultura.

Processo:

Moldagem por Injeção, Extrusão de Fibras, Extrusão de Rãfia.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	3,5

Propriedades Típicas:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1300
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	97
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	30
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	155

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

Observações Finais:

1. Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros definidos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
2. As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
3. Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.
4. Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
5. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
6. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento de soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano. Em relação às embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto que terão contato com soluções parenterais, tendo em vista que a Braskem não possui informações suficientes para recomendar o uso do produto nas diferentes aplicações e condições específicas, caberá ao cliente fazer as avaliações necessárias de forma a confirmar o atendimento à legislação específica aplicável.
8. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

ANEXO 2

10/03/2020

CFR - Code of Federal Regulations Title 21



[FDA Home](#)³ [Medical Devices](#)⁴ [Databases](#)⁵

CFR - Code of Federal Regulations Title 21

The information on this page is current as of April 1 2019.

For the most up-to-date version of CFR Title 21, go to the [Electronic Code of Federal Regulations \(eCFR\)](#).⁶

[Code of Federal Regulations]

[Title 21, Volume 1]

[Revised as of April 1, 2019]

[CITE: 21CFR73.575]

TITLE 21--FOOD AND DRUGS

CHAPTER I--FOOD AND DRUG ADMINISTRATION

DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES

SUBCHAPTER A--GENERAL

PART 73 -- LISTING OF COLOR ADDITIVES EXEMPT FROM CERTIFICATION

Subpart A--Foods

Sec. 73.575 Titanium dioxide.

(a) Identity. (1) The color additive titanium dioxide is synthetically prepared TiO_2 , free from admixture with other substances.

(2) Color additive mixtures for food use made with titanium dioxide may contain only those diluents that are suitable and that are listed in this subpart as safe in color additive mixtures for coloring foods, and the following: Silicon dioxide, SiO_2 and/or aluminum oxide, Al_2O_3 , as dispersing aids--not more than 2 percent total.

(b) Specifications. Titanium dioxide shall conform to the following specifications:

Lead (as Pb), not more than 10 parts per million.

Arsenic (as As), not more than 1 part per million.

Antimony (as Sb), not more than 2 parts per million.

Mercury (as Hg), not more than 1 part per million.

Loss on ignition at 800 deg. C. (after drying for 3 hours at 105 deg. C.), not more than 0.5 percent.

Water soluble substances, not more than 0.3 percent.

Acid soluble substances, not more than 0.5 percent.

TiO₂, not less than 99.0 percent after drying for 3 hours at 105 deg. C.

Lead, arsenic, and antimony shall be determined in the solution obtained by boiling 10 grams of the titanium dioxide for 15 minutes in 50 milliliters of 0.5N hydrochloric acid.

(c) Uses and restrictions. The color additive titanium dioxide may be safely used for coloring foods generally, subject to the following restrictions:

(1) The quantity of titanium dioxide does not exceed 1 percent by weight of the food.

(2) It may not be used to color foods for which standards of identity have been promulgated under section 401 of the act unless added color is authorized by such standards.

(d) Labeling. The label of the color additive and any mixtures intended solely or in part for coloring purposes prepared therefrom shall conform to the requirements of 70.25 of this chapter.

(e) Exemption from certification. Certification of this color additive is not necessary for the protection of the public health and therefore batches thereof are exempt from the certification requirements of section 721(c) of the act.