



Utilização de titanato de cálcio em embalagens poliméricas

Use of calcium titanate in polymeric packaging

Jaqueline Pastro¹, Alessandra Machado-Lunkes², Wagner da Silveira³

RESUMO

Os materiais vítreos e vitrocerâmicos funcionais vêm sendo extensivamente estudados nas últimas décadas devido às suas características ímpares, as quais podem ser exploradas em diversas aplicações, como em revestimentos impermeáveis, janelas inteligentes e até em biovidros. Partindo desta gama de aplicações e sabendo que ainda há espaço para a utilização dos titanatos em novas aplicações. Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de vitrocerâmicos pelo processo de fusão, no qual possam ser nucleadas fases dispersas de em uma matriz a base de SiO₂. O processo de fabricação envolveu a mistura e fusão de óxidos precursores (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) e carbonatos (CaCO₃) em cadinhos de alumina. Em seguida, com o material fundido foi obtido fritas e placas de vitrocerâmica que foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX), Análise Térmica Diferencial (DTA), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX). O material obtido também foi adicionado a uma solução filmogênica para avaliar o comportamento do mesmo.

PALAVRAS-CHAVE: atividade antibacteriana; titanat; vitrocerâmica.

ABSTRACT

Functional glass and glass-ceramic materials have been extensively studied in recent decades due to their unique characteristics, which can be explored in various applications, such as waterproof coatings, smart windows and even bioglass. Starting from this range of applications and knowing that there is still room for the use of titanates in new applications. In this work, the development of glass-ceramics through the fusion process was proposed, in which dispersed phases can be nucleated in a SiO₂-based matrix. The manufacturing process involved mixing and fusing precursor oxides (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) and carbonates (CaCO₃) in alumina crucibles. Then, with the melted material, frits and glass-ceramic plates were obtained, which were characterized by X-ray Diffractometry (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray Fluorescence Spectrometry (FRX). The material obtained was also added to a film-forming solution to evaluate its behaviour.

KEYWORDS: antibacterial activity; titanate; glass ceramic.

INTRODUÇÃO

O Titanato de Cálcio (CT) (CaTiO₃) é classificado como uma perovskita e tem sido objeto de investigação devido às suas propriedades elétricas e dielétricas (BALACHANDRAN; EROR, 1982; PULI *et al.*, 2011). Este composto é um óxido quimicamente e termicamente estável, e tem sido empregado em dispositivos eletrônicos, principalmente como um material dielétrico em condições específicas de temperatura e de frequência.

¹ Bolsista do CNPq. Universidade Tecnologia Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: jaquelinepastro@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 9451069030536074.

² Docente no Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. E-mail: amachado@utfpr.edu.br. ID Lattes: 9970617360931344.

³ Docente no Departamento de Engenharia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil. Email: wagnersilveira@utfpr.edu.br. ID Lattes: 6151875285614236.



Alguns compostos metálicos inorgânicos como óxido de zinco, óxido de cobre e prata, já foram estudados quanto ao seu potencial antimicrobiano quando empregados em nanoescala (FERREIRA, 2015; ARAB, 2018; XIE *et al.*, 2019). O estudo realizado por Shuai *et al.* (2020), incorporou nanopartículas de titanato de bário e nanopartículas de prata em fluoreto de polivinilideno e obteve ação antimicrobiana considerável frente a *Escherichia coli* e Shah *et al.* (2018), ao utilizar nanopartículas de titanato de bário, observou atividade antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*. Já ensaios in vivo e in vitro realizados com titanato de cálcio em nanoescala, contendo iodo, demonstraram boa capacidade antibacteriana contra *S.aureus* (IKEDA *et al.*, 2022).

Em virtude da capacidade de vários materiais que apresentam titânio em sua composição em apresentarem ação antimicrobiana e da sua possível incorporação em embalagens alimentícias. Neste trabalho foi estudada a incorporação do titanato de cálcio em algum material polimérico que possa ser usado em filmes de embalagem e possua atividade antimicrobiana.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos vidros de interesse deste trabalho, por meio da técnica de fusão/resfriamento, as formulações dos óxidos precursores foram calculadas visando atingir a região de maior estabilidade para da fase CaTiO_3 . As formulações (composições) definidas para a obtenção do Vidro Ca-Si (fase que se deseja obter CaTiO_3) é: BaCO_3 47,50(%P); SiO_2 23,75(%P); TiO_2 23,75(%P) e Al_2O_3 5,00(%P).

Os pós-precursores foram misturados e moídos em um almofariz de ágata durante 2 h, em seguida, foram calcinados em forno de baixa temperatura a 750°C (calcinação) durante 1 h e moídos novamente durante 2h. Os precursores foram, então, transferidos para cadinhos de alumina de alta densidade e submetidos à técnica de fusão/resfriamento. Estes foram fundidos, em um forno de alta temperatura (SERVIFOR), sem controle de atmosfera, sendo sua temperatura de fusão de 1650°C . O vidro fundido foi depositado em um molde metálico sendo carimbado e outra parte foi utilizado para se produzir fritas. Posteriormente foram tratados termicamente para sua cristalização.

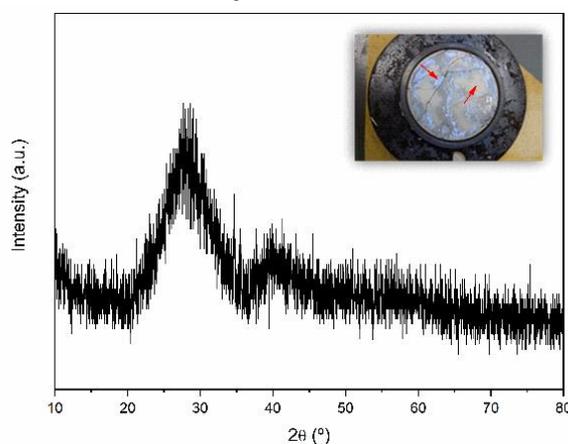
Para a caracterização do material vitrocerâmico, foram utilizadas as seguintes técnicas: Fluorescência de Raios X (FRX), Análise Térmica-AT (TG/DSC/DTA), Difração/Difratometria de Raios X (DRX).

Para carrear o titanato de cálcio foi preparada uma solução filmogênica de acordo com Vanin (2021) com algumas modificações. As nanopartículas de titanato (0,5% m/m) de cálcio foram diluídas em 50 mL de água com agitação constante por cerca de 30 minutos; após foi realizado a dispersão de 3,33% de fécula de mandioca (Pinduca Alimentos, Brasil). Então foi realizado o aquecimento da mistura até 90°C em banho-maria com agitador magnético por 10 minutos. Em seguida, foi adicionado 0,072% de ácido cítrico (Dinâmica, Brasil) e, após, resfriamento até 60°C para a adição de 1,388% de glicerol. A solução foi levada para agitação mecânica a 900 RPM por 10 minutos e foi posteriormente depositada uma quantidade de cerca de 16 g em placas de Petri com diâmetro de 14 cm, em cada placa e seca em estufa a 50°C por, aproximadamente, 48 horas. Neste experimento foi observado o comportamento do titanato de cálcio durante o processo para avaliar a melhor maneira de incorporá-lo a solução filmogênica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os padrões DRX da amostra do vidro Ca-Si (BOCCACCINI *et al.*, 2007), sendo que a banda larga localizada em torno da 25° é característica de materiais não cristalinos (sem ordem de longo alcance), o que confirma que o material possui uma estrutura predominante amorfa. É possível observar pequenos picos em torno de 28° e 45° para a frita e 28° e 41° para a amostra depositada no alvo, sendo que tais picos indicam o início da cristalização do material.

Figura 1 - Difratoograma da amostra depositado no molde metálico do vidro Ca-Si (b).



Fonte: Autores (2023).

Para confirmar a formulação do vidro produzido, a Tabela 1 apresenta a composição proposta e a análise química semiquantitativa do vidro Ca-Si via espectrometria de FRX. É possível observar que as porcentagens dos óxidos constituintes do vidro são muito próximas das porcentagens da formulação proposta.

Tabela 1 – Comparação da formulação definida inicialmente e análise química semiquantitativa total por espectrometria de fluorescência de Raios X do vidro Ca-Si depositado no molde metálico e frita.

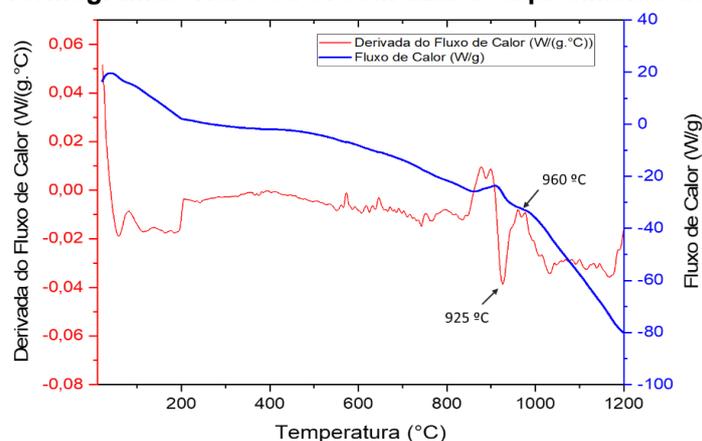
	Composição Proposta (%P)	Composição encontrada no molde metálico (%P)	Composição encontrada na Frita (%P)
CaO (%)	47,50	46,324	46,320
SiO ₂ (%)	23,75	22,845	22,853
TiO ₂ (%)	23,75	22,225	22,222
Al ₂ O ₂ (%)	5,00	8,034	0,338
Fe ₂ O ₃ (%)		0,012	0,013

Fonte: Autores (2023).



O vidro Ca-Si foi submetido à análise térmica até 1300°C, em uma razão de aquecimento de 15°C/min (Figura 2) para a determinação da temperatura de cristalização. Com essa temperatura definida é possível, então, determinar a temperatura na qual será realizado o tratamento térmico para a cristalização do vidro para se obter o material vitrocerâmico. É possível observar apenas duas variações consideráveis no fluxo de calor, uma referente à reação endotérmica em torno de 40°C, relacionada à dessorção de água na superfície do material vítreo, e outra referente à reação exotérmica em 925°C, relacionada à cristalização do vidro (TP). Desta forma, foi fixada uma temperatura arbitrária logo acima do pico de cristalização e o vidro Ca-Si foi, posteriormente, tratado termicamente para a produção das vitrocerâmicas. Foi arbitrado como temperatura de patamar térmico 960°C e os tempos de permanência foram: 30 minutos, 2 horas, 4 horas e 6 horas.

Figura 2 - Termogramas Vidro Ca-Si com taxa de aquecimento de 15°C/min.

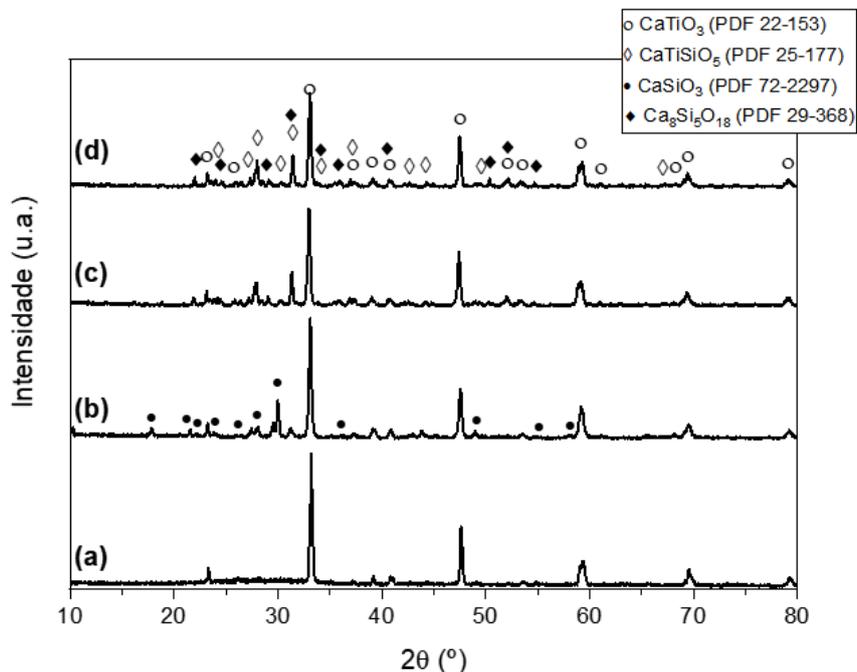


Fonte: Autores (2023).

Os padrões de DRX para as amostras vitrocerâmicas obtidas a partir do vidro Ca-Si tratado no patamar térmico de 960°C durante 30 minutos, 2, 4 e 6 horas estão presentes na Figura 3 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. Todas as amostras apresentaram como fase principal o CaTiO_3 (Titanato de Cálcio) ortorrômbico (CIF 2310618), bem cristalizado, identificado pelos picos característicos em torno de 33°, 48°, 59°, 69° e 79°.

Quanto a elaboração da solução filmogênica adicionada das nanopartículas de titanato de cálcio. Observou-se que as partículas não solubilizaram durante o procedimento e na ausência de agitação magnética, sedimentavam logo em seguida. Após a secagem da solução não foi possível fazer a retirada do filme da placa de Petri, o mesmo ficou completamente aderido à superfície de vidro. Ao tentar retirar o filme da placa constatou-se que a massa depositada na placa foi muito pequena e que houve um superaquecimento, causando a evaporação excessiva do conteúdo de água da solução, pois a massa de filme final foi insignificante, até mesmo a sua visualização ficou dificultada. Dessa forma entende-se que uma nova forma de elaboração de filme deve ser estudada para adicionar o titanato de cálcio.

Figura 3 - Difratograma do vidro Ca-Si tratado termicamente a 960°C, durante 30 minutos (a), 2 horas (b), 4 horas (c) e 6 horas (d).



Fonte: Autores (2023).

CONCLUSÃO

Foi possível preparar vidros e vitrocerâmicas e posteriormente nuclear predominantemente as fases Titanato de Cálcio (CT) em uma matriz a base de SiO_2 . Não foi possível obter as vitrocerâmicas apenas com uma fase cristalina. Através da análise térmica foi possível identificar a temperatura de cristalização e assim foi proposto diferentes tratamentos térmicos para verificar a evolução da cristalização desses materiais.

Agradecimentos

Ao CNPq por financiar o projeto e conceder a bolsa.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ARAB, F. E. **Avaliação da atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de zinco, óxido de cobre e prata em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas**. 2018. 95f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.



BALACHANDRAN, U.; EROR, N. Laser-induced raman scattering in calcium titanate. **Solid State Communications**, v. 44, p. 815-818, 1982.

BOCCACCINI, A.R.; CHEN, Q.; LEFEBVRE, L.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J. Sintering, crystallisation and behaviour of Bioglass-derived glass-ceramics. **Faraday Discuss**, v. 136, p. 27-44, 2007.

FERREIRA, T. P. M. **Obtenção e caracterização de revestimentos antimicrobianos de silicone com nanopartículas de prata para uso em embalagens ativa, utensílios e equipamentos via solution bloe spraying**. 2015. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

IKEDA, N.; FUJIBAYASHI, S.; YAMAGUCHI, S.; GOTO, K. *et al.* Bioactivity and antibacterial activity of iodine-containing calcium titanate against implant-associated infection. **Biomaterials Advances**, [S.L.], v. 138, p. 212952, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bioadv.2022.212952>.

PULI, V.S.; KUMAR, A.; CHRISEY, D.B.; TOMOZAWA, M. *et al.* Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics viasol-gel process: novel high-energy-density capacitors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 395403, 2011.

SHAH, A. A.; KHAN, A.; DWIVEDI, S.; MUSSARAT, J. *et al.* Antibacterial and Antibiofilm Activity of Barium Titanate Nanoparticles. **Materials Letters**, [S.L.], v. 229, p. 130-133, out. 2018. DOI. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.107>.

SHUAI, C.; LIU, G.; YANG, Y.; QI, F. *et al.* A strawberry-like Ag-decorated barium titanate enhances piezoelectric and antibacterial activities of polymer scaffold. **Nano Energy**, [S.L.], v. 74, p. 104825, ago. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104825>.

VANIN, L. P. **Obtenção e caracterização de embalagens antimicrobianas contendo nanopartículas de prata obtidas por síntese verde empregando extrato aquoso de macela (*Achyrocline satureioides*)**. 2021. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2021.

XIE, K.; ZHOU, Z.; WANG, L.; LI, G. *et al.* Long-Term Prevention of Bacterial Infection and Enhanced Osteoinductivity of a Hybrid Coating with Selective Silver Toxicity. **Advanced Healthcare Materials**, [S.L.], v. 8, n. 5, p. 1801465, 23 jan. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adhm.201801465>.