

EFEITO DO ZnO NA CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO PHB

N. G. Jaques¹, I. D. S. Silva, M. C. B. Neto¹, R. M. R. Wellen¹, E. L. Canedo²
nichollasemat@hotmail.com

¹ Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brazil

² Universidade Federal de Campina Grande, PB, 58429-140, Brazil

Resumo

Este trabalho teve como objetivo analisar a cristalização a frio do poli (3-hidróxibutirato) PHB, sob efeito da adição de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em concentrações entre 0-10% por peso. Os compostos de PHB foram produzidos num misturador interno e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e calorimetria exploratória diferencial (DSC), com taxas de aquecimento entre 5 e 30 °C/min. Através de imagens de MEV verificou-se boa dispersão das nanopartículas de ZnO na matriz de PHB. A adição de ZnO e as taxas de resfriamento influenciaram a cristalização do PHB; a cristalização a frio ocorreu em temperaturas mais baixas nos compostos com ZnO, e a exoterma de cristalização foi deslocada para temperaturas mais altas quando altas taxas de aquecimento foram empregadas.

Palavras chaves: PHB, ZnO, cristalização a frio, DSC.

INTRODUÇÃO

O poli (3-hidróxibutirato) (PHB) é um polímero da família dos polihidroxialcanoatos (PHA), e em virtude de suas características de biocompatibilidade, biodegradabilidade (1) e por ter um vasto campo de aplicações, alguns grupos de pesquisa vêm desenvolvendo trabalhos com este polímero, suas blendas (2) e compósitos (3 e 4)

O PHB é uma resina termoplástica e é possível processá-la por técnicas convencionais, como extrusão e injeção (3), porém este material é instável

termomicamente, sendo assim, é possível ocorrer degradação durante o processamento se não realizado sob condições adequadas.

A partir de alguns estudos realizados por nosso grupo de pesquisa, uma condição apropriada para o processamento foi determinada (5, 6 e 7), a qual foi empregada no desenvolvimento desse trabalho. A incorporação de ZnO ao PHB teve por objetivo o aumento da estabilidade térmica do compósito e o aumento da taxa da cristalização, de forma similar ao obtido na adição de negro de fumo a este polímero (8).

O ZnO é um pigmento inorgânico e tem características semicondutoras, além disso é utilizado na indústria da borracha e plástico pois tem um efeito bactericida e aumenta a estabilidade dos polímeros a raios UV.

Neste trabalho, os compostos de PHB/ZnO foram produzidos através de mistura no estado fundido, utilizando um misturador interno de laboratório, e a cristalização a partir do fundido investigada por DSC. O objetivo principal deste trabalho é analisar a cristalização a frio no PHB, sob efeito da adição de nanopartículas ZnO em diferentes concentrações, e taxas de aquecimento.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Materiais

As amostras de PHB foram fornecidas pela PHB Industrial SA (Brasil), e foram utilizadas sem um tipo de tratamento adicional. Este PHB, na verdade, é um copolímero que possui cerca de 4% em massa de 3-hidróxivalerato.

O óxido de zinco (ZnO) foi adquirido na Acros Organics (com pureza 99,5%), com uma área específica de 28 m²/g (de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller) e com um gap de 3,2 eV. Neste trabalho, o ZnO foi incorporado em uma matriz de PHB sem o uso de um agente dispersante.

2. Métodos

2.1 Preparação das misturas

Antes do processo de mistura, as amostras de PHB e ZnO foram secas a 80 °C por 6h, em estufa com circulação de ar para remover o ar e evitar a degradação do PHB.

As misturas foram realizadas num Reômetro Haake Rheomix 600, o tempo de processo foi 10 min, com uma temperatura de parede de câmara de 180 °C, sob uma velocidade de 60 rpm utilizando rotores de alta intensidade, tipo *rollers*. Foram produzidas composições com concentração de ZnO de 0 a 10% em peso.

2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no equipamento TA Instruments DSC Q20 V24,9, sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min para minimizar os efeitos de degradação do PHB (10 e 11). As amostras com cerca de 5 mg foram recobertas por papel alumínio para aumentar a taxa de transferência de calor (12). O ciclo térmico do ensaio foi realizado sob 4 etapas, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (~23°C) até a temperatura de 190 °C (primeiro aquecimento); nesta temperatura as mostras permaneceram por 3 minutos (ciclo isotérmico) com intuito de remover toda cristalinidade residual e apagar toda a história térmica do material; em seguida a massa fundida foi resfriada até 20 °C (primeiro resfriamento); em sequência a amostra foi reaquecida até 190°C (segundo aquecimento). Os ensaios ocorreram sob taxas constantes de aquecimento/resfriamento 5, 7.5, 10, 15, 20 e 30 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio. Os gráficos de DSC reportados neste trabalho foram obtidos durante o segundo aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fig. 1 mostra as curvas de cristalização a frio durante o reaquecimento do PHB, PHB/0,5%ZnO e PHB/10%ZnO. Observa-se que para todas as composições não há cristalização a frio sob a taxa de 5 °C/min, essa taxa é baixa o suficiente para permitir que toda a massa de PHB cristalize durante o resfriamento a partir do fundido. Com o aumento das taxas de reaquecimento nota-se um deslocamento das exotermas para temperaturas mais altas. A

carga ZnO influenciou na cristalização do PHB deslocando as exotermas para temperaturas mais baixas. Sob baixas taxas de aquecimento houve uma redução na intensidade dos picos, este fenômeno ocorreu provavelmente pelo fato de uma maior parte da massa fundida ter cristalizado durante a cristalização a partir do fundido, é possível também que em temperaturas mais altas tenham sido formados cristais com menor perfeição. Observa-se também que o ZnO teve um efeito acelerador da cristalização do PHB.

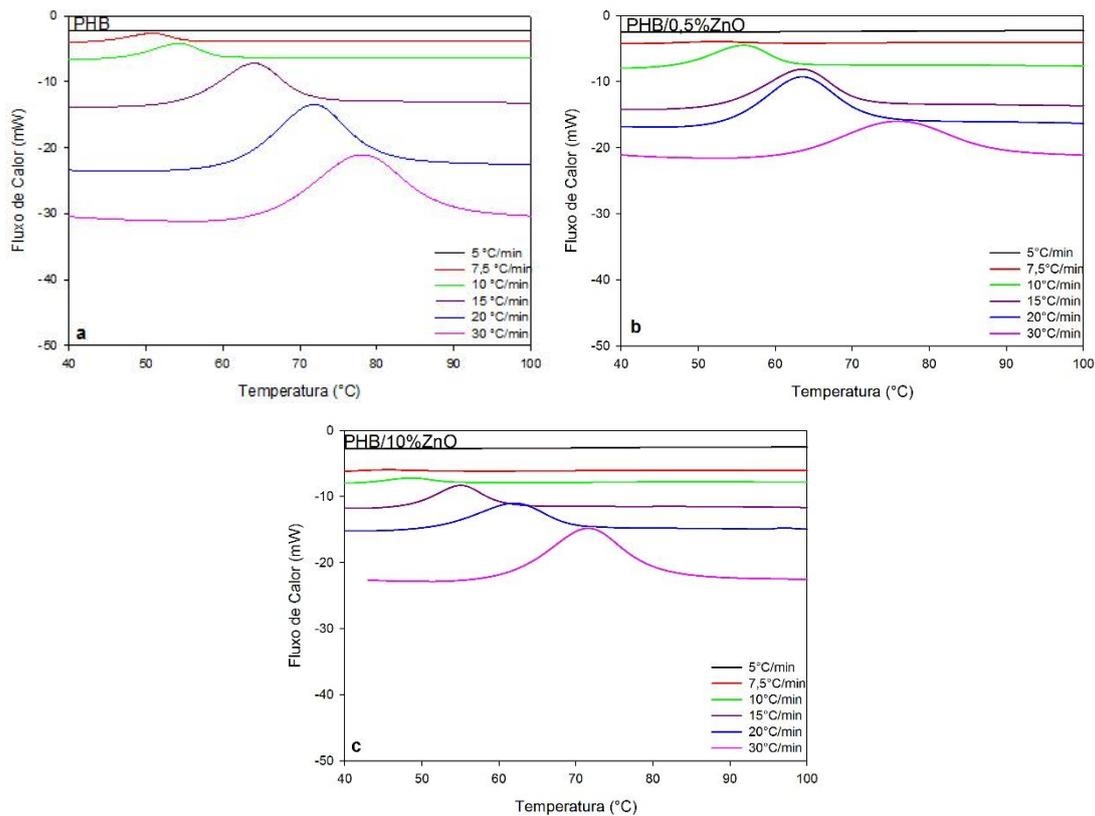


Figura 1 – Curvas de DSC durante aquecimento para as composições: (a) PHB, (b) PHB/0,5%ZnO, (c) PHB/10%ZnO.

Foram determinados parâmetros da cristalização a frio com base nas curvas de DSC mostradas na fig. 1, estes parâmetros estão expostos na tab. 1. O aumento das taxas provocou um aumento em c_{max} (taxa máxima de cristalização no pico normalizado) e em ΔX_c (grau de cristalinidade) corroborando com o que é apresentado na fig. 1, além disso há uma redução em $\tau_{1/2}$ (tempo necessário para se atingir 50% de cristalinidade). Para a adição da carga de ZnO, nota-se que houve um aumento em c_{max} , e uma redução em

ΔX_c e $\tau_{1/2}$. A partir destes resultados, espera-se que seja possível ter um controle microestrutural do PHB com a modificação das taxas de reaquecimento e com a adição de cargas de ZnO

Tabela 1 – Parâmetros de cristalização para as composições de PHB e PHB/10%ZnO

ϕ	PHB Puro			PHB/0,5%ZnO			PHB/10%ZnO		
	C_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔX_c^1	C_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔX_c	C_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔX_c
(°C/min)	(min ⁻¹)	(min)	(%)	(min ⁻¹)	(min)	(%)	(min ⁻¹)	(min)	(%)
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7,5	1,0548	1,17	7,84	0,79	1,48	2,58	-	-	-
10	1,2837	1,04	14,80	1,11	1,19	18,64	1,3593	0,9981	4,43
15	1,5027	0,92	27,08	1,37	0,97	27,35	1,8924	0,8027	13,75
20	1,7612	0,70	33,94	1,75	0,68	30,97	1,7654	0,8514	18,25
30	2,1209	0,53	35,58	1,83	0,61	21,24	2,3660	0,5959	27,24

¹ $\Delta X_c = \Delta H_c / \Delta H_m^0$ cujo ΔH_m^0 para o PHB é de 146 J/g (13)

A fig. 2 apresenta os gráficos da cristalinidade relativa em função da temperatura para as composições PHB/5%ZnO e PHB/10%ZnO. As curvas apresentam um formato sigmoidal característico da transformação de fase dos polímeros, sem descontinuidades. Com aumento das taxas de reaquecimento há um deslocamento das curvas para temperaturas mais altas para ambas as composições, de forma similar ao mostrado na fig. 1.

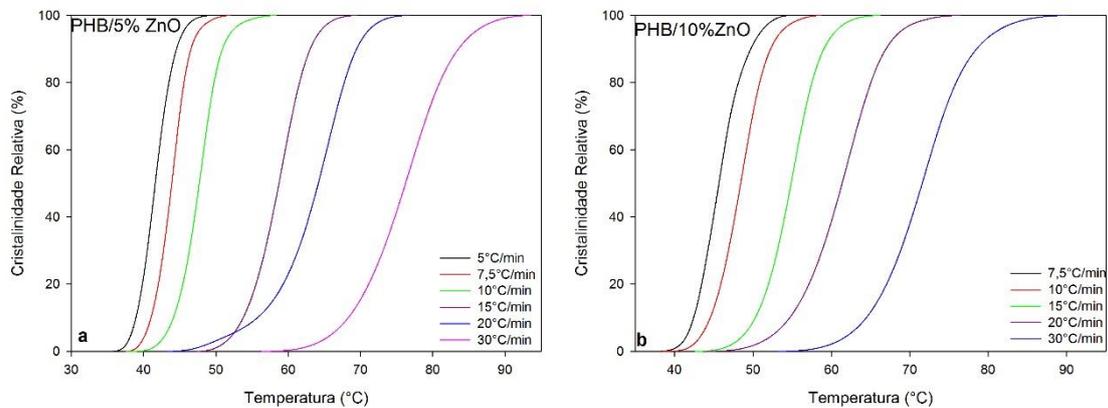


Figura 2 – Cristalinidade relativa em função da temperatura (a) PHB, (b) PHB/10%ZnO.

A fig.3 ilustra as curvas de cristalinidade relativa do PHB e dos compósitos PHB/ZnO sob a taxa de aquecimento de 15 °C/min. Assim como é observado na fig.1, o aumento do teor de ZnO ao no PHB desloca as curvas para temperaturas mais baixas, comprovando o efeito acelerador do ZnO na cristalização do PHB.

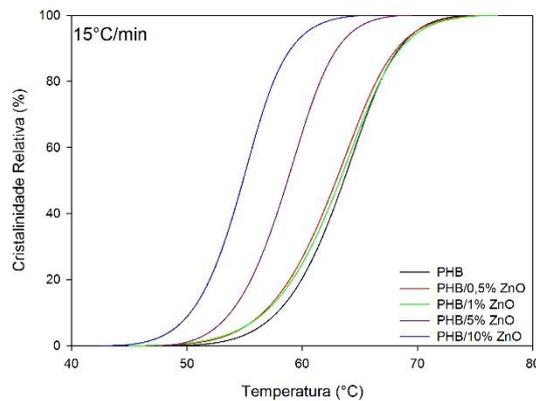


Figura 3 – Cristalinidade relativa em função da temperatura sob a taxa de aquecimento de 15 °C/min. Composições indicadas.

CONCLUSÕES

Conclui-se que as altas taxas de aquecimento deslocam os picos para temperaturas mais altas, promovendo a cristalização a frio para temperaturas mais altas. Em relação à adição do ZnO, foi observada diminuição de $\tau_{1/2}$ e aumento do c_{max} , indicativos de acelerador da cristalização a frio. Mediante os resultados desse trabalho, é possível controlar a velocidade de cristalização e a microestrutura do PHB, através das taxas de resfriamento e adição de cargas ao PHB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NIIR board. The Complete Book on Biodegradable Plastics and Polymers (Recent Developments, Properties, Analysis, Materials & Processes). Asia Pacific Business Press Inc., 2006.
2. PATRÍCIO, P. et al. Influência do processamento na morfologia de compósitos de PP/PHB com TiO₂ nanoparticulado In: CBPol, 10, 2009. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.
3. JING, X. e QIU, Z. Effect of Low Thermally Reduced Graphene Loadings on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate). Industrial Engineering Chemistry Research – vol. 51, 2012.
4. KORINA, E. et al. Multifunctional Hybrid Materials From Poly(3-Hydroxybutyrate), TiO₂ Nanoparticles, and Chitosan Oligomers by Combining Electrospinning/Electrospraying and Impregnation. Macromolecular Bioscience, Weinheim, vol.13, n.6, 2013.
5. WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Melting and crystallization of PHB/Carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. Journal of Materials Research, v. 30, p. 3211-3226, 2015.
6. WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARÁUJO, I. C.; FECHINE, G. J. M. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). Effect of heating/cooling rates on phase transformation. Polímeros (São Carlos. Impresso), v. 25, 2015.
7. WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. Polymer Testing, v. 32, p. 215-220, 2013.
8. RIES, A.; CANEDO, E. L.; MONTEIRO, A. E. G. et al. Model-free non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with carbon black. Polymer Testing, v. 50, p. 241-246, 2016.
9. KUMAR, C. Nanocomposites. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2010.
10. GOGOLEWSKI, S.; JONANOVIC, M.; PERREN, S. M.; DILLON, J.G.; HUGHES, M.K.. The effect of melt-processing on the degradation of selected polyhydroxy acids: polylactides, polyhydroxybutyrate, and polyhydroxybutyrate-co-valerates. Polym.Degrad. Stabil. 40, 313 (1993).
11. EL-HADI; SCHNABEL R.; STRAUBE E.; MÜLLER G.; RIEMSCHNEIDER M. Effect of Melt Processing on Crystallization Behavior and Rheology of

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and its Blends. *Macromol. Mater. Eng.* 287, 363 (2002).

12. WAGNER, M. *Thermal Analysis in Practice*. Mettler-Toledo: Schwerzenbach (Switzerland), 2010.
13. BARHAM, P.J.; KELLER, A.; OTUN, E.L.; HOLMES, P.A.. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J. Mater. Sci.*, 19, 2781 (1984).

EFFECT OF ZnO ON THE PHB COLD CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

This study has as purpose to analyze the cold crystallization of PHB, upon addition of ZnO in concentrations ranging from 0 to 10% of the weight. The compounds were produced in a Torque Rheometer, and characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), applying cooling rates between 5 and 30 °C/min. It was observed that ZnO and the heating rates influencing the crystallization of PHB. At higher heating rates the crystallization exotherms were displaced to higher temperatures, and upon addition of ZnO PHB cold crystallization is developed fastly, as observed by the increase on the crystallization rate (C_{max}) and decrease on the time to crystallite 50% of crystallizable mass ($\tau_{1/2}$). These results agree to the control of microstructure and properties of PHB, by changing the heating rates and/or adding fillers to the neat PHB.

Key words: PHB, ZnO, cold crystallization, DSC.