

EFEITO DA ADIÇÃO ZnO NA FUSÃO DO PHB

M. C. Barbosa Neto¹; I. D. S. Silva¹; N. G. Jaques¹; R. M. R. Wellen¹, E. L. Canedo².

netobarbosa.2@gmail.com

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

²Universidade Federal de Campina Grande, PB, 58429-140, Brasil.

RESUMO

Compostos de PHB e ZnO, com teor de ZnO variando entre 0,5 e 10% em peso, foram preparados num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 600. A estabilidade térmica foi investigada por análise termogravimétrica (TG) e os parâmetros da fusão através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando taxas de aquecimento entre 5°C/min e 30°C/min. Conforme análises de TG, os compostos PHB/ZnO apresentaram um sutil decréscimo na estabilidade térmica quando comparados ao PHB Puro. O comportamento de fusão do PHB nos compostos com ZnO apresentou ocorrência de picos complexos, sugerindo mudanças no mecanismo de transformação de fase.

Palavras-chave: PHB, ZnO, DSC, fusão.

INTRODUÇÃO

O poli(3-hidroxibutirato) (PHB) é um termoplástico semicristalino que vem sendo bastante estudado devido a suas notáveis propriedades como as de biodegradabilidade e biocompatibilidade. Sua obtenção se dá através de fontes renováveis, por processos biotecnológicos de baixo impacto ambiental, como os de fermentação bacteriana.

O PHB é um polímero promissor, bom candidato em aplicações biomédicas e industriais, porém, sua fragilidade e baixa estabilidade térmica limitam muitas de suas aplicações. O estudo e análise das condições de processamento são essenciais para o entendimento e para a melhoria das propriedades finais dos seus produtos [1-5]

Visando aumentar a estabilidade térmica e propriedades mecânicas, cargas inorgânicas são incorporadas ao PHB. O óxido de zinco (ZnO) está entre essas. Trata-se de um aditivo importante da indústria de borracha e plástico, onde atua para efeito bactericida, apresentando ainda alta estabilidade química e térmica [6-9].

O objetivo deste trabalho é analisar o efeito da adição de nanopartículas de ZnO no comportamento de fusão do PHB. O fenômeno de fusão do PHB e compósitos PHB/ZnO foi investigado por DSC, com taxas de aquecimento variando entre 5 e 30 °C/min.

MATERIAIS E MÉTODOS

O PHB foi fornecido pela PHB Industrial SA (Brasil) e foi utilizado sem tratamento adicional. Este PHB é um copolímero que possui cerca de 4% em massa de unidades 3-hidróxivalerato. O ZnO foi adquirido na Acros Organics (com pureza 99,5%), com uma área específica de 28 m²/g.

Antes do processo de mistura, as amostras de PHB e ZnO foram secas a 80°C por 6 h, em estufa com circulação de ar. Neste trabalho, o ZnO foi incorporado na matriz de PHB sem o uso de agente dispersante.

Os compostos foram preparados 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 os rotores de alta intensidade, tipo *rollers*. Foram produzidas composições com concentração de ZnO de 0 a 10% em peso.

As análises termogravimétricas (TGA) do PHB e compostos PHB/ZnO foram realizadas num equipamento da Shimadzu modelo TGA 51H. As amostras, com massa entre 5-7 mg foram aquecidas a 20°C/min da

temperatura ambiente (23°C) até 400°C, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

Foram feitas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), no equipamento TA Instruments DSC Q20, sob um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. As amostras com cerca de 5 mg foram recobertas por papel alumínio. 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; em seguida a massa fundida foi resfriada até 20 °C (primeiro resfriamento); por último o polímero foi aquecido novamente até a temperatura de 190°C (segundo aquecimento). Os ensaios ocorreram sob taxas constantes de aquecimento/resfriamento 5, 7.5, 10, 15, 20 e 30 °C/min. As curvas de DSC reportadas nesse trabalho foram obtidas durante o primeiro aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A fig. 1 mostra as curvas de TGA, perda de massa em função da temperatura. Nota-se que a adição de 1% de ZnO não provocou alteração no comportamento térmico do PHB. Entretanto, a adição de 10% de ZnO promoveu um decréscimo na estabilidade térmica do PHB. Os compostos PHB/ZnO apresentaram temperatura inicial de perda de massa inferior à do PHB puro.

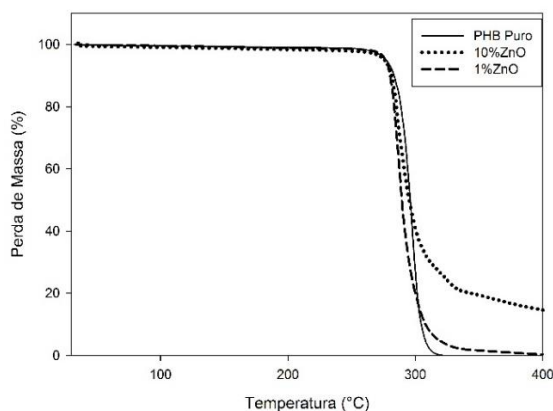


Figura 1: TGA do PHB Puro e dos compostos PHB/10%ZnO, PHB/1%ZnO.

As curvas de DSC do PHB, e todos os compostos com ZnO, obtidas durante o aquecimento, estão mostradas na fig. 2. A história térmica das amostras pode ser analisada com base curvas de DSC mostradas, já que a primeira fusão relaciona-se ao processamento da amostra. Na fig. 2a, é possível observar as curvas referentes ao PHB, apresentando picos endotérmicos simples, enquanto que as curvas referentes ao composto PHB/5%ZnO (fig. 2b) apresentaram picos complexos. Através da fig. 2c é possível observar de forma mais clara a diferença entre os picos endotérmicos apresentados pelo PHB e pelos compostos com ZnO. A formação de picos complexos nos compostos PHB/ZnO pode estar relacionada à diferentes mecanismos de fusão.

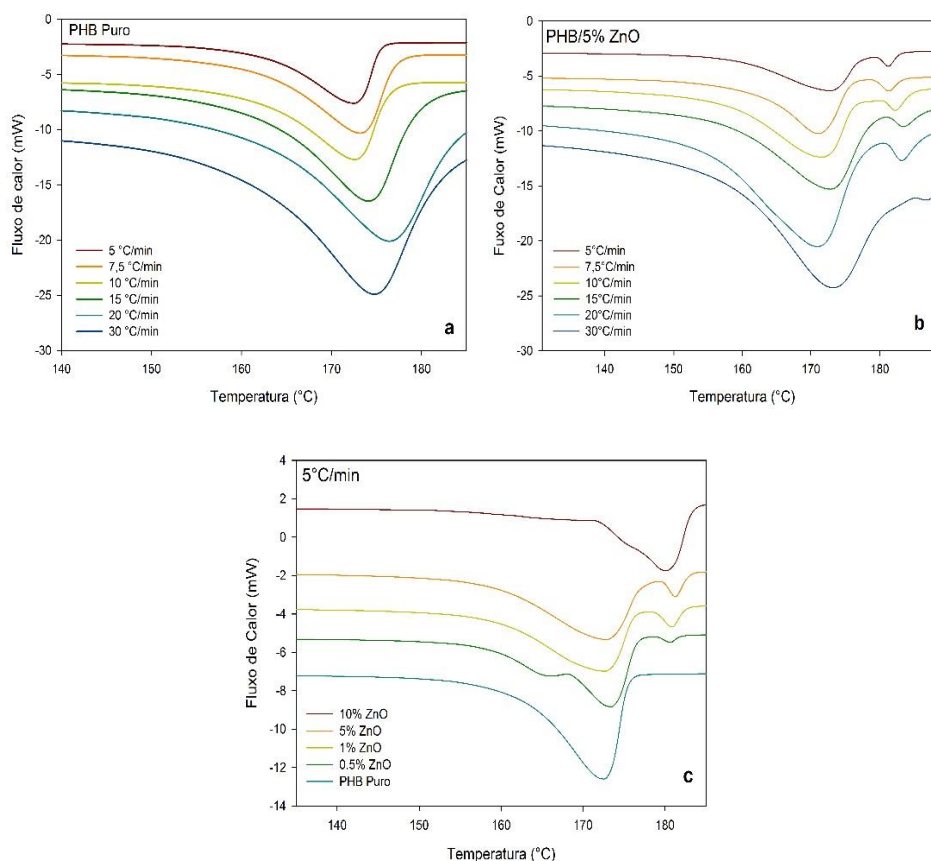


Figura 2: Fluxo de calor (mW) em função da temperatura (°C) para o PHB (a), PHB/5%ZnO (b) e todos os compostos com a taxa de 5°C/min (c).

As tab. 1 e 2 apresentam alguns parâmetros de fusão do PHB e dos compósitos com ZnO, determinados a partir das curvas de DSC da fig. 2.

Tabela 1: Dados de fusão do PHB Puro.

PHB Puro			
ϕ	$\tau_{1/2}$	T_{mp}	ΔT
(°C/min)	(min)	(°C)	(°C)
5	4,8	172,5	30,6
7,5	2,0	173,3	22,2
10	2,3	171,8	31,2
15	1,3	174,1	31,0
20	1,1	176,6	34,5
30	0,7	174,7	32,8

Tabela 2: Dados de fusão dos compostos PHB/ZnO.

PHB/0.5%ZnO						PHB/10%ZnO				
ϕ	$\tau_{1/2}$	T_{mp1}	T_{mp2}	T_{mp3}	ΔT	$\tau_{1/2}$	T_{mp1}	T_{mp2}	T_{mp3}	ΔT
(°C/min)	(min)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
5	3,36	166,49	173,48	180,73	28,14	4,67	180,17	-	-	30,13
7,5	3,02	173,23	181,41	-	35,83	3,96	180,32	-	-	38,76
10	2,82	173,39	182,10	-	43,27	3,14	180,74	-	-	42,04
15	1,54	173,69	183,51	-	38,49	2,70	171,32	179,84	184,58	59,13
20	1,56	173,64	184,16	-	48,93	1,89	183,70	-	-	52,27
30	0,71	174,03	-	-	32,42	0,89	172,38	182,67	187,63	44,72

$\tau_{1/2}$ (min) – Tempo para alcançar 50% de fração fundida, T_{mp} (°C) – Temperatura de pico de fusão, ΔT (°C) – Intervalo de fusão, variação entre $T_{0,1\%}$ (temperatura inicial) e $T_{99,9\%}$ (temperatura final).

A fig. 3 apresenta o desenvolvimento da fração fundida em função da temperatura para o PHB e os compósitos de PHB/ZnO. Todas as composições apresentaram a forma sigmoideal, característica de transformação de fase em polímeros, indicando uma fusão sem descontinuidades.

Observa-se um comportamento semelhante para polímero puro e seus compostos para a taxa de 7,5°C/min, mostrada na fig. 3a, com excessão do

composto com 10% de ZnO, sugerindo uma fusão sob influência de mecanismo distinto.

A partir das curvas da fig. 2, o $\tau_{1/2}$ foi calculado e os resultados obtidos estão apresentados nas tab. 1 e 2. Observa-se uma diminuição deste parâmetro com o aumento das taxas de aquecimento, indicando que em taxas mais altas a fusão acontece de forma mais rápida. Esses resultados estão de acordo com os mostrados na fig. 4 para a taxa de fusão do PHB e dos compósitos com ZnO. A adição de ZnO promoveu alterações significativas na taxa de fusão do PHB, conforme mostrado na fig. 4b.

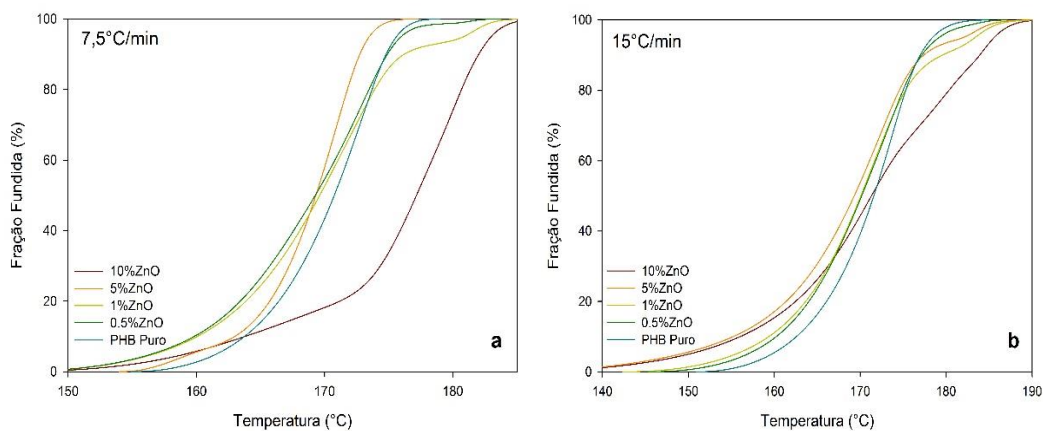


Figura 3: Fração fundida (%) em função da temperatura (°C) para taxa de 7,5°C/min (a) taxa de 15°C/min (b).

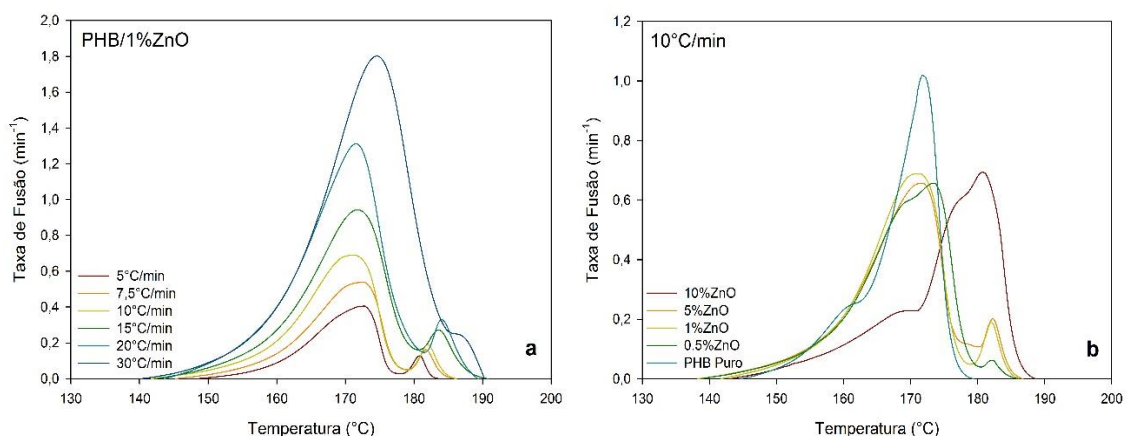


Figura 4: Taxa de fusão (min^{-1}) em função da temperatura (°C) para o PHB/1%ZnO (a) e todas as composições na taxa de 10°C/min (b).

CONCLUSÃO

De maneira geral, a adição de nanopartículas de ZnO promoveu um decréscimo na estabilidade térmica do PHB, induzindo a temperaturas iniciais de perda de massa inferiores a do PHB.

As curvas de DSC permitiram observar que os mecanismos de transformações de fase do PHB foram modificados com a adição do ZnO. As curvas da fusão apresentaram comportamento distinto, com picos complexos nas curvas referentes aos compostos PHB/ZnO.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela ajuda financeira e bolsa PIBIC.

REFERÊNCIAS

- [1] 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.
- [2] Di Souza, L.; Torres, M. C. M. & Ruvolo-Filho, A. - *Polímeros*, 18, p.334 (2008).
- [3] V. RAMESH, S. MOHANTY, B. P. PANDA, S. K. NAYAK. *Nucleation Effect Of Surface Treated TiO2 On Poly(Trimethylene Terephthalate)*. *Journal Of Applied Polymer Scienc.* V. 33, Issue 12, P. 2177–2187, 2012.
- [4] WELLEN, R. M. CANEDO, E. RABELLO, M. *Melting And Crystallization Of PHB/Carbon Black Compounds. Effect Of Heating And Cooling Cycles On Phase Transition*. *Journal of Materials Research*. V. 30, n. 21, p. 3211-3226, 2015.
- [5] 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*, v. 25, 2015.
- [6] 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.

- [7] YU, W., LAN, C., WANG. S., FRANG, P., SUN, Y. *Influence Of Zinc Oxide Nanoparticles On The Crystallization Behavior Of Electrospun Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Nanofibers*. China. 13 March, 2010.
- [8] MARANA, L.N., SAMBRANO, R.J., SOUZA, R.A. *Propriedades Eletrônicas, Estruturais E Constantes Elásticas Do ZnO*. São Paulo. Abril de 2010.
- [9] ARIANE C. S., MARIA I. F. *Efeito da Adição de Agentes de Nucleação na Cristalização do Poli[(R)-3-Hidroxibutirato], PHB*. In: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

EFFECT OF ZnO ON PHB MELTING

ABSTRACT

PHB and ZnO compounds, with ZnO content ranging between 0.5 and 10 wt% were prepared in a Haake laboratory internal mixer Rheomix 600. The thermal stability was checked by thermogravimetric analysis (TG) and the melting parameters by differential scanning calorimetry (DSC) using heating rates among 5 °C/min and 30 °C/min. According to TG analysis, it was observed a slight decrease in thermal stability of PHB/ZnO compounds in comparison with pure PHB. The melting behavior of PHB with ZnO displayed complexes peaks, suggesting changes in phase transformation mechanisms.

Keywords: PHB, ZnO, DSC, fusion.