EFEITO DO ZnO NA CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO FUNDIDO DO PHB

I. D. S. Silva[1], M. C. B. Neto[1], N. G. Jaques[1], R. M. R. Wellen[1], E. L. Canedo[2].
ingrydy.dayane@gmail.com
[1]Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 58051-900, Brasil.
[2]Universidade Federal de Campina Grande, PB, 58429-140, Brasil.

RESUMO

O poli (3-hidróxibutirato) (PHB) é um polímero biodegradável e biocompatível, sendo, portanto, bom candidato à substituição dos polímeros advindos de fontes não-renováveis em aplicações biomédicas e industriais. Por ser um polímero semicristalino, sua fragilidade e baixa estabilidade térmica limitam muitas de suas aplicações. Visando modificar tais propriedades, cargas inorgânicas são comumente incorporadas no PHB. Em vista disso, o objetivo deste trabalho é investigar a cristalização a partir do fundido do PHB sob efeito da adição de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), com concentrações variando entre 0-10% em peso. Para tal fim, compostos de PHB e ZnO foram preparados num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 600. A morfologia foi investigada por microscopia ótica (MO) e os parâmetros da cristalização a partir do fundido determinados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), aplicando taxas de resfriamento entre 5° e 30°C/min. O desenvolvimento de estruturas esferulíticas na matriz de PHB foi observado por microscopia ótica. A adição de nanopartículas de ZnO interferiu sutilmente no processo de cristalização da matriz, mas não alterou de forma significativa a morfologia de cristalização. As taxas de resfriamento influenciaram na cristalização do PHB, maiores taxas promoveram uma cristalização mais rápida. Em relação à adição de ZnO, as nanopartículas interferiram sutilmente na cristalização do PHB. Compostos especiais de PHB foram produzidos com alterações mínimas microestruturais.

Palavras-chave: PHB; ZnO; cristalização a partir do fundido; DSC.

INTRODUÇÃO

O PHB, é um polímero biodegradável, o qual é produzido via fermentação bacteriana e tem sido amplamente utilizado na indústria de embalagens para minimizar a poluição ambiental. Por apresentar muitas características de interesse, suas propriedades mecânicas e térmicas são alvos de muitos estudos [1]. As propriedades finais do PHB são dependentes de fatores estruturais, como, rearranjo das macromoléculas, tamanho e perfeição dos cristalitos, tamanho e distribuição das regiões amorfas e cristalinas. Dessa forma, o estudo e análise das condições de processamento como também dos processos de cristalização são extremamente importantes, não apenas para entender, mas também para melhorar as propriedades finais dos produtos [2-3].

Com o intuito de aumentar a baixa densidade de nucleação e estabilidade térmica, além de melhorar as propriedades mecânicas, incorpora-se cargas inorgânicas no PHB, como o óxido de zinco (ZnO), as quais podem atuar como agentes nucleantes [4-5].

Nesse trabalho, foram produzidos compostos de PHB dopados com o ZnO, buscando avaliar a influência do ZnO na cristalização a partir do fundido do PHB. O ZnO apresenta alta estabilidade química e térmica, é não tóxico e apresenta propriedades antimicrobianas, além de apresentar uma boa dispersão em matrizes poliméricas [6].

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do ZnO na cristalização a partir do fundido do PHB. Com este intuito compostos de PHB/ZnO, com concentração de ZnO entre 0 a 10% em peso foram produzidos por mistura no estado fundido; e a cristalização a partir do fundido investigada por DSC, empregando-se taxas de resfriamento entre 5 e 30˚C / min.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de PHB foram fornecidas pela PHB Industrial SA (Brasil), e foram utilizadas 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 m^2/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 em uma matriz de PHB sem o uso de um 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 imagens de microscopia óptica foram obtidas utilizando um microscópio Hinox modelo KH 1300 série H05008. Imagens foram capturadas durante e após resfriamento.

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 resfriamento.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Fig. 1 ilustra Imagens de microscopia óptica (MO) de PHB e compostos PHB/ZnO. Identifica-se o desenvolvimento de entidades esferulíticas nos compostos de PHB. Além disso, é possível verificar a ocorrência de cristalização secundária.

Curvas de DSC para PHB, compostos PHB/1% ZnO e PHB/10% ZnO estão mostradas na Fig. 2. Observa-se um deslocamento das exotermas para temperaturas mais baixas com o aumento da taxa de resfriamento, enquanto que em baixas taxas, a cristalização teve início em temperaturas mais elevadas. Nota-se uma pequena quantidade de massa fundida cristalizada

durante o resfriamento do PHB (Fig. 2a), enquanto que para os compostos com 10% de ZnO esta é a principal forma de cristalização (Fig. 2c).

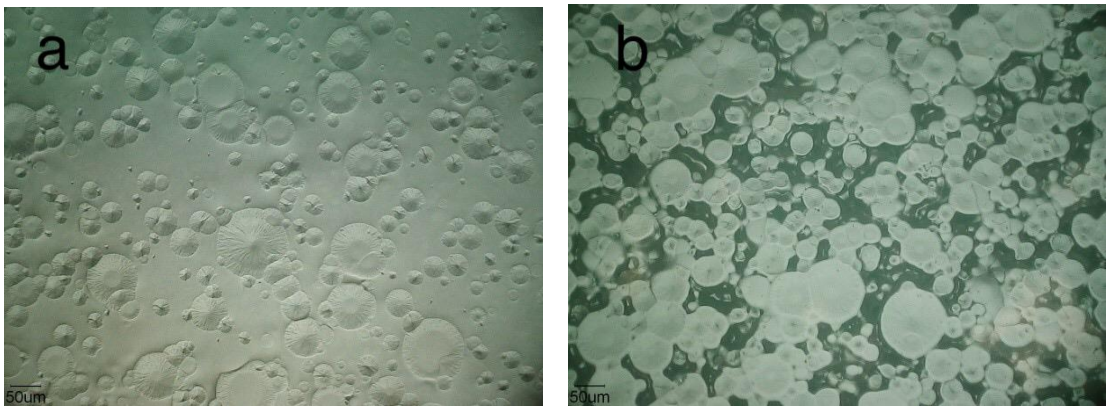

Figura 1 – Imagens de microscopia ótica do PHB/1%ZnO capturadas após resfriamento (a) 30 minutos (b) 120 minutos.

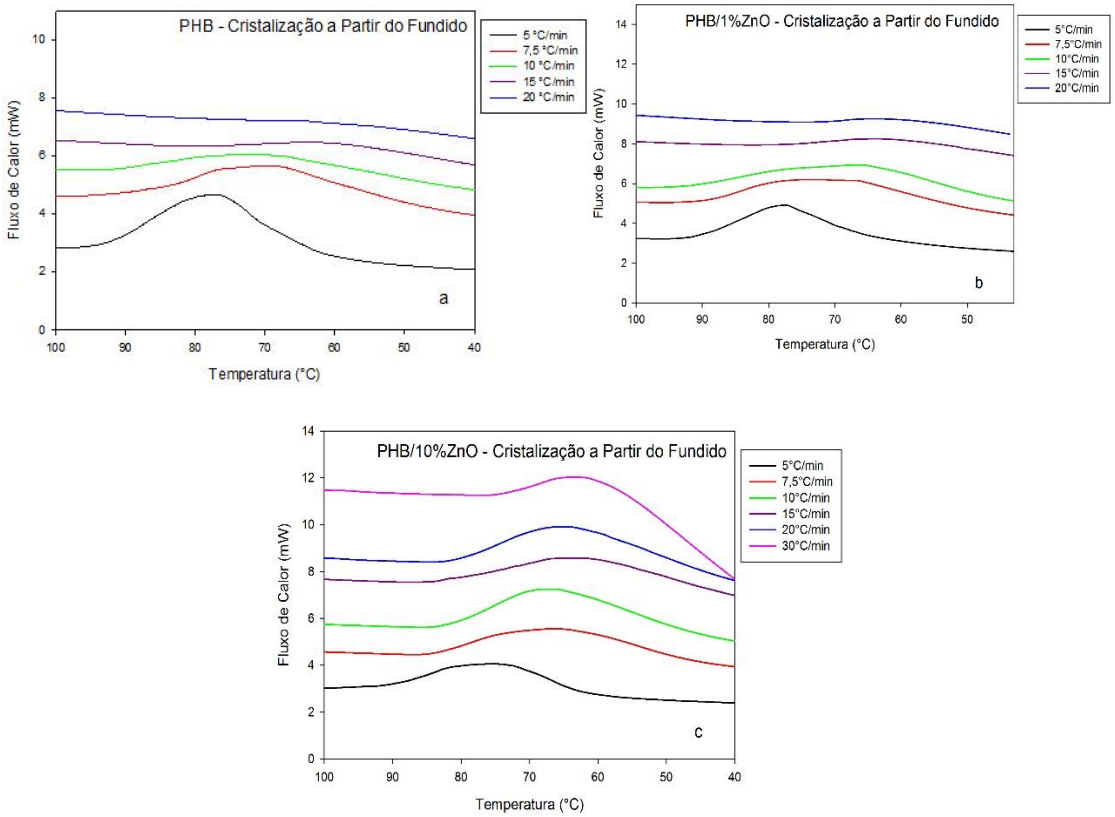

Figura 2 – Curvas de DSC durante resfriamento para as composições: (a) PHB Puro, (b) PHB/1% ZnO, (c) PHB/10% ZnO.

A partir das curvas de DSC da Fig. 2, parâmetros da cristalização a partir do fundido do PHB e dos compostos com ZnO foram determinados e estão mostrados na Tab. I. Observa-se que com o aumento da taxa, o tempo para atingir 50% ($t_{½}$) da cristalinidade diminui. Esse $t_{½}$ é menor também para os compósitos de PHB dopados com ZnO. Verifica-se que tanto a taxa de resfriamento quanto a adição do ZnO tiveram influência no grau de cristalinidade (ΔX_c). Nota-se que o ΔX_c diminui com o aumento da taxa de resfriamento para cristalização a partir do fundido.

Tabela I: Dados da cristalização a partir do fundido para composições e taxas indicadas.

	PHB				PHB/1% ZnO				PHB/10% ZnO			
ϕ	^1T_c	$^2\tau_{½}$	$^3C_{max}$	$^4\Delta X_c$	T_c	$\tau_{½}$	C_{max}	ΔX_c	T_c	$\tau_{½}$	C_{max}	ΔX_c
(°C/min)	(°C)	(min)	(min^{-1})	(%)	(°C)	(min)	(min^{-1})	(%)	(°C)	(min)	(min^{-1})	(%)
5	77,01	3,93	0,267	56,94	77,37	3,62	0,279	50,08	74,95	5,22	0,24	41,06
7,5	69,25	3,39	0,300	27,74	71,37	3,58	0,245	45,21	65,65	2,99	0,29	36,55
10	68,45	2,78	0,309	24,49	65,91	3,25	0,319	40,08	66,03	2,25	0,42	38,00
15	60,21	1,50	0,564	5,85	61,76	1,57	0,559	9,45	61,93	1,86	0,56	20,34
20	63,74	1,13	0,828	1,54	59,78	0,94	0,917	5,47	63,81	1,09	0,82	19,00
30	-	-	-	-	-	-	-	-	59,40	0,67	1,12	17,17

^1T_c (°C) -Temperatura de pico de cristalização; $^2\tau_{½}$ (min) - Tempo para alcançar 50% de fração de cristalizada; $^3C_{max}$ (min^{-1}) - Taxa máxima de fusão/cristalização;$^4\Delta X_c$ (%) - mudança da cristalinidade durante o evento. $\Delta H_c/\Delta H_m$ cujo ΔH_m para o PHB é de 146 J/g [7].

O desenvolvimento da cristalinidade relativa em função da temperatura para o PHB e compósitos PHB/ZnO, estão apresentados na Fig. 3. Os dados foram obtidos a partir de varreduras térmicas de DSC durante a cristalização a partir do fundido da Fig. 2. Todas as curvas apresentam a forma sigmoidal, característica da transformação de fase em polímeros. Constata-se o deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas com o aumento das taxas de resfriamento durante o processo de cristalização a partir do fundido. O ZnO atua promovendo uma cristalização mais rápida.

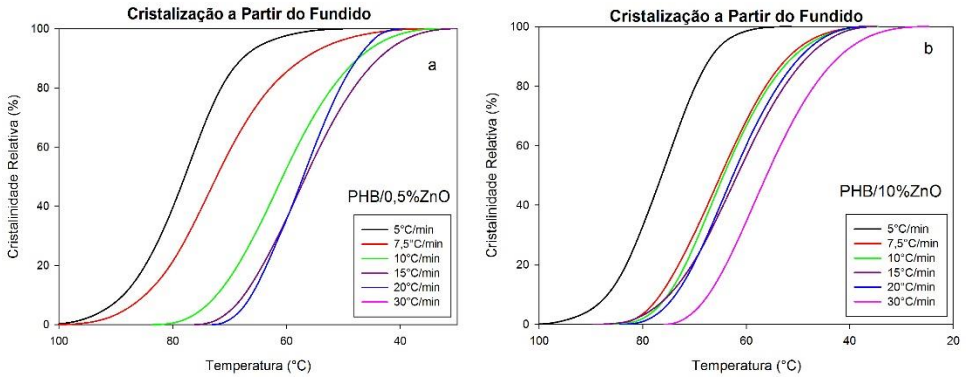

Figura 3 – Cristalinidade relativa (%) em função da temperatura (° C), para as composições (a) PHB/0,5% ZnO (b) PHB/10% ZnO. Taxas indicadas.

Os valores da taxa máxima de cristalização de C_{max} na cristalização a partir do fundido do PHB e dos compósitos com ZnO são mostrados na Fig. 4 e Tab. I. A nanocarga ZnO se comporta como um agente de nucleação, acelerando a cristalização do PHB, sendo o efeito mais nítido em cristalização a partir do fundido. A taxa de cristalização máxima, C_{max}, aumenta com as taxas de aquecimento e resfriamento, bem como com o aumento do teor de ZnO. Esta tendência pode ser indicativa de uma nucleação e crescimento cristalino mais rápidos nos compostos. Jaques, N. G. et al (2016) analisaram a influência do TiO_2 na cristalização a partir do fundido do PHB. No compósito PHB/TiO_2 foi observado uma redução do parâmetro $t_{½}$. O C_{max} apresentou um aumento, indicando que a cristalização do PHB ocorreu mais rapidamente [8].

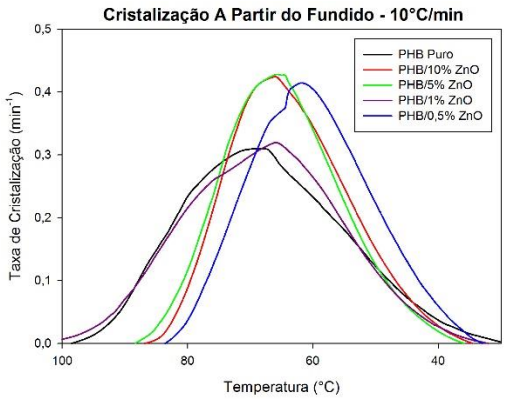

Figura 4 – Taxa de cristalização versus temperatura (°C) para o PHB e os compostos PHB/ ZnO.

CONCLUSÃO

Esse trabalho investigou o efeito da adição do ZnO na cristalização a partir do fundido do PHB. Conclui-se que as taxas de resfriamento e a adição de ZnO influenciam a cristalização a partir do fundido do PHB. Altas taxas de resfriamento deslocam as exotermas para temperaturas mais baixas, por este fato não há uma cristalização completa, a qual deve ser concluída na cristalização a frio. Em relação à adição de ZnO, as nanopartículas interferiram sutilmente na cristalização do PHB. Portanto, através do controle das taxas de resfriamento como pela adição do ZnO é possível promover uma modificação racional da microestrutura do PHB, influenciando diretamente em suas propriedades e aplicações.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

1. BRITO. C. A. Cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PHB em diferentes concentrações. Universidade Federal de Pernambuco, p.1-96, Setembro, 2010.
2. Mancini, S. D.; Bezerra, M. N. & Zanin, M. - Polímeros, 8, p.68 (1998).
3. Di Souza, L.; Torres, M. C. M. & Ruvolo-Filho, A. - Polímeros, 18, p.334 (2008).
4. 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.**
5. 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.**
6. MARANA, L.N., SAMBRANO, R.J., SOUZA, R.A. Propriedades Eletrônicas, Estruturais E Constantes Elásticas Do Zno. São Paulo. Abril de 2010.

7. P.J. BARHAM; A. KELLER; E.L. OTUN; P.A. HOLMES. **Crystallization and morphology of a bacterial. Journal of Materials Science. V. 19, Issue 9, p. 2781-2794, 1984.**

8. JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; NETO, M. C. B.; WELLEN R. M. R.; CANEDO, E. L. Efeito do TiO_2 Na Cristalização A Partir do Fundido do PHB. In: **Anais** do 22º CBECIMAT, Natal, 2016.

EFFECT OF ZnO ON PHB MELT CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

The poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) is a biodegradable, biocompatible polymer, and therefore it is a good candidate to replace the polymers obtained with non-renewable sources for biomedical and industrial applications. The brittleness and low thermal stability of a semi-crystalline polymer limit many of its applications. Aiming to modify such properties, inorganic fillers are commonly incorporated into PHB. For this reason, the objective of this study is to investigate the melt crystallization of PHB upon addition of zinc oxide nanoparticles (ZnO) with concentrations ranging from 0-10% by weight. For such purpose, compounds of PHB and ZnO were prepared in a Haake laboratory internal mixer Rheomix 600. The morphology was investigated by optical microscopy (OM) and the parameters of melt crystallization determined by differential scanning calorimetry (DSC), applying cooling rates among 5 ° and 30 ° C / min. The development of spherulitic structures in PHB matrix was observed by optical microscopy. The addition of ZnO nanoparticles in the matrix interfered slightly the crystallization, but did not change significantly the crystallinity. Cooling rates influenced the PHB crystallization, higher rates promoting fast crystallization. Compounds of PHB have been successfully produced with minimal microstructural changes.

Keywords: PHB; ZnO; melt crystallization; DSC.