



CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

REGINALDO GOMES DE LIMA JÚNIOR

**Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de
Poli(3-hidroxi-butirato) - PHB/ZnO e Poli(tereftalato de
etileno) - PET/ZnO**

Recife
2015

REGINALDO GOMES DE LIMA JÚNIOR

**Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de
Poli(3-hidroxi-butirato) - PHB/ZnO e Poli(tereftalato de
etileno) - PET/ZnO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientadora: Dr^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Co-orientadora: Dr^a Rosa Maria Souto
Maior

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

L732s Lima Júnior, Reginaldo Gomes de.
Síntese e caracterização de nanocompósitos de Poli (3hidroxibutirato)- PHB/ZnO e Poli(tereftalato de etileno) – PET/ZnO. – Recife: O Autor, 2015.
111 f.: fig., tab. graf.

Orientadora: Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciências de Materiais, 2015.
Inclui referências e anexos.

1. Química orgânica. 2. Síntese orgânica. 3. Nanocompósitos (Materiais). I. Almeida, Yêda Medeiros de (Orientadora). II. Título.

547 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2015-5.

Reginaldo Gomes de Lima Júnior

**Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Poli(3-hidroxi-
butirato) - PHB/ZnO e Poli(tereftalato de etileno) - PET/ZnO**

IMPORTANTE: ESSE É APENAS UM
TEXTO DE EXEMPLO DE FOLHA DE
APROVAÇÃO. VOCÊ DEVERÁ SOLICITAR
UMA FOLHA DE APROVAÇÃO PARA SEU
TRABALHO NA SECRETARIA DO SEU
CURSO (OU DEPARTAMENTO).

Trabalho aprovado. Recife, 18/09/2015:

Dr^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Orientador

Professor
Convidado 1

Professor
Convidado 2

Recife
2015

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram,
aos amigos, minha orientadora, a minha família, a minha esposa,
ao meu filho que espera por mim, e ao Deus soberano.

Agradecimentos

A Deus, Pai e Criador.

Às Prof^{as}. Dr^a. Yêda Medeiros e Dr^a Rosa Maria, pela orientação, confiança, amizade, e paciência.

À Prof^a. Dr^a. Glória Vinhas pelas sugestões, correções feitas na minha qualificação, e à grande ajuda em todo o tempo do doutorado.

À Prof^a. Dr^a. Andreлина (Prof^a Lia) pelas sugestões e pela ajuda ao longo do trabalho.

Aos colegas do LMPC, um grande abraço.

A todos os colegas e técnicos da pós-graduação em Ciência de Materiais que de alguma forma me ajudaram na conclusão deste trabalho.

Aos amigos pela força imensurável de sempre.

À Coordenação da Pós-Graduação em Ciência de Materiais, pelo incentivo e apoio nos momentos mais importantes do doutorado.

À minha esposa querida, por tudo que passamos e vencemos juntos, e que sempre esteve ao meu lado com seu amor, alegria e paciência.

À FACEPE pelo apoio ao projeto de pesquisa.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê. ”

(Arthur Schopenhauer)

Resumo

Neste trabalho o óxido de zinco nanoestruturado (ZnOnano) foi incorporado em duas matrizes poliméricas: o poli(hidroxibutirato), e o poli(tereftalato de etileno), com o objetivo de avaliar o efeito desta adição nas propriedades físicas, químicas, bem como a atividade antimicrobiana para o nanocompósito PHB/ZnOnano, tendo como referência a bactéria *Escherichia coli*. Filmes de PHB/ZnOnano foram produzidos por casting, com parâmetros de síntese obtidos a partir de um planejamento experimental 2^{4-1} . Em seguida, foram realizadas análises de infravermelho, microscopia eletrônica, termogravimétrica e atividade antimicrobiana. Os resultados demonstraram estabilidade térmica do polímero com presença do óxido, alteração das vibrações dos grupos funcionais indicando a existência de interações entre o óxido e o polímero, obtido por análise por componentes principais (PCA), e inibição do crescimento da bactéria patogênica, especificamente no filme nanocompósito contendo 5% ZnOnano. A cinética de cristalização do nanocompósito PET/ZnOnano foi realizada utilizando DSC, em triplicata, apresentando boa reprodutividade nos resultados. A incorporação do ZnOnano promoveu aumento na temperatura e na velocidade de cristalização. O modelo Pseudo-Avrami foi aplicado e os parâmetros obtidos indicaram aumento na velocidade de cristalização ($K'(t)$). O modelo de Ozawa apresentou correção linear somente no PET puro, e o resultado da PCA mostra um único agrupamento, mostrando a não interação do ZnOnano com os grupos funcionais do PET.

Palavras chave: ZnO. PHB. PET. Cinética de Cristalização.

Abstract

In this work, the nanostructured zinc oxide (ZnOnano) was incorporated into two polymeric matrices: poly (hydroxybutyrate), and poly (ethylene terephthalate), with the objective of evaluating the effect of this addition on the physical and chemical properties as well as the antimicrobial activity for the nanocomposite PHB/ZnOnano, with reference to the bacterium *Escherichia coli*. PHB/ZnOnano films were produced by casting, with synthesis parameters obtained from an experimental design 2^{4-1} . Then infrared analyzes were performed electron microscopy, thermogravimetric and antimicrobial activity. The results demonstrated thermal stability of the polymer in the presence of the oxide modification of vibrations of functional groups indicating the existence of interactions between the oxide and the polymer obtained by principal component analysis (PCA), and inhibition of the growth of pathogenic bacteria, specifically nanocomposite film containing 5% ZnOnano. The nanocomposite of the crystallization kinetics PET/ZnOnano was performed using DSC, in triplicate, the results showed good reproducibility. The incorporation of ZnOnano promoted an increase in temperature and crystallization speed. Pseudo-Avrami model was applied and the obtained parameters indicated an increase in the crystallization rate ($K'(t)$). The model presented Ozawa linear correction only in pure PET, and the result of the PCA showing a single assembly, showing the ZnOnano no interaction with the functional groups of the PET.

Key words: ZnO Nanoparticles. PHB. PET. Kinetics of Crystallization.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da estrutura cristalina do ZnO. (a) Tipo sal de rocha, (b) tipo blenda de zinco, e (c) tipo wurtzita.	17
Figura 2 – Difratoograma de raios-X de ZnOnano preparado por 3 h a 400 °C.	18
Figura 3 – Estrutura química do PHB.	20
Figura 4 – Micrografia da bactéria produtora de PHB. Setas indicam os grânulos formados.	20
Figura 5 – Unidade repetitiva do PET.	22
Figura 6 – Curvas TGA (A) e DTG (B) para o PHB puro e os nanocompósitos PHB/ZnO.	25
Figura 7 – Curva DSC do PET virgem. A seta indica o pico de cristalização a frio.	28
Figura 8 – Plot de Avrami para cristalização do PET a 135°C	30
Figura 9 – Representação da taxa de cristalização em função da temperatura.	31
Figura 10 – Gráfico de Pseudo-Avrami do nanocompósito PET/NTC.	34
Figura 11 – Espectro de FTIR do PET amorfo.	37
Figura 12 – Mudanças no espectro de FTIR do PET amorfo em diferentes temperaturas durante o resfriamento.	38
Figura 13 – Análise de DSC de uma amostra de PEEK.	39
Figura 14 – Amostras de PHB puro (A), PHB seco com CO ₂ a 70 °C e 22 MPa (B), e PHB seco com CO ₂ a 80 °C e 14 MPa.	40
Figura 15 – Comportamento da cristalinidade pela adição de PHB ao PET.	41
Figura 16 – Termograma do PHB para diferentes taxas de aquecimento.	42
Figura 17 – Interferência entre a radiação e os planos da estrutura.	43
Figura 18 – Difratoograma de nanopartículas de ZnO puro (a) e ZnO modificado (b).	44
Figura 19 – Difração de raios-X para PHB puro (a), PCL puro (b), (c) 80PHB/20PCL, PHB/PCL/nanocompósito Mg-Al LDH com (d) 0,25, (e) 0,5, (f) 1, (g) 1,5, e (h) 2 % em massa de estirato de Mg-Al LDH.	45
Figura 20 – Mecanismo de ação das nanopartículas em microrganismos.	47
Figura 21 – Distribuição espacial das duas primeiras PC's.	49
Figura 22 – Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 18 amostras de óleos vegetais comerciais.	50
Figura 23 – Sistema de preparação do PHB/ZnOnano.	53
Figura 24 – Relação entre a taxa máxima e a temperatura de cristalização do PET puro com taxa de resfriamento de 40°C/min.	56
Figura 25 – Micrografia do experimento com PHB puro (A) e PHB/ZnOnano(1%) (B).	59

Figura 26 – Micrografia do experimento com PHB/ZnOnano(3%) (A) e PHB/ZnOnano(5%) (B).....	60
Figura 27 – Difratoograma das amostras PHB/ZnOnano (1%) (azul), PHB/ZnOnano (3%) (vermelha), PHB/ZnOnano (5%) (verde) e ZnOnano (preto).	60
Figura 28 – Análise termogravimétrica do PHB puro e PHB/ZnOnano com 1, 3 e 5% de ZnOnano, evento completo (A) e destaque da temperatura inicial de degradação (B).	62
Figura 29 – Fluxo de energia em função do tempo para PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%), com tempo de análise de 0 a 80 min (A), e entre 40 e 57 min (B) (cristalização do fundido).	62
Figura 30 – Cristalinidade relativa do PHB Puro e dos nanocompósitos. Taxa de resfriamento de 5 °C/min.....	63
Figura 31 – Taxa de cristalização em função da temperatura para PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%).	64
Figura 32 – Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%), ampliação do espectro entre 1800 e 1000 cm ⁻¹	65
Figura 33 – Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%), ampliação do espectro entre 4000 e 2700 cm ⁻¹	66
Figura 34 – Espectros de infravermelho médio do PHB Puro (azul escuro) e dos nanocompósitos a 1% (vermelho), 3% (verde) e 5% (azul claro).	67
Figura 35 – Gráfico de escores PC1 e PC2.	67
Figura 36 – Halo formado devido à ação antimicrobiana na amostra de PHB/ZnO(5%).	68
Figura 37 – Fluxo de energia em função do tempo para PET puro com taxa de resfriamento de 10 °C/min (A). Análise do pico de cristalização (C1) para o PET puro, citado.....	69
Figura 38 – Picos de cristalização obtidos a partir do ensaio em triplicata, em diferentes momentos, para amostras PET/ZnOnano (3%) (A), e PET/ZnOnano (5%) (B).	70
Figura 39 – Comparação entre picos de cristalização do PET puro e PET/ZnOnano.....	70
Figura 40 – Cristalinidade relativa do PET.	71
Figura 41 – Taxa de cristalização do PET puro.....	72
Figura 42 – Cristalinidade relativa do PET/ZnOnano (3%).....	73
Figura 43 – Taxa de cristalização do PET/ZnOnano (3%).....	73
Figura 44 – Cristalinidade relativa do PET/ZnOnano (5%).....	74
Figura 45 – Taxa de cristalização do PET/ZnOnano (5%).....	75
Figura 46 – Comparação entre as temperaturas de início, pico máximo, e término de cristalização, do PET puro.....	76

Figura 47 – Comparação entre o PET puro e seus nanocompósitos para temperatura de início de cristalização.	76
Figura 48 – Comparação entre o PET puro e seus nanocompósitos para temperatura de cristalização.	77
Figura 49 – Comparação entre o PET puro e seus nanocompósitos para temperatura de término cristalização.	77
Figura 50 – Cristalinidade do PET puro e seus nanocompósitos em relação à taxa de resfriamento.	78
Figura 51 – Energia de cristalização do PET puro e seus nanocompósitos em relação à taxa de resfriamento.	79
Figura 52 – Gráfico Pseudo-Avrami para o PET Puro no intervalo de 0,1 a 99,9%. As retas representam três regiões de cristalização.	81
Figura 53 – Regressão linear do gráfico Pseudo-Avrami do PET puro no intervalo de 0,9 a 87 % de cristalização.	82
Figura 54 – Gráfico Pseudo-Avrami para o PET/ZnOnano (3%) no intervalo de 0,9 a 87%. .	83
Figura 55 – Gráfico Pseudo-Avrami para o PET/ZnOnano (5%) no intervalo de 0,9 a 87%. .	83
Figura 56 – Gráfico de Ozawa para o PET Puro nas temperaturas 190, 195 e 200°C.	84
Figura 57 – Gráfico de Ozawa para o PET/ZnOnano (3%) nas temperaturas 190, 195 e 200°C.	85
Figura 58 – Gráfico de Ozawa para o PET/ZnOnano (5%) nas temperaturas 190, 195 e 200°C.	86
Figura 59 – Espectros de infravermelho do PET puro e seus nanocompósitos. Espectro entre 4000 e 400 cm^{-1}	87
Figura 60 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às amostras de PET puro e seus nanocompósitos.	88

Lista de tabelas

Tabela 1	– Propriedades do PHB	22
Tabela 2	– Propriedades físicas e químicas do PET.	24
Tabela 3	– Aumento do grau de cristalinidade do compósito PHB/ZnO nano	26
Tabela 4	– Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento	32
Tabela 5	– Principais comprimentos de onda no infravermelho para o PHB. ...	37
Tabela 6	– Planejamento experimental PHB/ZnO	58
Tabela 7	– Parâmetros de Avrami para a cristalização não isotérmica do PET e dos seus nanocompósitos.	82

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	Óxido de Zinco Nanoestruturado	17
2.2	O Poli(3-hidroxi-butirato) – PHB	19
2.3	O Poli(tereftalato de etileno) – PET	22
2.4	Compósitos do tipo Polímero/ZnOnano.....	24
2.5	Cristalização em polímeros.....	27
2.6	Cinética de Cristalização de Polímeros	29
2.6.1	Teoria de Avrami	29
2.6.2	Teoria Pseudo-Avrami	33
2.6.3	Teoria de Ozawa	35
2.7	Caracterização das Propriedades Físicas e Químicas.....	36
2.7.1	Espectroscopia da Região do Infravermelho	36
2.7.2	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	38
2.7.3	Difração de Raios-X	42
2.8	Atividade Antimicrobiana dos Óxidos Metálicos	46
2.9	Análise por componentes principais (PCA).....	48
2.10	Planejamento de Experimento	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1	MATERIAIS	52
3.2	MÉTODOS.....	52
3.2.1	Preparação do Compósito PHB/ZnOnano na forma de Filmes	52
3.2.2	Preparação do Compósito PET/ZnOnano	53
3.2.3	Caracterização dos compósitos	54
3.2.4	Obtenção dos filmes PHB/ZnO nano aplicando o Planejamento Fatorial Fracionário.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.2	Resultados do PHB puro e seus nanocompósitos	59
4.1.1	Morfologia dos filmes de PHB/ZnOnano.....	59
4.1.2	Micrografias obtidas por MEV dos Filmes de PHB/ZnOnano.....	59
4.1.3	Difratogramas de Raios-X dos filmes de PHB/ZnOnano	60
4.1.4	Caracterização por TGA, DSC e Estudo de Cristalização	61
4.1.5	Análise de Infravermelho Médio nos Filmes de PHB Puro e PHB/ZnOnano.....	65
4.1.6	Análise de Componentes Principais do PHB Puro e do PHB/ZnOnano.....	66
4.1.7	Avaliação da ação antimicrobiana em Filmes de PHB/ZnOnano	67

4.2	Resultados do PET puro e seus nanocompósitos	68
4.2.1	Caracterização por DSC e Estudo de Cristalização	68
4.2.3	Caracterização por Infravermelho Médio e PCA	87
5	CONCLUSÕES.....	89
6	PERSPECTIVAS.....	92
	Referências	93
	Anexos	103

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um campo de pesquisa e desenvolvimento que abrange diversas áreas, como biologia, química, física e engenharia. Baseia-se nos mais diversificados tipos de materiais, como polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais, estruturados em escala nanométrica. Dessa forma, a síntese controlada dos átomos ou moléculas e seu subsequente ordenamento espacial para formar materiais e/ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da nanotecnologia (FERNANDES; FILGUEIRAS, 2008).

A nanotecnologia vem proporcionando uma revolução em diversas áreas da ciência, uma vez que os novos materiais obtidos apresentam novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que, geralmente, eram observadas em escala macroscópica. Um dos principais fatores que intensificam as propriedades dos materiais nanométricos é a sua área superficial (GOPIKRISHNAN et al., 2010; NEL et al., 2006). A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica (aproximadamente 1 a 100 nm) antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria em um nível molecular e representa novas possibilidades em tecnologia, com acesso a novas propriedades e comportamento dos materiais e de dispositivos de modo nunca visto (FERNANDES; FILGUEIRAS, 2008).

A introdução de nanopartículas de materiais inorgânicos em polímeros tem sido foco de um número crescente de publicações, principalmente em relação a compósitos do tipo polímero/óxido metálico (AGRAWAL; SARASWAT; AWASTHI, 2013; INDOLIA; GAUR, 2013). Isso se deve à junção de duas ou mais propriedades dos diferentes materiais, além do sucesso em sua aplicação. É possível verificar na literatura que materiais nanométricos proporcionam propriedades de estabilidade térmica, retardamento de chama, propriedades mecânicas, decréscimo na permeabilidade ao vapor, resistência química e ação antimicrobiana (GUO et al., 2000; LIM et al., 2002; CHAE; KIM, 2006; INDOLIA; GAUR, 2013).

As nanopartículas de Óxido de Zinco-ZnO nanoestruturado vêm sendo estudadas e aplicadas devido às suas propriedades, tais como estabilidade química, baixa constante dielétrica, alta transmitância luminosa, alta atividade catalítica e atividade antimicrobiana (COUTINHO et al., 2007).

Um polímero atrativo para novos compósitos, por sua condição de biodegradação, são os poli(hidroxicanoatos) (PHAs). Eles se apresentam como uma classe de

polímeros termoplásticos produzidos a partir do armazenamento de energia, obtido a partir de bactérias que acumulam energia na forma de carbono e com propriedades semelhantes aos polímeros derivados do petróleo (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

O poli(3-hidroxibutirato)-PHB é um termoplástico da família dos PHAs. É um polímero que pode ser utilizado como matéria-prima alternativa para a fabricação de embalagens para limpeza, higiene, cosméticos, produtos farmacêuticos, entre outros, devido as suas propriedades que são semelhantes ao do Polipropileno (FATIMA et al., 2015). Esse polímero apresenta excelente biodecomposição em relação aos sintéticos, além de ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, tornando-se um polímero de larga escala de aplicação médica na fabricação de fios de sutura, próteses ósseas, entre outras (COUTINHO et al., 2007; K. et al., 2002)

Paralelamente, o poli(tereftalato de etileno)-PET é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia, podendo ser empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis; além de uma vasta gama de artigo injetados, (ROMÃO; SPINACE; PAOLI, 2009).

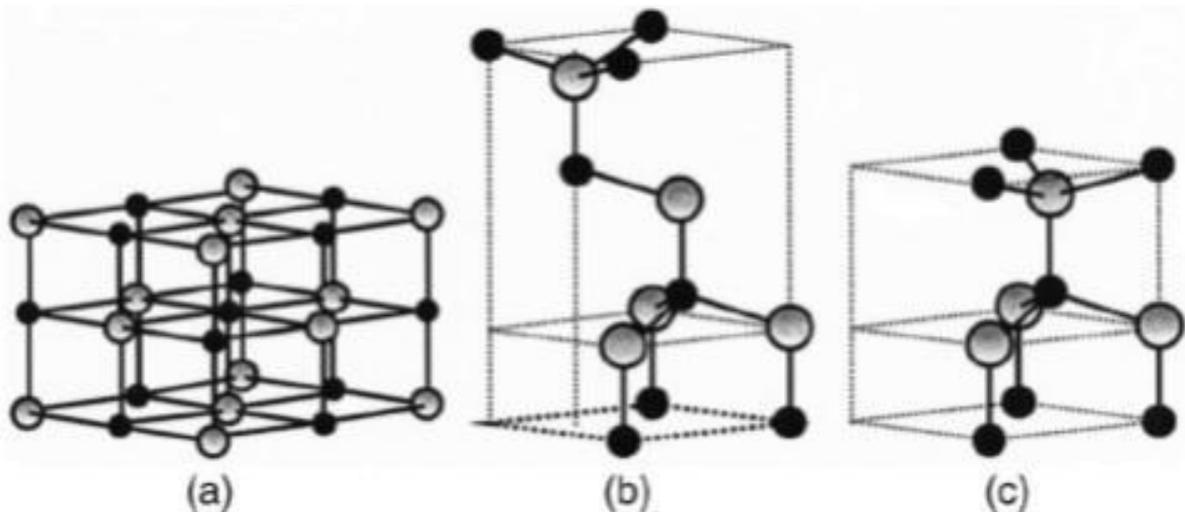
Devido ao grande potencial dos polímeros PHB e PET, esse trabalho teve como objetivo avaliar compósitos de PHB/ZnO e PET/ZnO, ambos nanoestruturados, de forma a obter filmes de PHB/ZnOnano, realizar análise de suas propriedades físico-químicas, estruturais e da atividade antimicrobiana, visando assim, uma nova alternativa para embalagens de alimentos, como também para outros setores industriais, e, por fim, obter o compósito PET/ZnOnano e realizar estudo de cinética de cristalização.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Óxido de Zinco Nanoestruturado

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor e suas estruturas podem se apresentar nos tipos wurtzita, blenda de zinco e sal de rocha (ÖZGÜR et al., 2005), como mostra a Figura 1. Esse material tem custo relativamente baixo, e com transparência óptica na região do visível, típico de um material semicondutor. Quando em escala nanométrica, pode assumir várias formas, em diferentes arranjos estruturais (WANG et al., 2007).

Figura 1 – Representação da estrutura cristalina do ZnO. (a) Tipo sal de rocha, (b) tipo blenda de zinco, e (c) tipo wurtzita.



Ü. Özgür et al., 2005

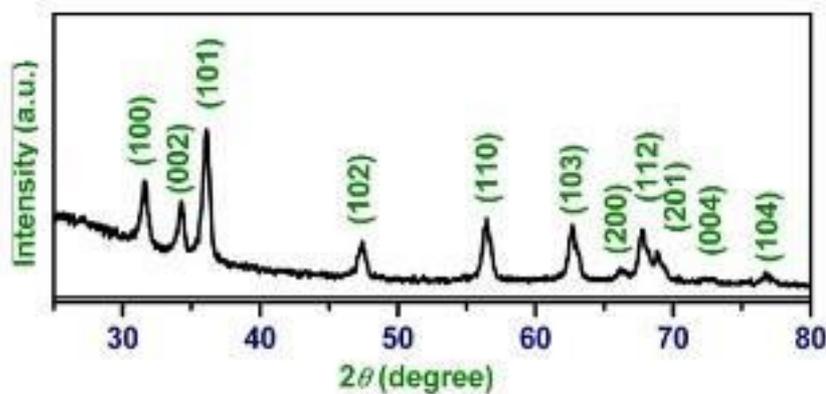
A estrutura do tipo blenda de zinco é metaestável e só pode ser estabilizada por um crescimento heteroepitaxial em substratos cúbicos, tais como ZnS, GaAs/ZnS, e Pt/Ti/SiO₂/Si, refletindo compatibilidade topológica para superar a tendência de formação intrínseca na fase wurtzita. Ainda, no caso de substratos altamente incompatíveis, existe normalmente uma certa quantidade de blenda de zinco separada por defeitos cristalográficos da fase wurtzita (ÖZGÜR et al., 2005).

A estrutura do tipo sal de rocha pode ser obtida a partir da estrutura do tipo wurtzita submetida a pressões hidrostáticas elevadas. A razão para isto se deve à redução das dimensões das redes cristalinas da estrutura, tornando a interação Coulombiana a favor da natureza iônica da estrutura em contrapartida à natureza covalente. Para esta última estrutura, a simetria de grupo espacial é Fm3m, com número de coordenação 6, não é estabilizada por crescimento epitaxial, e a transição

induzida da fase wurtzita para a fase sal de rocha ocorre pela pressão aproximada de 10 GPa, com redução em volume de 17% (BATES; WHITE; ROY, 1962).

De acordo com Mishra e colaboradores (MISHRA; SRIVASTAVA; PRAKASH, 2012), o ZnO na sua forma mais comum, a wurtzita, apresenta picos de difração que podem ser indexados com a estrutura wurtzita (fase hexagonal, grupo espacial P63mc, Figura 2) com constantes de rede de $a = b = 0,325$ nm e $c = 0,521$ nm, o que corresponde, na JCPDS, à carta n° 75-0576.

Figura 2 – Difratograma de raios-X de ZnOnano preparado por 3 h a 400 °C.



Sheo K. Mishra et al., 2012

Conhecido como um semicondutor versátil, o ZnO vem atraindo a atenção por sua ampla gama de aplicações em áreas, incluindo combinações com outros óxidos para a aplicação em sensores de gás (HUANG et al., 2010), dispositivos elétricos e ópticos (WANG; GAO, 2003; SCHMITT et al., 2011), entre outras. Caracteriza-se também por sua largura de banda (3,3 eV) no espectro UV-próximo e uma alta energia de ligação (60 meV) à temperatura ambiente (SIRELKHATIM et al., 2015). Essas características proporcionam propriedades de condutividade elétrica e absorção óptica que dão ao ZnO um vasto campo de aplicação.

A sua forma nanoestruturada, conhecida como ZnOnano, é semelhante a TiO₂-nano, Al₂O₃-nano, e ao ZrO₂-nano, que são materiais com diversas aplicações além de apresentar muitas propriedades de materiais nanoestruturados (SHEN et al., 2012). A sua temperatura de decomposição corresponde a 1975 °C, maior que a do TiO₂-nano (1855 °C), exibindo uma elevada área superficial, e, por isso, pode facilmente absorver hidroxilas de grupos hidrofílicos tornando-se hidrofílico (SHEN et al., 2012).

Uma de suas propriedades mais interessantes é a sua atividade antimicrobiana, como pode ser observado em diversos trabalhos da literatura (SAWAI, 2003; ADAMS;

LYON; ALVAREZ, 2006; FRANKLIN et al., 2007; LI et al., 2008). Contudo, o mecanismo antimicrobiano do ZnO ainda está sob investigação, sendo objeto de estudo de autores como Sawai, onde a geração fotocatalítica de peróxido de hidrogénio foi sugerida como um dos mecanismos principais (SAWAI, 2003). Além disso, a penetração na membrana da célula e a desorganização da membrana bacteriana após contato com nanopartículas de ZnO, também foram indicados como causadores da inibição do crescimento bacteriano (BRAYNER et al., 2006; HUANG et al., 2010). No entanto, o papel dos íons Zn^{2+} liberados do ZnO não é claro (FRANKLIN et al., 2007). Foi sugerido que os íons Zn^{2+} ligados às membranas dos microrganismos podem prolongar a fase de retardamento do ciclo de crescimento microbiano (S.; K.; R., 1998). Todavia, resultados contraditórios têm sido relatados sobre o impacto do tamanho das partículas sobre a atividade antibacteriana de ZnO. Jones e colaboradores (N. et al., 2008) observaram que pequenas partículas de ZnO eram mais tóxicas do que partículas maiores, todavia, nenhum efeito do tamanho correspondente foi encontrado em outro estudo realizado por Franklin e colaboradores (FRANKLIN et al., 2007).

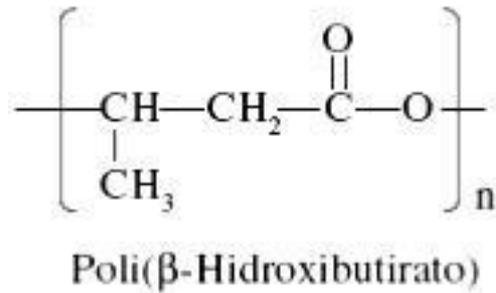
2.2 O Poli(3-hidroxiбутирато) – PHB

O PHB é um poliéster linear, de estrutura simples, 100 % isotático e com propriedades físicas e mecânicas similares às do PP. Seu potencial de biodegradação o torna de grande interesse comercial como um biopolímero, e as suas propriedades térmicas e mecânicas são objeto de muitos estudos (BELGACEM; PAPETIERS; GANDINI, 2008).

É um polímero termoplástico, altamente cristalino, com uma temperatura de fusão na faixa de 170-180 °C e uma temperatura de transição vítrea entre 0 e 5 °C. Por ser um material sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura altamente regular tornando-se altamente cristalino e quebradiço. Sua temperatura de cristalização é muito próxima da temperatura ambiente (23 °C), fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa tornando-se quebradiço (QUENTAL et al., 2010).

Sua fórmula molecular corresponde ao do PHA com um grupo metila fixado na cadeia principal, como pode ser visto a seguir na Figura 3. A sua massa molecular varia entre 10.000 e 3.000.000 g/mol, com massa molecular crítica (valor onde o material perde acentuadamente suas propriedades), correspondente a 160.000 g/mol (COELHO; ALMEIDA; VINHAS, 2008).

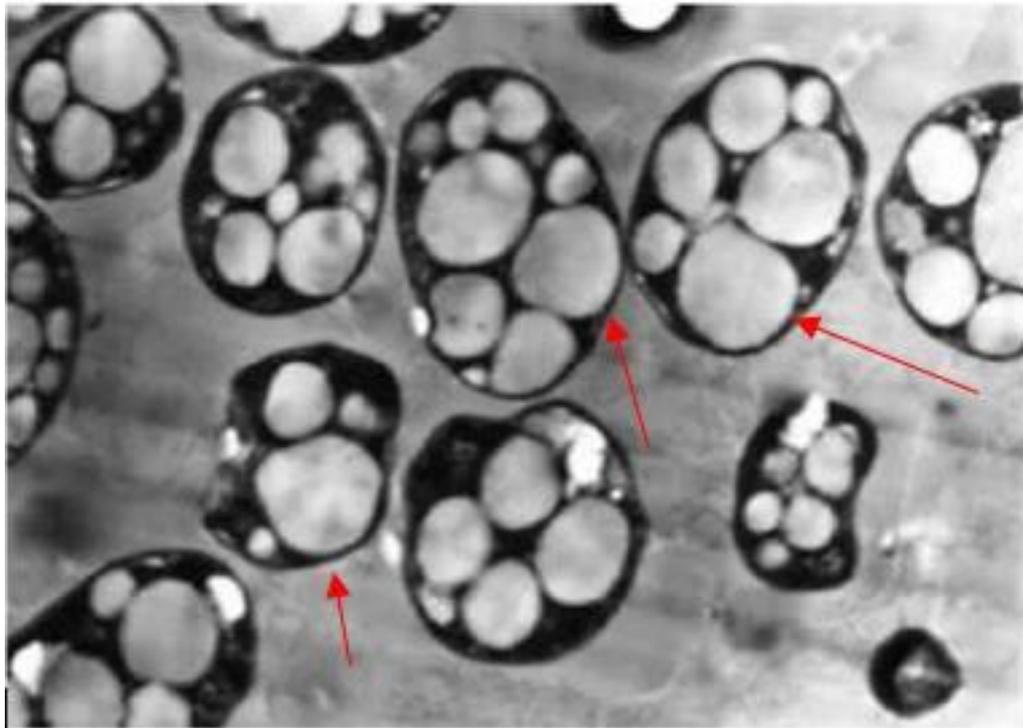
Figura 3 – Estrutura química do PHB.



Nadjane S. Coelho et al., 2008

O PHB pode ser sintetizado por muitos microrganismos que armazenam o polímero como fonte de energia e alimentação, o que pode ser visto na micrografia da Figura 4. O polímero é acumulado pela célula microbiana em forma de grânulos, podendo chegar até 90 % de seu peso seco, e o mesmo oferece uma variedade de propriedades, desde plásticos rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis (KAITH et al., 2011).

Figura 4 – Micrografia da bactéria produtora de PHB. Setas indicam os grânulos formados.



B. S. Kaith et al., 2011

Verlinden, Belgacem e colaboradores (A. et al., 2007; BELGACEM; PAPETIERS; GANDINI, 2008) descreveram, primeiramente, a presença e o isolamento do PHB no citoplasma das bactérias *Alcaligenes eutrophus*.

Lee e colaboradores afirmam que o PHB também pode ser produzido a partir do cultivo de diversas bactérias gram-negativas, incluindo *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latus* e *Escherchia coli* recombinante (LEE et al., 1999). No Brasil, na década de 90, foi desenvolvida uma pesquisa que resultou na tecnologia de produção de plásticos biodegradáveis derivados da cana de açúcar, a partir do projeto entre IPT, Copersucar e Universidade de São Paulo (COUTINHO et al., 2007). A fabricação de biorreatores para fermentação e a busca por coleções de micro-organismos capazes de produzir PHB a partir da sacarose, levou aos estudos que culminaram no isolamento de bactérias utilizadoras de sacarose (SILVA et al., 2007) e na produção em escala industrial deste polímero. Entre os microrganismos, a espécie *Ralstonia eutropha* (posteriormente denominada *Alcaligenes eutrophus* e hoje conhecida como *Cupriavidus*) é a mais reportada na literatura (LEE et al., 1999), utilizando-se a sacarose como meio para produção de PHB. O mesmo é produzido no Brasil, fabricado pela PHB Industrial S/A (INDUSTRIAL, 2015), a partir da década de 90.

As propriedades mecânicas como módulo de Young e resistência à tração do PHB são semelhantes às do PP. Já o alongamento na ruptura do PHB (5%) é bem menor que à do PP (400%), sendo considerado um polímero frágil em comparação com o PP isotático (ABE; DOI, 2001). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do PHB.

Tabela 1 – Propriedades do PHB.

Propriedades	Valor
Cristalinidade (%)	55-80
Temperatura de transição vítrea, Tg (°C)	0-5
Temperatura de fusão, Tm (°C)	170-180
Módulo de Young (GPa)	1,70
Tensão no escoamento (MPa)	35
Alongamento na ruptura (%)	5-10

H. Abe; Y. Doi, 2001

A fragilidade é uma das características que dificulta a utilização do PHB, tanto no processamento quanto na sua conformação final (EL-HADI; MOHAMED, 2011), e está associada a alguns fatores como:

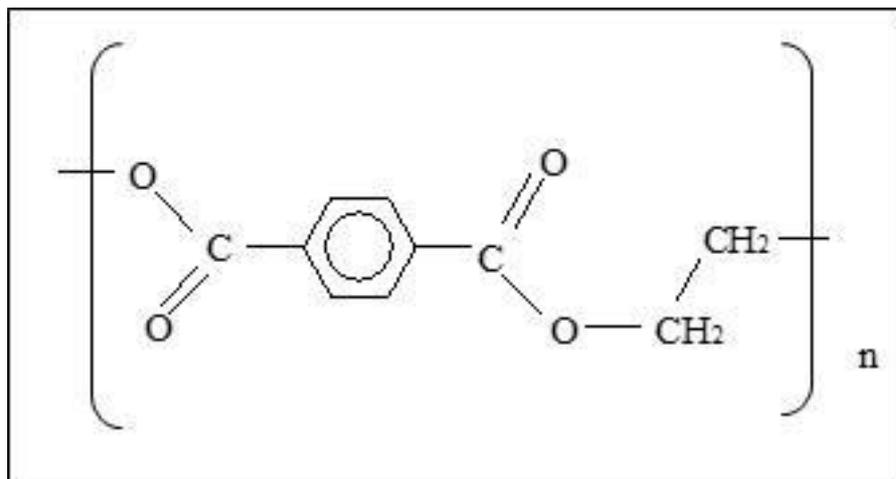
- A cristalização secundária que a sua parte amorfa sofre em temperatura ambiente durante o armazenamento;

- Sua síntese é bacteriana, portanto, não existem resíduos da polimerização que agiriam como agentes nucleantes;
- Como citado anteriormente, sua temperatura de transição vítrea (0-5°C) é próxima da temperatura ambiente (23 °C).

2.3 O Poli(tereftalato de etileno) – PET

O poli(tereftalato de etileno), mais conhecido pela sigla PET, é um polímero termoplástico, com estrutura parcialmente alifática e aromática, semicristalino e membro comercialmente mais importante da família dos poliésteres. Foi desenvolvido em 1941 por dois químicos britânicos, John Rex Whinfield e James Tennant Dickson; porém, sua fabricação em grande escala teve início apenas nos anos 1950 nos EUA e Europa, quando foi utilizado principalmente para a fabricação de fibras têxteis. Só a partir dos anos 1970 o PET começou a ser utilizado na fabricação de embalagens. Já no Brasil, a resina PET só começou a ser comercializada na década de 1970, quando inicialmente foi utilizada na forma de fibras. Em sua estrutura química, apresenta uma unidade repetitiva de grupos de ácido tereftálico (grupo aromático), representando o segmento rígido, e de etileno glicol (grupo alifático), que é a estrutura flexível, como apresentado na Figura 5 (ROMÃO; SPINACE; PAOLI, 2009).

Figura 5 – Unidade repetitiva do PET.



Embora a estrutura molecular do PET favoreça a sua forma cristalina a partir do estado fundido (por ser regular com polaridade média), a presença de grupos aromáticos na cadeia principal confere ao polímero baixa mobilidade, tornando lento o processo de cristalização. Consequentemente, produtos amorfos são obtidos quando o material é resfriado rapidamente. Isso ocorre comumente em processos industriais, como na fabricação de pré-formas injetadas utilizadas na confecção de produtos soprados e em chapas e filmes extrudados. Em muitos casos (como em

Injeção, sopro e em termoformagem) o produto amorfo é submetido a um aquecimento para que adquira a maleabilidade típica do estado borrachoso, permitindo a conformação na forma final. Esse fenômeno ocorre acima da T_g , quando as moléculas do PET adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem em uma estrutura cristalina (WELLEN; RABELLO, 2007).

O PET apresenta propriedades conforme Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 - Propriedades físicas e químicas do PET.

Propriedades	Valor
Massa molecular	20.000 g/mol
Densidade	1,29 - 1,40 g/cm ³
Temperatura de fusão	250 - 270 °C
Temperatura de transição vítrea	~70 °C
Módulo de elasticidade	2,8 - 4,1 GPa
Resistência à tração	48 - 72 MPa
Tensão no escoamento	59,3 MPa
Alongamento na ruptura	30 - 300 %

M. Yousfi et al., 2013

O PET tem como características leveza, boa resistência térmica e química, bom desempenho mecânico, alto grau de impermeabilidade a gases, transparência e um baixo custo de produção (YOUSFI et al., 2013). Assim, é utilizado na forma de fibras para tecelagem e de embalagens para bebidas. Por ser termoplástico, pode ser reprocessado diversas vezes, através do mesmo tipo de produção ou por diferentes processos de transformação. Quando aquecido a temperaturas acima e 200 °C, esses plásticos amolecem, fundem e podem ser novamente moldados (WELLEN; RABELLO, 2007). A sua resina pode ser usada em diversas aplicações, devido à sua versatilidade, juntamente à adição de cargas e demais aditivos. Utilizando métodos de orientação das cadeias (uni e biaxial), bem como a aplicação de tratamento térmico, esse polímero pode apresentar propriedades diferentes, apropriadas às exigências específicas do produto final (ROMÃO; SPINACE; PAOLI, 2009).

O problema do acúmulo de produtos na natureza, cuja matéria-prima é o PET, e a busca constante de melhorias tecnológicas tem gerado muito interesse acadêmico, e para isto vem sendo dada atenção ao desenvolvimento de blendas formadas a partir do PET. Na literatura, há alguns exemplos dessas blendas: PET/PS e PET/PTT (WELLEN; RABELLO, 2007; RUN et al., 2007).

Brito e colaboradores (BRITO et al., 2012) investigaram o efeito da adição de baixas concentrações de PHB, termoplástico biodegradável, na cristalização isotérmica

a frio do PET, uma alternativa para a composição das propriedades biodegradáveis do PHB com as do PET. Os resultados mostraram que o PHB promove pequenas alterações na taxa de cristalização do PET, bem como as energias de ativação, para o primeiro e segundo estágios da cristalização não apresentaram mudanças com a presença de PHB nas misturas PET/PHB.

2.4 Compósitos do tipo Polímero/ZnOnano

Um compósito consiste em um material multifásico produzido de forma artificial, com as fases dos constituintes quimicamente diferentes, além de estarem separadas por uma interface distinta. Muitos compósitos são formados por apenas duas fases: uma é chamada matriz (contínua e envolve a outra fase), e a outra é conhecida como fase dispersa (CALLISTER, 2010).

Diversos estudos indicam que a adição de óxidos metálicos em polímeros, principalmente com o óxido na sua forma nanoestruturada, representam ganho em propriedades mecânicas, elétricas, de barreira, nesse compósito. Por exemplo, a adição de nanopartículas de ZnO em membranas de Poli(éter sulfona) (PES) proporciona aumento da porosidade (SHEN et al., 2012). Sabendo que o PES possui propriedades de resistência ao calor ($T_m = 500 \text{ }^\circ\text{C}$), excelente resistência química, e, por isso, sua aplicação em membranas de separação, a altas temperaturas, obstrui diversos agentes químicos. Shen e colaboradores verificaram o efeito da adição de ZnOnano em relação ao controle de porosidade do polímero, e verificaram que a adição do óxido incrementa a porosidade da matriz em cerca de 250 % em relação à matriz pura (SHEN et al., 2012). No entanto, após 90 min de fluxo de albumina de soro bovino (SIRELKHATIM et al., 2015), a membrana apresenta um decréscimo da porosidade de acordo com o percentual de ZnOnano adicionado à matriz.

Devido às propriedades de condutividade elétrica, a Polianilina (PANI) apresenta diversos estudos e aplicações, tais como aplicações em baterias (GURUNATHAN; AMALNERKAR; TRIVEDI, 2003), sensores (DENG et al., 2002), agentes orgânicos anticorrosivos (JIA et al., 2002), entre outros. Na intenção de unir as propriedades da PANI com as do ZnOnano, Mostafaei e colaboradores (MOSTAFAEI; ZOLRIASATEIN, 2012) prepararam o compósito em diferentes razões m_{PANI} / m_{ZnO} e verificaram que a adição de ZnOnano proporciona um decréscimo na condutividade elétrica da PANI devido à interface entre o oxigênio do ZnOnano e o hidrogênio da PANI.

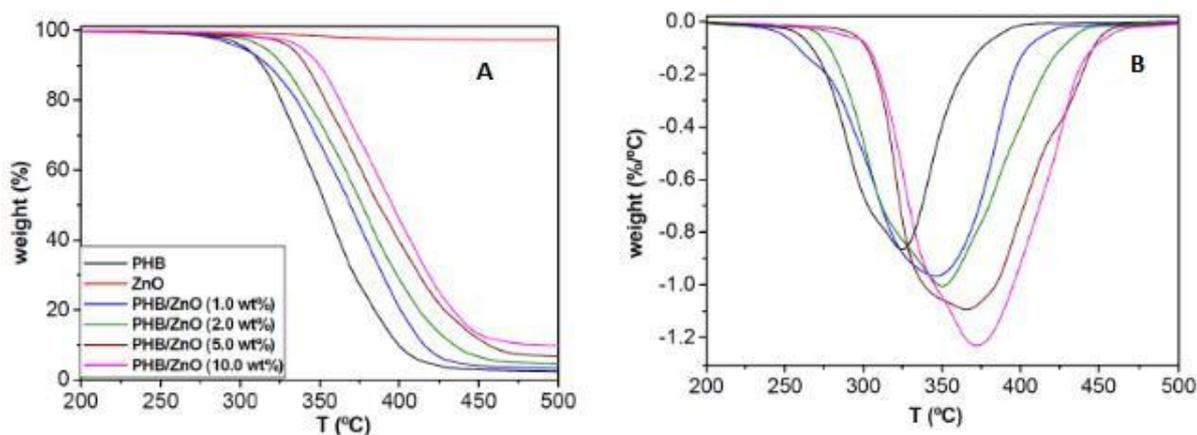
Fatima e colaboradores também verificaram mudança no comportamento elétrico do compósito Polipirrol/ZnOnano (FATIMA et al., 2015), com aumento de condutividade.

Foi verificado que o ZnOnano formou aglomerados, e que a degradação térmica não foi afetada pela adição de ZnOnano.

Yu e colaboradores (YU et al., 2010) produziram compósitos ZnOnano/PHBV, por eletrospining, sendo que as nanopartículas de ZnO foram obtidas a partir do método sol-gel. Os resultados mostram um decréscimo do diâmetro das fibras com a adição do ZnOnano, assim como uma redução na cristalinidade relativa (de 49,3 para 46,7%), onde o autor sugere a atuação do ZnOnano como agente retardante da cristalização dos compósitos.

A presença de ZnOnano na matriz de PHB foi estudada por Díez-Pascual (DÍEZ-PASCUAL; DÍEZ-VICENTE, 2014), utilizando PHB e ZnOnano, ambos comerciais. Os resultados mostraram um aumento na temperatura de cristalização e no grau de cristalinidade, possível atuação do ZnOnano como agente nucleante (Figura 6).

Figura 6 – Curvas TGA (A) e DTG (B) para o PHB puro e os nanocompósitos PHB/ZnO.



A. M. Díez-Pascual; A. L. Díez-Vicente, 2014

Ainda segundo Díez-Pascual, houve crescimento do grau de cristalinidade à medida que se aumentava o percentual de ZnOnano na matriz de PHB da seguinte forma (Tabela 3):

Tabela 3 – Aumento do grau de cristalinidade do compósito PHB/ZnOnano

ZnO (%massa)	Xc(%)
0	52,5
1	56,9
2	59,4
5	63,2
10	61,8

A. M. Díez-Pascual; A. L. Díez-Vicente, 2014

Também foi observado no nanocompósito as propriedades antimicrobianas, e, para isso, foram utilizadas as bactérias *E. coli* (gram negativa) e *S. aureus* (gram positiva). O resultado obtido indicou que a ação inibidora ocorreu em um maior percentual de ZnO na matriz, para ambas bactérias, entretanto, foi observada inibição, em percentuais menores de ZnO, apenas para a bactérias *E. coli*.

Os efeitos da adição de nanopartículas de ZnO em uma matriz de PET foram apresentados por Agrawal e colaboradores (AGRAWAL; SARASWAT; AWASTHI, 2013). O ZnOnano foi produzido a partir de solução de acetato de zinco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dimetil sulfoxito (DMSO) e hidróxido de potássio (KOH), dissolvidos em etanol. O nanocompósito PET/ZnO foi obtido por casting a partir da adição do ZnOnano em PET dissolvido em diclorometano (DCM) com 2% de ácido trifluoracético (TFA). Após resfriamento, um filme de 70 microns de espessura. A partir de imagens obtidas por TEM, foi possível verificar a incorporação do ZnO na matriz, bem como o formato esférico, pequena aglomeração entre partículas, e tamanho médio de 15,99 nm. Efeito de proteção contra radiação UV foi verificado por espectroscopia Raman, sendo o resultado de maior destaque para a composição PET + ZnOnano (3% massa).

Ji e colaboradores (Ji et al., 2015) adicionaram ZnOnano no copolímero PET-PEG, utilizando diferentes proporções $\text{massa}_{\text{ZnO}}/\text{massa}_{\text{PET-PEG}}$. Foi utilizado o ácido estérico (AE) como agente modificador da superfície do ZnOnano, para fins de aumento da compatibilidade da nanocarga na matriz do copolímero. Os espectros obtidos de infravermelho mostram a incorporação do (AE) e do ZnOnano na matriz do compósito. A presença do (AE) e do ZnOnano na superfície proporcionou a transformação da superfície de hidrofóbica para hidrofílica, bem como o aumento da estabilidade térmica, e cristalinidade superior, de acordo com os resultados de TGA.

2.5 Cristalização em polímeros

Uma característica importante, no que diz respeito à estrutura de um material polimérico, é sua cristalinidade. Esta é determinada pela forma de suas moléculas, a simetria, ramificação, rigidez e regularidade, e pelos parâmetros de processo de fabricação (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009b). A cristalização ou a transformação de fases líquido-sólido ordenado envolve duas etapas: a de nucleação, caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos (no caso de metais) ou moléculas (para outros materiais); e a de crescimento, onde estas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, crescem formando cristais (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

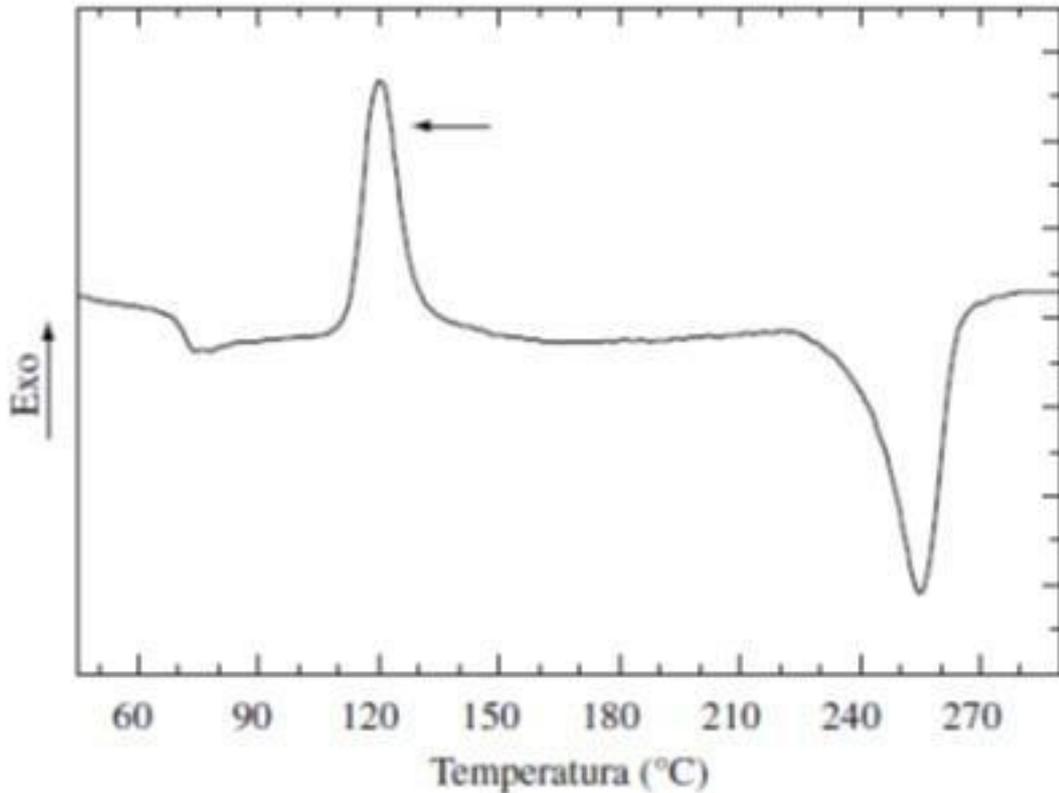
O processo de cristalização em polímeros é uma transição de fase onde as cadeias poliméricas se movimentam no sentido de obter baixa configuração de energia, utilizando, para isso, troca de calor com o meio ambiente e a amostra. O crescimento cristalino de um polímero, quando aquecido do seu estado sólido amorfo para temperaturas acima da sua temperatura de transição vítrea, tem início a partir do momento em que suas moléculas apresentarem energia cinética suficiente para o movimento. Este processo depende da massa molar do material, pois, quanto menor for essa massa, mais fácil de ocorrer o processo. Isto ocorre em uma temperatura abaixo da temperatura de fusão (T_m) e acima da temperatura de transição vítrea (T_g) (WELLEN; RABELLO, 2007).

O processo de cristalização pode ser descrito baseado na teoria clássica de transição de fases, desenvolvida para substâncias de baixa massa molar e envolve basicamente as etapas de Nucleação e Crescimento. A teoria geral de transição de fase de cristalização foi desenvolvida por Gibbs, e depois complementada por Becker e Doring (1935), Avrami (1939/1941), Turnbull e Fisher (1949) e Hoffman e colaboradores (1958/1966). A teoria é baseada no pressuposto de que em um fundido super-resfriado ocorrem flutuações que conduzem à formação de uma nova fase. A transformação de fase começa com o aparecimento de um número de partículas (embriões) muito pequenas da nova fase (nucleação). Para esses embriões, a diminuição da energia livre devido à transição de fase é ultrapassada pelo aumento na energia livre interfacial (KREVELEN; NIJENHUIS, 2009b).

Podemos classificar os processos de cristalização, de acordo com os aspectos macroscópicos, como cristalização isotérmica, onde a mesma é conduzida a temperatura constante, e cristalização não isotérmica, conduzida a temperatura variável no tempo. A cristalização não isotérmica ocorre quando é determinada uma taxa de aquecimento (ou resfriamento). Do contrário, a cristalização isotérmica ocorre com taxa nula (aquecimento ou resfriamento). O processo de cristalização pode ser classificado como a frio, quando o polímero é aquecido, a partir do estado sólido, até

sua fusão. Durante o aquecimento da amostra é possível verificar o pico de cristalização (seta indicativa na Figura 7), entre a temperatura de transição vítrea (entre 70 e 80 °C) e o pico de fusão (entre 230 e 270 °C) (BRITO et al., 2012).

Figura 7 – Curva DSC do PET virgem. A seta indica o pico de cristalização a frio.



Renate M. R. Wellen; Marcelo S. Rabello, 2007

A diminuição da T_c do PET foi observada após o recozimento do mesmo em temperaturas próximas à sua T_g (68 e 75°C), antes do processo de cristalização a frio, e em condições não-isotérmicas. À medida que houve aumento do tempo de recozimento, tornou-se mais preponderante esta diminuição da T_c , sugerindo que o tratamento térmico favoreceu a cristalização do PET (ZHAO et al., 2010).

O efeito da adição de CaCO_3 ao PET durante a cristalização não-isotérmica a frio foi avaliado por Pingping et al. (2000). Foi observado um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais baixas, bem como um aumento do grau de cristalinidade do PET após adição do CaCO_3 , promoveu um aumento da taxa de nucleação do PET durante o processo de cristalização (PINGPING; DEZHU, 2000).

Brito e colaboradores (BRITO et al., 2012) realizaram estudo sobre a adição de baixas concentrações de PHB na cristalização isotérmica a frio do PET. Os resultados indicam dois estágios de cristalização, um retardo no tempo de cristalização, e que o PHB promove pequenas alterações na taxa de cristalização do PET.

As energias de ativação para o primeiro e segundo estágios da cristalização foram, praticamente, independentes da presença de PHB nas misturas PET/PHB. Também, as misturas PET/PHB apresentaram valores mais elevados das temperaturas de fusão de equilíbrio, sugerindo que o PHB altera a estrutura cristalina do PET.

Ziaee e Supaphol estudaram os efeitos cinéticos da cristalização (a frio e a partir do fundido) em PHB (ZIAEE; SUPAPHOL, 2006). Foi observado uma diminuição nas temperaturas de cristalização (a 1 % e a 99% de cristalização), e na temperatura na taxa limite de cristalização, com o aumento da taxa de aquecimento, para uma cristalização a frio.

2.6 Cinética de Cristalização de Polímeros

2.6.1 Teoria de Avrami

A teoria de Avrami descreve como os sólidos se transformam, a partir de pequenas moléculas, em uma única fase, à temperatura constante. A mesma descreve a cinética de cristalização de polímeros segundo um mecanismo análogo ao de substâncias de baixa massa molar (SCHULTZ, 2001).

A cristalização é analisada a partir da troca de energia entre a amostra e a vizinhança, cujo valor corresponde ao calor sensível, e pode ser mensurado a partir da equação a seguir (SCHULTZ, 2001):

$$dE = |J - J_0| dt, \quad (2.1)$$

onde dE é o calor latente de cristalização aferido entre t e $t + dt$, J e J_0 são os dois valores de fluxo de energia medidos no DSC nos instantes t e $t + dt$, respectivamente.

A cristalinidade relativa (ou fração cristalina) é definida como função do tempo de cristalização e obedece a equação a seguir:

$$x(t) = \frac{\int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt'}{\int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt}, \quad (2.2)$$

onde $\int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt'$ é a energia liberada durante a mudança de fase, e $\int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt$ é a energia total liberada durante todo o evento. Os tempos t_1 , t_2 e t representam, respectivamente, o tempo inicial, o tempo final, e um tempo arbitrário, todos do processo de cristalização.

O modelo desenvolvido por Avrami é baseado em conceitos microcinéticos sendo o mais antigo e respeitado modelo da cinética de cristalização isotérmica, ainda utilizado na prática. O modelo de Avrami, na sua forma integral, é representado pela equação:

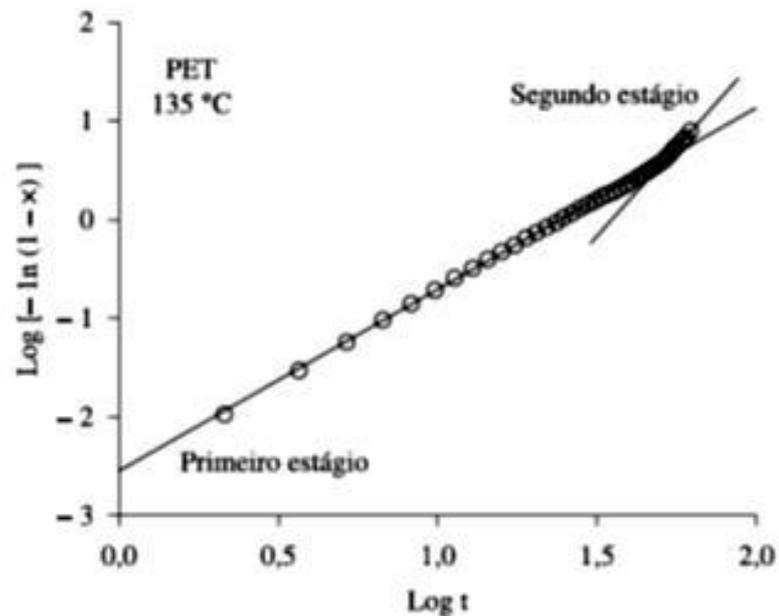
$$x_{\text{rel}} = 1 - \exp(-K\tau^n), \quad (2.3)$$

onde é a cristalinidade relativa, τ é o tempo medido desde o início do evento de cristalização isotérmica ($\phi = 0$, temperatura contante), $K = K(T)$ é uma constante de velocidade, função das velocidades de nucleação e crescimento cristalino, e n é o expoente de Avrami que descreve informações qualitativas sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento cristalino. Esses parâmetros podem ser obtidos a partir da linearização da equação anterior, ou seja, a partir da seguinte expressão:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-x_{\text{rel}}}\right) = \ln K + n \ln t \quad (2.4)$$

O gráfico do duplo logaritmo – termo da esquerda na equação (2.4) – versus o logaritmo do tempo relativo é chamado *plot de Avrami* (Figura 8).

Figura 8 – Plot de Avrami para cristalização do PET a 135°C .

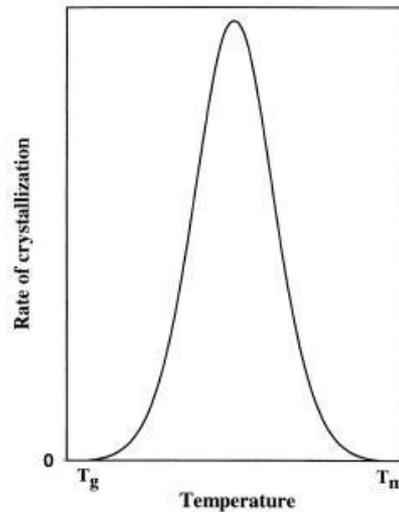


Ana C. Brito et al., 2012

A taxa de cristalização à temperatura constante é obtida diferenciando a equação (01), e pode ser vista, como exemplo, na Figura 9:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (2.5)$$

Figura 9 – Representação da taxa de cristalização em função da temperatura.



ML Di Lorenzo; C Silvestre, 1999.

O modelo leva em consideração que a taxa de crescimento dos esferulitos (G) durante todo o processo é constante, onde os núcleos podem se desenvolver em uma, duas ou três dimensões, dando origem a geometrias na forma de bastão, disco ou esfera. Porém, esse modelo leva em consideração o “não contato” entre os núcleos durante o crescimento, quando na prática o crescimento cristalino é retardado à medida que os núcleos encontram regiões já cristalizadas, finalizando o processo quando toda a massa disponível está transformada.

O expoente n , usualmente denominado o expoente de Avrami, obtido a partir da Equação (2.4), é um número positivo, adimensional, encontrado usualmente no intervalo $1 < n < 4$. O valor de n adequado para sistemas com taxas de nucleação e de crescimento invariantes é dependente da geometria do crescimento. Os valores relativos às geometrias específicas para qualquer interface, ou difusão por crescimento controlado, encontram-se resumidos na Tabela 4. É evidente, a partir deste resumo, que mesmo usando a expressão obtida a partir da equação de Avrami, o expoente n não define um conjunto de nucleação e crescimento único, ou seja, outros fatores podem modificar os valores do referido expoente (BUZAROVSKA, 2005).

Tabela 4 – Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento

Padrão de crescimento	Nucleação homogênea				Nucleação heterogênea
	Crescimento linear		Crescimento por difusão controlada		
	Estado de equilíbrio	t	Estado de equilíbrio	t	
Tipo feixe	6	5	7/2	5/2	$5 \leq n \leq 6$
Três dimensões	4	3	5/2	3/2	$3 \leq n \leq 4$
Duas dimensões	3	2	2	1	$2 \leq n \leq 3$
Uma dimensão	2	1	3/2	1/2	$1 \leq n \leq 2$

A Buzarovska, 2005

Para apresentar graficamente o efeito do expoente de Avrami na forma das funções $x(\tau)$ e $c(\tau)$, é necessário selecionar o valor do parâmetro K , que está relacionado com a magnitude da cristalização. É possível obter resultados facilmente comparáveis considerando o chamado tempo $\tau_{1/2}^n$, ou seja, tempo necessário para a cristalização de metade do polímero, assim, garantindo uma cristalinidade relativa $x = 0,5$. Com isso, isolando o parâmetro K na equação (01), e substituindo $x = 0,5$, temos o tempo necessário para 50% do material cristalizado como:

$$K = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}^n} \rightarrow \tau = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \quad (2.6)$$

No entanto, a equação de Avrami tem muitas limitações. A variação na densidade cristalina dentro do contorno do esferulito, em todo o processo de cristalização, dar valores fracionários de n , e este valor foi assumido como constante na equação de Avrami.

Além de assumir uma nucleação aleatória em uma fusão isotérmica, a equação de Avrami foi determinada com as seguintes suposições:

As taxas de nucleação e de crescimento são constantes no tempo. Só está presente o processo de cristalização primária, e não o processo de cristalização secundária. O volume do sistema permanece constante durante a cristalização. Quando cristalitos colidem uns com os outros o crescimento se encerra. Os cristais mantêm sua forma em uma, duas ou três dimensões (hastes, discos ou esferas, respectivamente) até ocorrer a colisão. Não há tempo de indução antes da cristalização.

2.6.2 Teoria Pseudo-Avrami

Para condições não isotérmicas, ou seja, em taxas de aquecimento e resfriamento constantes no tempo e diferente de zero ($\phi \neq 0$), a cinética de cristalização pode ser descrita em um modelo simplificado utilizando procedimentos semelhantes ao modelo de Avrami, e, por isso, é chamado de Pseudo-Avrami (BUZAROVSKA, 2005). O estudo da cristalização à uma determinada taxa de variação da temperatura com o tempo é de grande interesse, já que os processos industriais ocorrem, geralmente, sobre condições não-isotérmicas

A temperatura varia durante o teste, aumentando ou diminuindo monotonamente na medida em que o tempo passa e o material cristaliza de acordo com a equação:

$$T = T_0 \pm \phi \cdot t, \quad (2.7)$$

onde T_0 é a temperatura inicial do material fundido, ϕ é a taxa de aquecimento (ou resfriamento, “ \pm ” indicando “+” para aquecimento e “-” para o contrário), e t indicando o tempo.

As equações do modelo Pseudo-Avrami são formalmente idênticas às correspondentes no modelo de Avrami. Na sua forma integral, o modelo Pseudo-Avrami é expresso como:

$$x_{\text{rel}} = 1 - \exp(-K' t^{n'}), \quad (2.8)$$

onde x_{rel} é a cristalinidade relativa, t é o tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica ($\phi \neq 0$), $K' = K'(\phi)$ e n' são parâmetros que podem ser obtidos a partir da linearização da equação anterior, ou seja, a partir da seguinte expressão:

$$\ln[-\ln(1 - x_{\text{rel}})] = \ln K' + n' \ln|t| \quad (2.9)$$

Os parâmetros $K' = K'(\phi)$ e n' são estimados a partir da inclinação da reta obtida em um gráfico $\ln\left(\ln\frac{1}{1-x}\right)$ em função de $\ln t$, onde os parâmetros mencionados são, respectivamente, a interceptação no eixo das ordenadas e o coeficiente angular.

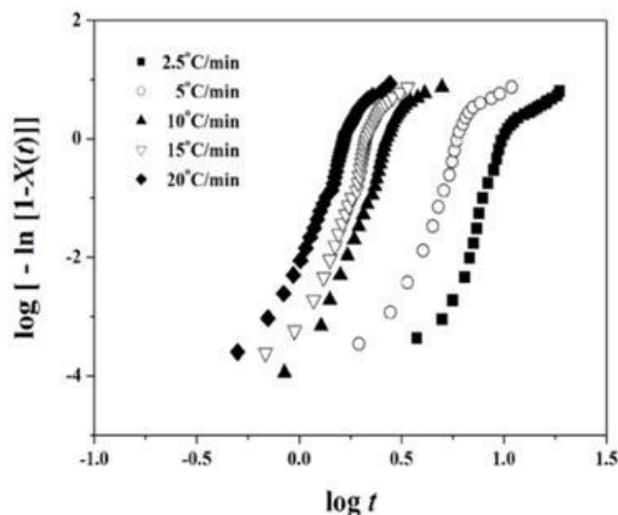
Segundo Di Lorenzo (1999), a taxa de cristalização em um processo não isotérmico varia com a temperatura. O comportamento, descrito a partir da característica da curva, muda de acordo com a viscosidade, ou seja, em temperaturas próximas da T_g , e da T_m (LORENZO; SILVESTRE, 1999). Isso pode ser verificado durante o processo de cristalização em taxa constante de aquecimento, onde altos valores de taxa de aquecimento são responsáveis pela ativação dos núcleos de

crescimento em temperaturas mais elevadas. Do contrário, baixas taxas de aquecimento proporcionam um início da cristalização em temperaturas inferiores.

Sajkiewicz e colaboradores (SAJKIEWICZ; CARPANETO; WASIAK, 2001) realizaram um estudo sobre a cristalização não isotérmica do PET a partir do seu estado fundido. Eles chegaram à conclusão que o modelo de Ozawa pode ser usado no estudo da cristalização não isotérmica do PET, apenas quando forem utilizadas baixas taxas de resfriamento, já que para taxas de resfriamento superiores a 20°C/min foram observados grandes desvios de linearidade.

Kim e colaboradores (KIM; KIM, 2012) estudaram a incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em uma matriz de PET. Mesmo com quantidade reduzida de NTC, foi possível observar uma boa dispersão da nanocarga na matriz, um aumento na estabilidade térmica do nanocompósito, resultando em um efeito barreira física da nanocarga contra a decomposição térmica da matriz, aumento da plasticidade, e melhoria nas propriedades mecânicas em relação ao PET puro. Devido às variações da atividade de nucleação e a energia de ativação de cristalização dos nanocompósitos, foi identificado aumento da cristalização induzida por pequena quantidade dos NTC's. Ainda segundo o autor, a incorporação dos NTC's na matriz de PET tem um efeito significativo na cinética de cristalização não-isotérmica, pois os NTC's dispersos na matriz de PET podem atuar efetivamente como agentes de nucleação e levar à cristalização reforçada dos nanocompósitos através de nucleação heterogênea. A Figura 10 mostra o gráfico de Pseudo-Avrami para várias taxas de resfriamento no nanocompósito PET/NTC (0,1% m_{NTC}/m_{PET}).

Figura 10 – Gráfico de Pseudo-Avrami do nanocompósito PET/NTC.



2.6.3 Teoria de Ozawa

O modelo de Ozawa é comumente aplicado para análise macrocinética de cristalização não isotérmica correlacionando dados de cristalização com taxa de aquecimento (ou resfriamento) constante (OZAWA, 1971; SAJKIEWICZ; CARPANETO; WASIAK, 2001). A equação de Ozawa pode ser expressa em sua forma integral como:

$$x_{\text{rel}} = 1 - \exp(-\kappa\phi^{-m}), \quad (2.10)$$

onde x_{rel} é a cristalinidade relativa, $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento (ou resfriamento) constante, e $\kappa = \kappa(T)$ e m são parâmetros de Ozawa. Tais parâmetros podem ser obtidos linearizando a equação, tal como foi realizado no modelo Pseudo-Avrami. A equação obtida é da seguinte forma:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-x_{\text{rel}}}\right) = \ln\kappa + m\ln\left(1/\phi\right) \quad (2.11)$$

O modelo de Ozawa é aplicável se os dados experimentais mostram que $\ln[-\ln(1-x_{\text{rel}})]$ é uma função linear de $\ln\phi$ a temperatura constante.

Com isso é possível obter os parâmetros de Ozawa, onde $\kappa = \kappa(T)$ a partir da interceptação no eixo das ordenadas, e m a partir da inclinação da reta.

A taxa de cristalização não isotérmica depende da taxa de aquecimento (ou resfriamento, ϕ), conseqüentemente, a constante da taxa de cristalização, κ , pode ser correlacionada adequadamente. Assumindo uma taxa constante ϕ , é possível obter a constante de velocidade de cristalização final corrigida, κ' , de acordo com a Equação 09 (WELLEN; RABELLO, 2007):

$$\ln\kappa' = \ln\kappa/\phi \quad (2.12)$$

A teoria de Ozawa apresenta limitações relacionadas com a determinação da morfologia, pois, como este modelo se baseia em medidas feitas em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento, é difícil determinar a morfologia devido à sua variação em função das diferentes taxas.

2.7 Caracterização das Propriedades Físicas e Químicas

2.7.1 Espectroscopia da Região do Infravermelho

A espectroscopia na região infravermelha é baseada na propriedade das ligações químicas das substâncias, onde possuem frequências de vibrações específicas. Assim, para determinados níveis de energia da molécula temos determinados padrões de vibração, conseqüentemente, frequências características das ligações (JR., 2004). Esta técnica trabalha quase exclusivamente em ligações covalentes e é de largo uso na Química. As espectroscopias vibracionais no infravermelho próximo - NIR (no intervalo de 12500 a 4000 cm^{-1}) e médio - MIR (no intervalo de 4000 a 200 cm^{-1}) têm sido extensivamente utilizadas nas últimas décadas em diferentes tipos de aplicações analíticas (PASQUINI, 2003).

A região do espectro no infravermelho que fornece os principais picos característicos do PHB está no intervalo de comprimento de onda de 900 a 4000 cm^{-1} conforme mostra a Tabela 5 (RODRIGUES et al., 2004; PEREIRA; RODRIGUEZ; GOMES, 2008).

Tabela 5 – Principais comprimentos de onda no infravermelho para o PHB.

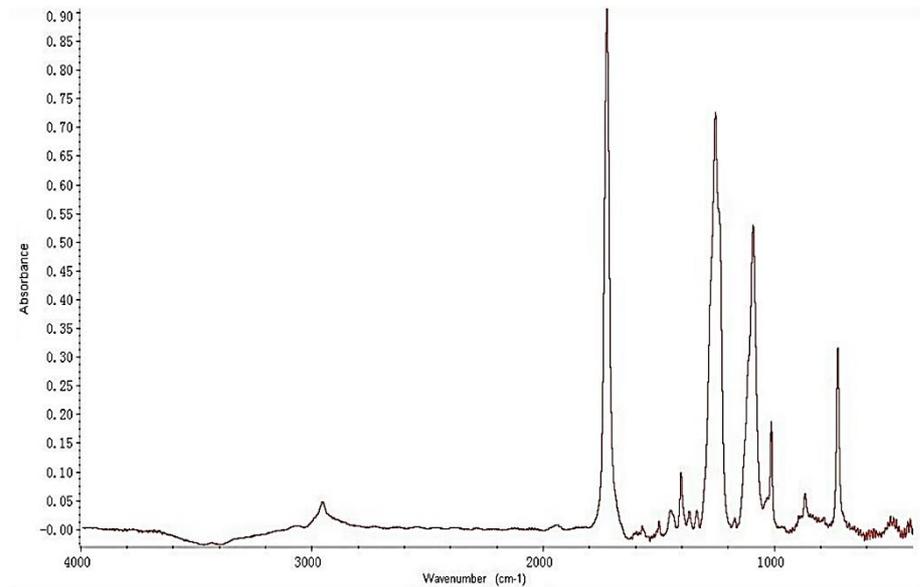
Ligação	Comprimento de onda (cm^{-1})
C=O	1720
CH ₃ (estiramento)	2873; 2979 *
CH ₃ (angular)	1380; 1458
CH ₂ (estiramento)	2853; 2926 *
CH ₂ (angular)	1230; 1465
C – O (éster)	1280; 1132
OH (álcool)	3570

* estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente.

Pereira et al., 2008

Chen (CHEN, 2012) realizou estudos em amostras de PET no estado amorfo, resfriando-as a partir do seu estado fundido de 270°C até 160 ° C. A Figura 11 mostra o espectro de FTIR típico do PET amorfo.

Figura 11 – Espectro de FTIR do PET amorfo.

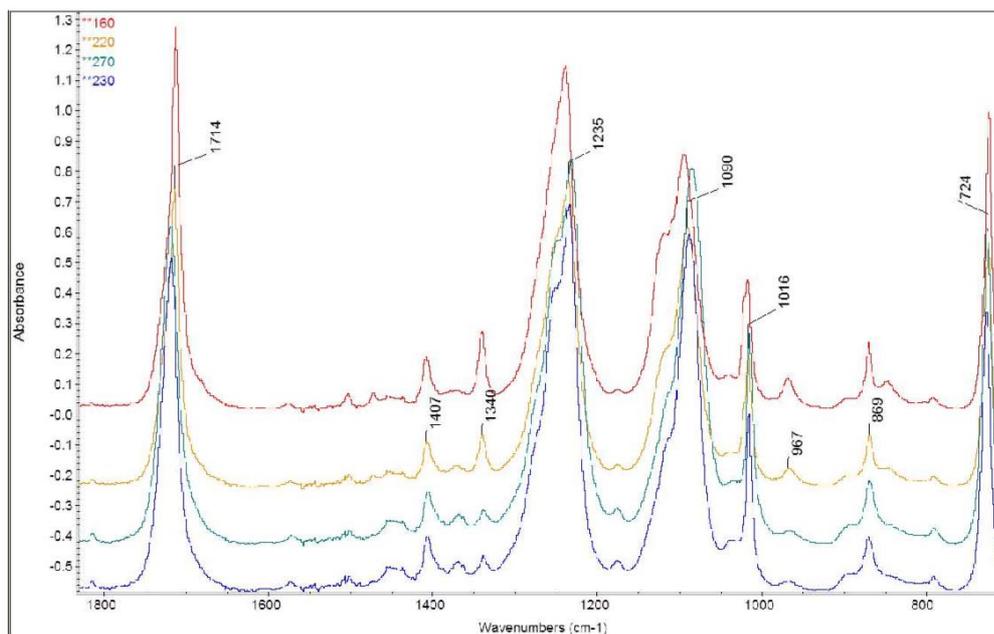


ZIYU CHEN, 2012

As principais bandas de absorção no espectro foram atribuídas às seguintes configurações: estiramento –C–H dos grupos aromáticos e alifáticos nas regiões de 3100 a 2800 cm^{-1} , para a ligação de estiramento do grupo éster da carbonila nas regiões de 1780 a 1650 cm^{-1} , aos modos vibracionais de flexão e dobramento angular do segmento de etileno glicol na regiões de 1470 a 1350 cm^{-1} , ao estiramento do grupo éster na região de 1235 cm^{-1} , ao grupo metileno na região de 1090 cm^{-1} , e ligações de torção (para dentro e para fora do plano) de grupos aromáticos nas regiões de 1016 e 725 cm^{-1} . Muitas bandas de intensidade média e fraca têm sido atribuídas à cadeia de conformação e são sensíveis ao fato da amostra ser amorfa, orientada ou cristalina. Diferenças são atribuídas a conformação do grupo etileno glicol (isômeros cis/trans).

Os espectros do PET podem ser observados na Figura 12, em diferentes temperaturas obtidas durante o resfriamento da amostra.

Figura 12 – Mudanças no espectro de FTIR do PET amorfo em diferentes temperaturas durante o resfriamento.



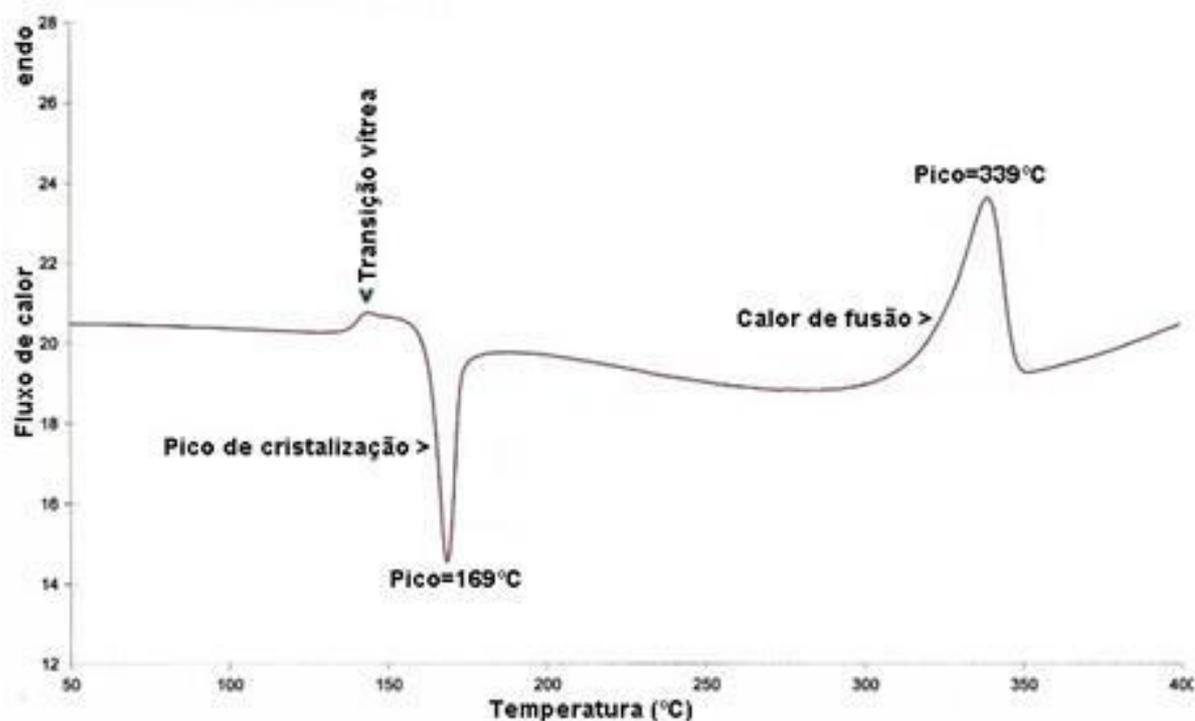
ZIYU CHEN, 2012

2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

É uma técnica de análise térmica diferencial que fornece a diferença de temperatura entre uma amostra a ser analisada e outra como referência, durante um aquecimento (ou resfriamento) em diferentes taxas. A diferença de temperatura, que é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico, é medida por meio de termopares. Com isso, se algum evento endotérmico ou exotérmico ocorre na amostra, os termopares detectam a variação e o resultado é apresentado por meio de um gráfico (JR., 2004).

Na análise por DSC, é adotada a convenção termodinâmica, segundo a qual os eventos endotérmicos apresentam $H > 0$, assim como os eventos exotérmicos com $H < 0$. No gráfico, os picos que apresentam crescimento (ascendentes) são característicos de comportamentos endotérmicos, caso contrário, exotérmicos. Estes comportamentos podem ser vistos na Figura 13 a seguir.

Figura 13 – Análise de DSC de uma amostra de PEEK.



R. C. Santana, 2013

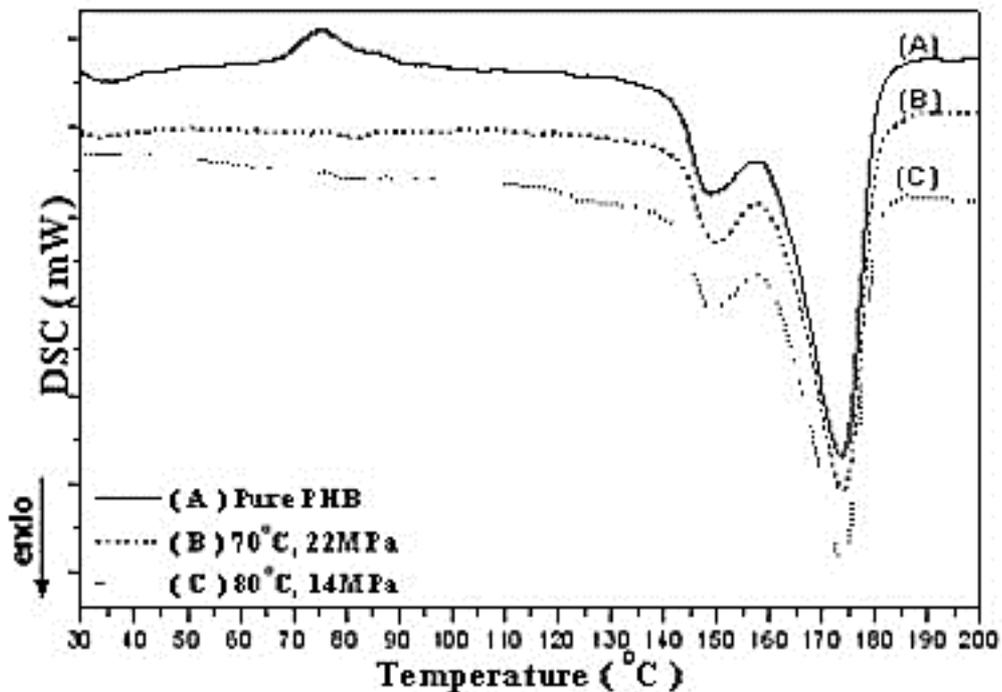
É possível verificar que na linha das ordenadas existe a referência endo o que significa que as curvas para o sentido ascendente são endotérmicas. Do contrário, a curva é exotérmica como apresentado no gráfico a uma temperatura de 169 °C (SANTANA, 2013).

Alguns aspectos podem modificar as curvas da análise DSC, e uma dessas modificações é a temperatura de transição vítrea (T_g). Nesta, os seguimentos da cadeia polimérica começam a se movimentar, passando do estado mais ordenado para o estado mais flexível e desordenado (JR., 2004). Este fenômeno é bastante aplicado na identificação de amostras desconhecidas, estudo de miscibilidade, entre outros.

A capacidade calorífica a pressão constante, C_p , é uma propriedade termodinâmica que pode ser expressa pelo produto entre o calor específico e a massa da amostra ($C_p = c \cdot m$). Esta propriedade é utilizada em engenharia para estimar a reação de um dado sistema submetido ao estresse térmico (JR., 2004). Assim como a capacidade calorífica, pode ser obtido a partir das análises das curvas DSC, o calor de fusão (geralmente em J/g). Este é obtido a partir da área do pico da curva DSC na temperatura de fusão. Já a capacidade calorífica é obtida a partir do quociente entre a energia envolvida na fusão (em Joule) e a diferença entre as temperaturas onset e offset na curva DSC na temperatura de fusão (JR., 2004).

Para o PHB, diversos estudos apresentam seu comportamento na formação de blendas poliméricas. Segundo Herek e colaboradores (HEREK et al., 2006), o PHB apresenta estabilidade aos tratamentos térmicos e sob pressão. O mesmo mostra que o PHB não modifica suas temperaturas de fusão, transição, e de cristalização, com os tratamentos térmicos e de pressão, aplicados, assim como a secagem por CO₂. A Figura 14 apresenta os resultados para o PHB puro e sob demais tratamentos.

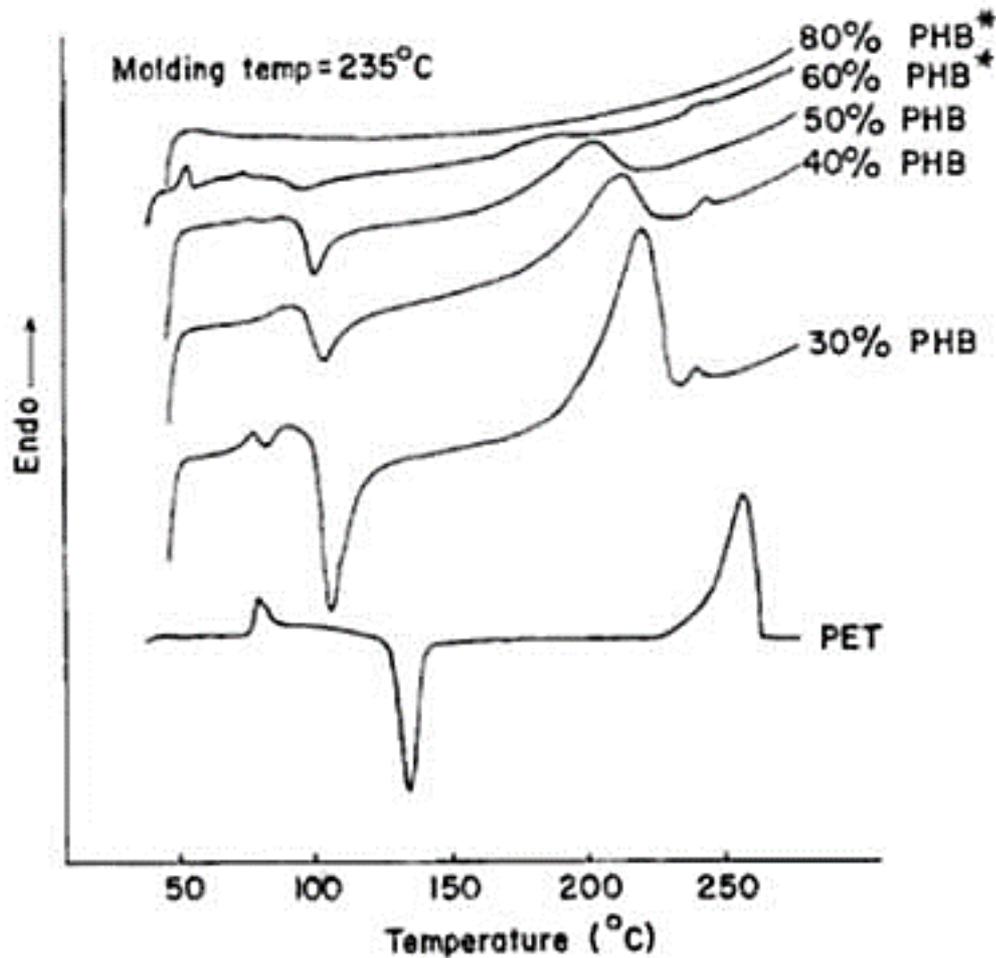
Figura 14 – Amostras de PHB puro (A), PHB seco com CO₂ a 70 °C e 22 MPa (B), e PHB seco com CO₂ a 80 °C e 14 MPa (C).



L. C. S. Herek et al., 2006

Segundo Joseph e colaboradores (JOSEPH; WILKES; BAIRD, 1985), a presença de PHB em PET induz a mudanças no estado de equilíbrio. Ainda segundo o autor, a presença de um comportamento de não equilíbrio associado com regiões amorfas do PET são indicações da presença de uma fase rica em PET e sugere um modelo morfológico não homogêneo. Em reação ao comportamento da cristalização, um fenômeno pode ser observado: com o aumento do PHB, é visível que a entalpia de cristalização e o grau de cristalização decrescem sistematicamente, o que não surpreende se observarmos a cristalização do PET (Figura 15).

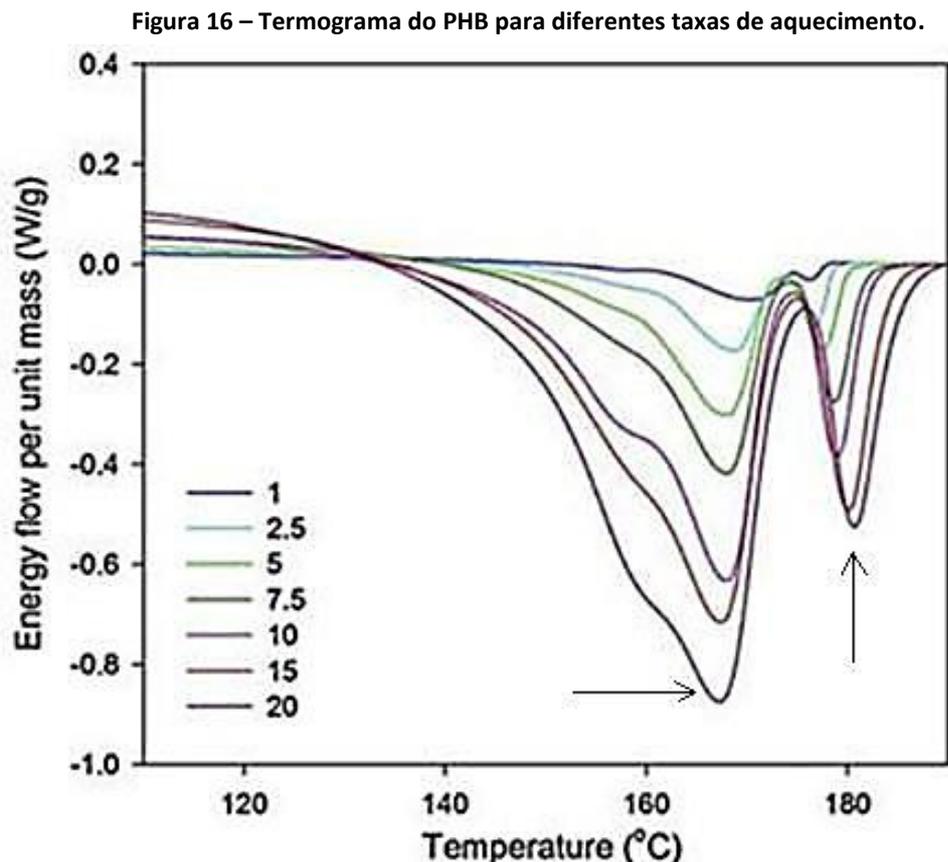
Figura 15 – Comportamento da cristalinidade pela adição de PHB ao PET.



Eugene Joseph et al., 1985

A repetição das análises e a verificação em diferentes taxas de aquecimento podem apresentar correções necessárias para um estudo preciso. A taxa de aquecimento interfere na sensibilidade da detecção da T_g , ou seja, quanto mais alta a taxa maior é o sinal da T_g (JR., 2004).

Segundo Wellen e colaboradores (WELLEN et al., 2013), existe um comportamento complexo durante o evento da fusão, com vários picos endotérmicos, em uma análise do PHB (Figura 16). Um pico principal altamente assimétrico, um pico secundário, simétrico na temperatura mais alta do que o pico principal, e um pico menor oculto incorporado no pico intermediário, a uma temperatura mais baixa.



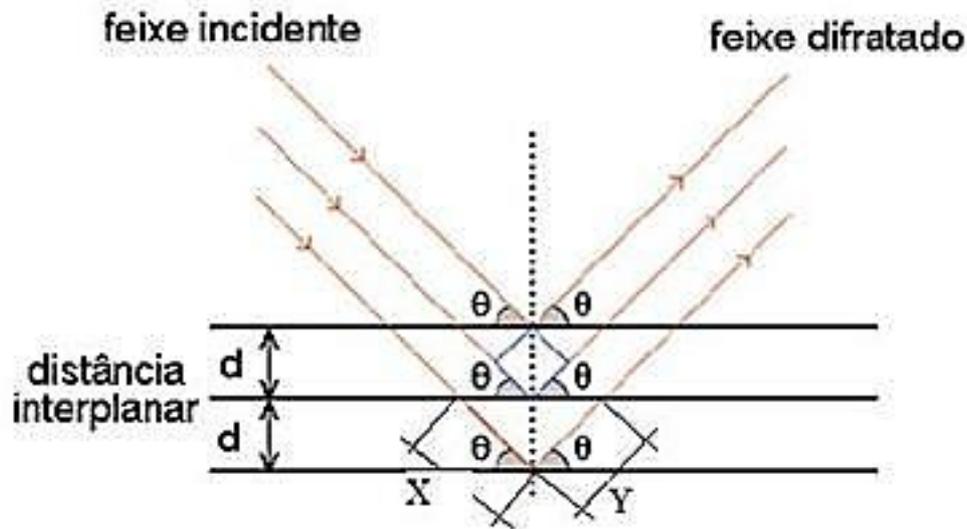
Renate M. R. Wellen et al., 2013

Ainda segundo a autora, a intensidade e a posição dos picos são afetadas pela velocidade de aquecimento. Com o aumento da taxa de aquecimento, ocorre um aumento na temperatura do pico principal, e diminuição na temperatura do pico secundário. Enquanto as temperaturas características foram reprodutíveis ($\pm 0,5$ °C), a cristalinidade medida durante a fusão demonstrou uma reprodutibilidade pobre ($\pm 10\%$).

2.7.3 Difração de Raios-X

A primeira relação da difração de raios-X foi formulada por W. L. Bragg, conhecida como a lei de Bragg. Para descrever a relação, Bragg deduziu que o feixe incidente ao plano de difração produz um feixe difratado que é sempre coplanar e que o ângulo entre o feixe difratado é sempre duas vezes o ângulo incidente normal a superfície (HUMPHREYS, 2013). Na Figura 17 é possível verificar que a diferença de um caminho (X e Y) é o número inteiro de comprimento de onda (para interferência construtiva), e que esse caminho é igual a soma das distâncias X e Y.

Figura 17 – Interferência entre a radiação e os planos da estrutura.



C. J. Humphreys, 2013

A soma dos dois caminhos, quando há interferência construtiva, dará um número inteiro de comprimento de onda. Como $X + Y = 2d \sin \theta$, logo:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.14)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência.

Para calcular a distância entre dois planos cristalinos, quando a estrutura possui ângulos entre vértices da célula iguais a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Com isso, aplica-se a lei de Bragg para a seguinte expressão:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.15)$$

onde a , b e c são os parâmetros da rede do cristal considerado.

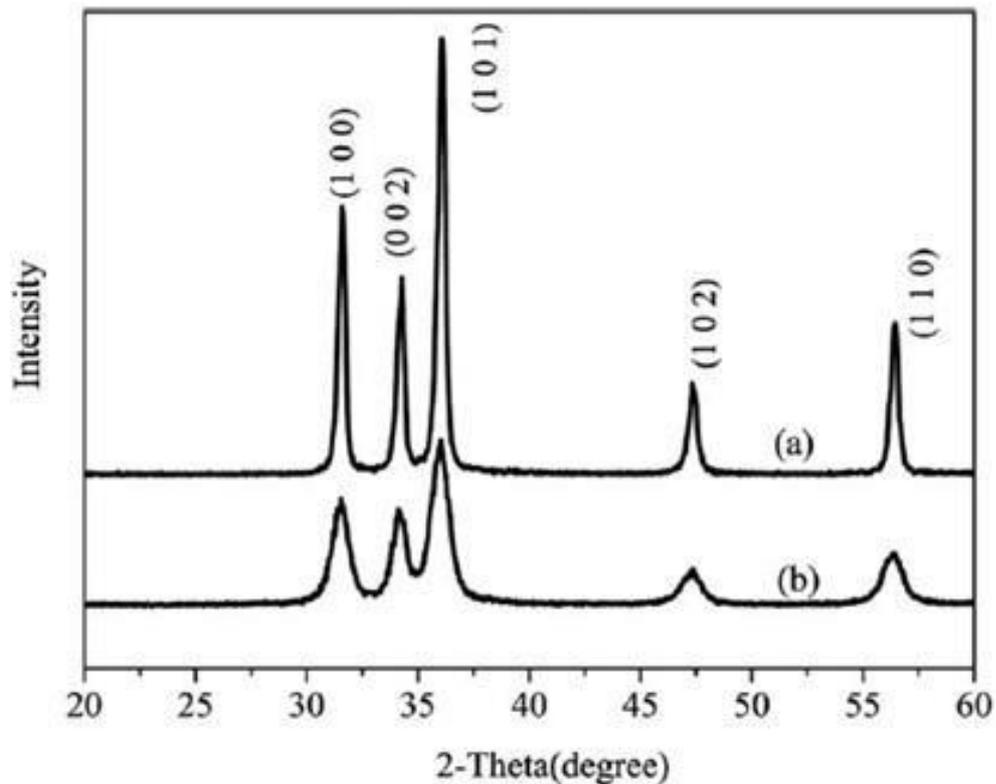
De posse do valor de d_{hkl} , pode-se substituir este valor na equação 2.14 e encontrar-se o ângulo de difração. Ou seja, cada plano (hkl) é responsável por um pico de difração no ângulo correspondente ao encontrado pela equação 2.14.

O difratograma corresponde ao gráfico das intensidades dos feixes de raios-X difratados em certas distribuições de pequenos cristalitos em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada).

O padrão de difração (exemplo na Figura 18) é único para cada material e com esta técnica é possível comprovar a formação de compostos, identificar a formação de

fases, fazer medida das propriedades estruturais, tais como: tensão e tamanho de grão, entre outras coisas características estruturais (WANG; GAO, 2003).

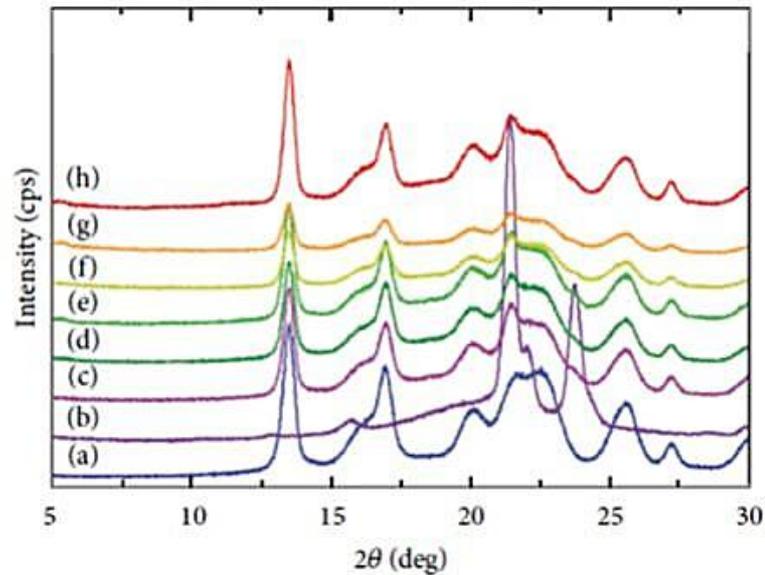
Figura 18 – Difratograma de nanopartículas de ZnO puro (a) e ZnO modificado (b).



Jinmin Wang; Lian Gao, 2003

Liau e colaboradores (LIAU et al., 2014) estudaram a intercalação de nanocompósitos de hidróxido dupla camada estearato de Mg-Al (LDH), na blenda polihidroxibutirato (PHB)/policaprolactona (PCL) via casting, em soluções intercaladas para fins de moldagem camada a camada. Os resultados de difração de raios-X indicaram que as misturas dos nanocompósitos são do tipo intercalada e esfoliada, além do difratograma mostrar aumento do espaçamento basal. A Figura 19 mostra os difratogramas do PHB puro, PCL puro, do compósito PHB/PCL, e do nanocompósito de PHB/PCL/LDH de várias quantidades de LDH. A ausência do pico de difração principal em torno $2,00^\circ$, para concentrações muito baixas tais como de 0,25 e 0,5% em peso, de nanocompósitos de (LDH), mostra que as camadas de HDL são completamente esfoliadas e dispersas aleatoriamente na blenda PHB/PCL. Para os nanocompósitos com 1, 1,5 e 2% em massa do nanocompósito de LDH observam-se pequenos picos em 2θ de $2,195^\circ$, $2,275^\circ$, e $2,325^\circ$ com $40,20 \text{ \AA}$, $38,78 \text{ \AA}$, e $38,00 \text{ \AA}$. Nota-se um incremento no espaçamento interlamelar indicando que as cadeias do polímero são intercaladas entre as camadas do nanocompósitos.

Figura 19 – Difração de raios-X para PHB puro (a), PCL puro (b), (c) 80PHB/20PCL, PHB/PCL/nanocompósito Mg-Al LDH com (d) 0,25, (e) 0,5, (f) 1, (g) 1,5, e (h) 2 % em massa de estirato de Mg-Al LDH.



Cha Ping Liao et al., 2014

Sakamoto (SAKAMOTO, 2013), nos seus estudos da cristalinidade de filmes de PHB, obteve picos bem definidos no difratograma de raios-X para membranas de PHB, fixando-se a vazão, e variando a concentração e a pressão. Os picos bem definidos de cristalinidade foram obtidos em $2\theta = 13,5^\circ$ e $2\theta = 16,9^\circ$. Outros picos característicos do PHB estão em $2\theta = 22,4^\circ$, $2\theta = 25,6^\circ$ e $2\theta = 27,2^\circ$, porém estes aparecem com menor intensidade.

A determinação do tamanho do cristalito a partir do difratograma de raios-X pode ser a partir da equação de Scherrer (PATTERSON, 1939). Quando uma radiação monocromática plana incide sobre um cristal, o feixe difratado é ampliado quando o tamanho de partícula é pequeno. Por aproximação, o mesmo obteve uma expressão que relaciona a largura do pico difração do feixe à meia altura (β), com o diâmetro médio das partículas da seguinte forma:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.16)$$

onde D é o diâmetro médio das partículas, K é uma constante que depende da forma das partículas (para esfera $K = 0,93$), λ é o comprimento de onda da radiação, β é a largura do pico (medido em 2θ) à meia altura do pico, e $\cos \theta$ é referente ao ângulo θ de difração (lembrando que o difratograma é apresentado com difração em 2θ).

Younbo e colaboradores (LV et al., 2013) analisaram a propriedade fotoluminescente das nanopartículas de ZnO. Eles encontraram o tamanho médio das partículas e verificaram uma pequena diferença entre as técnicas de caracterização por microscopia de transmissão e difração de raios-X. A maior diferença encontrada entre os tamanhos médios, comparando as técnicas, foi de apenas 0,6 nm.

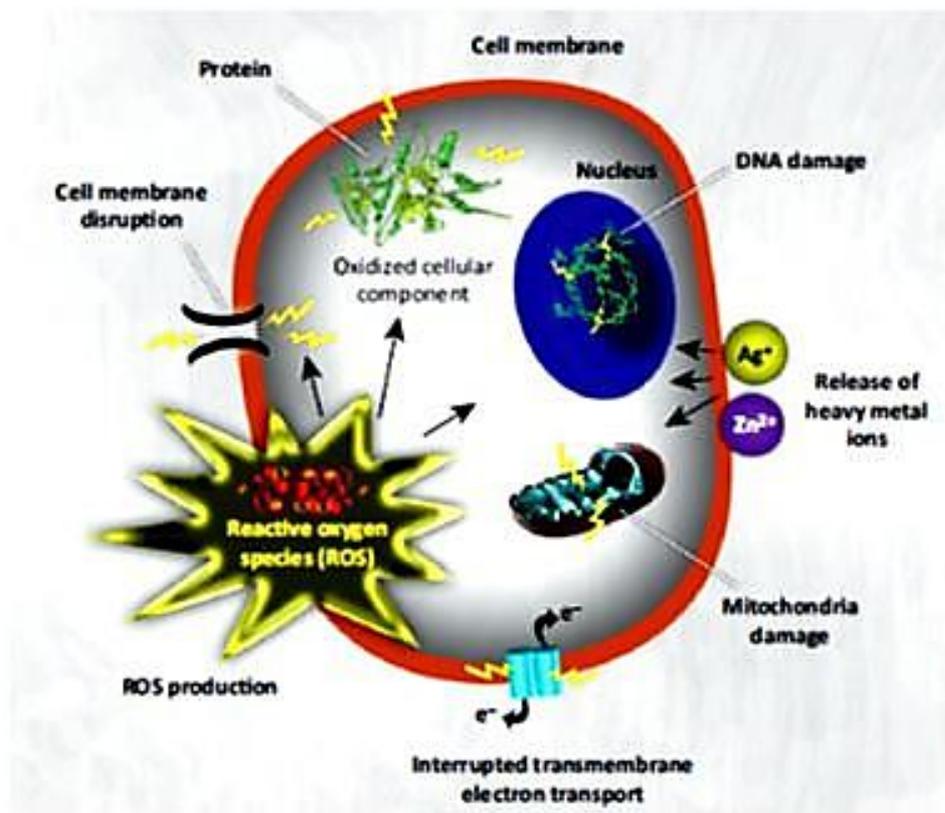
2.8 Atividade Antimicrobiana dos Óxidos Metálicos

A atividade antimicrobiana de óxidos metálicos é muito importante para vários segmentos tais como desinfecção da água, alimentos, entre outros. Assim, Hajipour e colaboradores relatam, em seu artigo de revisão, que a tolerância dos microrganismos está diretamente relacionada com o tamanho reduzido dos óxidos e com as interações que os mesmos promovem na membrana do microrganismo (HAJIPOUR et al., 2012).

O mecanismo de ação foi descrito de acordo com a estrutura da parede celular, que foi dividida em duas partes: (+) Gram positiva e (-) Gram negativa. A parede do tipo (+) contém espessura variando entre 20-50 nm de peptidoglicano, o qual é atacado por ácidos teicóicos. Ao contrário, as paredes (-) são mais complexas tanto estruturalmente como quimicamente. Contém outra camada que comprime a camada de peptidoglicano, confere uma resistência a compostos hidrofóbicos incluindo detergentes, e que incrementa a carga negativa da membrana celular, fator vital para sobrevivência da bactéria (HAJIPOUR et al., 2012).

A Figura 20 apresenta o mecanismo da ação de nanopartículas na célula bacteriana, descrito por Hajipour e colaboradores. De acordo com os autores, as nanopartículas de óxidos metálicos (prata ou zinco, por exemplo) e seus íons produzem radicais livres resultando na indução de uma força oxidativa (espécies reativas ao oxigênio – Reactive Oxygen Species ROS). A produção do ROS proporciona efeitos irreversíveis no DNA, na membrana, entre outras partes da bactéria, resultando na sua morte.

Figura 20 – Mecanismo de ação das nanopartículas em microrganismos.



Mohammad J. Hajipour et al., 2012

A influência do peróxido de hidrogênio e de ZnO em forma de pó, na atividade antimicrobiana foi relatada por Jun e colaboradores (SAWAI et al., 1998). Os resultados indicam que a geração do peróxido de hidrogênio pelo ZnO aumenta a inibição microbiana no *Escherichia coli*. Adicionando antibióticos ao sistema em estudo, ainda foi observado aumento da sensibilidade do microrganismo ao antibiótico com a presença de ZnO.

De acordo com Jin e colaboradores (Jin et al., 2009), nanopartículas de ZnO (ZnOnano) adicionadas em PS e em PVP, formando um compósito entre um óxido metálico em matriz polimérica, apresentaram atividade de inibição microbiana em *Listeria monocytogenes*, em *Escherichia coli* e em *Salmonella enterica serovar*. Os resultados obtidos a partir de imagens de HR-TEM indicaram que existe uma dependência entre a concentração de ZnOnano e a inibição, de forma que maiores concentrações proporcionam maiores inibições.

Segundo Sirelkhatim e colaboradores (SIRELKHATIM et al., 2015), embora a atividade antibacteriana das nanopartículas de ZnO tenha sido referenciada em uma série de publicações, o exato mecanismo de toxicidade não está completamente

Capítulo 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

conhecido e ainda é controverso, uma vez que existem algumas lacunas dentro do espectro da atividade antibacteriana, exigindo, com isso, explicações profundas. Existem diversos mecanismos apresentados na literatura, tais como o contato direto das nanopartículas de ZnO com as paredes celulares, resultando na destruição da integridade celular bacteriana, a liberação de íons antimicrobianos principalmente Zn^{2+} , e formação de ROS, descrita anteriormente. No entanto, o mecanismo de toxicidade varia de acordo com o meio, tal como meios com íons de Zn dissolvidos, além das propriedades físico-químicas das nanopartículas.

2.9 Análise por componentes principais (PCA)

A análise por componentes principais - ACP ou PCA (do inglês Principal Component Analysis) é um método que tem por finalidade a análise dos dados obtidos visando sua redução, eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais (HÄRDLE; SIMAR, 2007). A PCA encontra-se entre as mais importantes ferramentas da análise multivariada, e, como uma ferramenta de análise exploratória, permite revelar a existência ou não de amostras anômalas, de relações entre as variáveis medidas e de relações ou agrupamentos entre amostras.

Através da redução de dimensões, a PCA permite detectar padrões ou agrupamento de amostras com características semelhantes, estabelecer quais variáveis são correlacionadas ou redundantes e observar amostras anômalas, além da interpretação multivariada de um conjunto de dados complexos por meio de gráficos bi ou tridimensionais. Neste método, a separação de classes acontece sem a necessidade de informações iniciais sobre a natureza das amostras e o objetivo é identificar agrupamentos naturais entre as amostras. A redução da dimensão do espaço de parâmetros é realizada através da transformação da variável original, representando-a em novos eixos, denominados componentes principais (PC) (HÄRDLE; SIMAR, 2007).

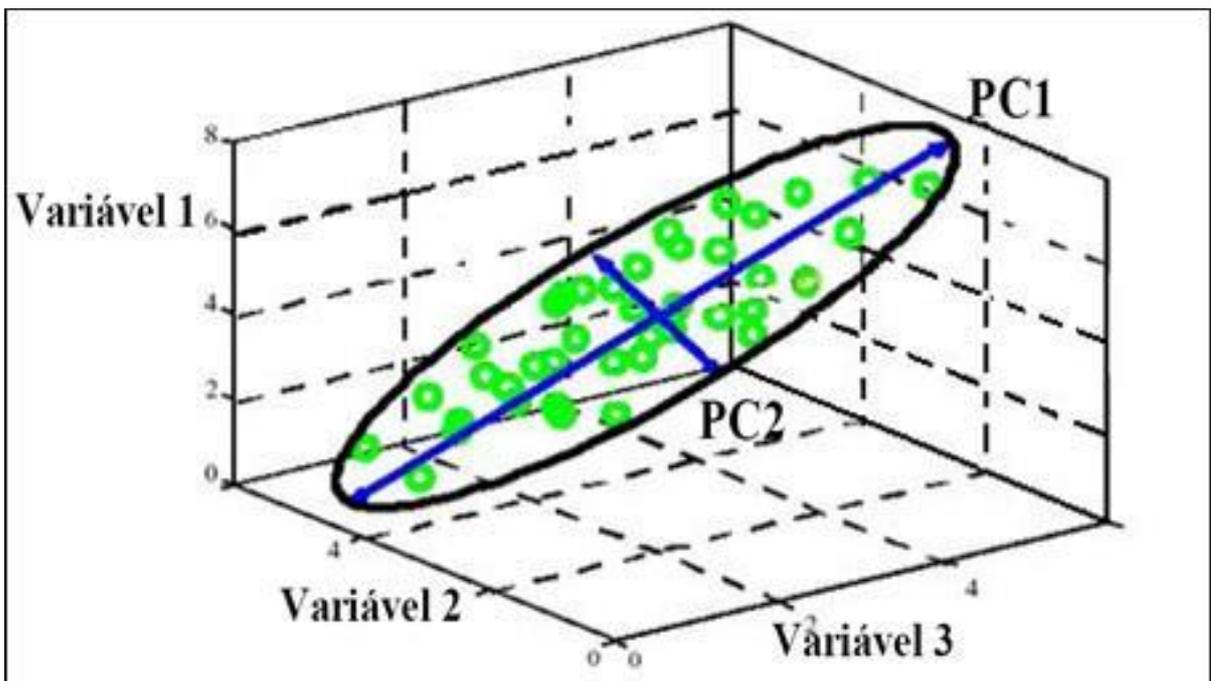
Na PCA, a matriz X das variáveis originais é decomposta em um produto de duas matrizes denominadas escores (T) e pesos (P), adicionadas a uma matriz de erros (E):

$$X = TP^T + E \quad (2.17)$$

Segundo Sanguansat (SANGUANSAT, 2012), os escores representam as coordenadas das amostras no sistema de eixos formados pelos componentes principais e determinam as similaridades entre as amostras. Cada componente principal é constituído pela combinação linear das variáveis originais e os coeficientes

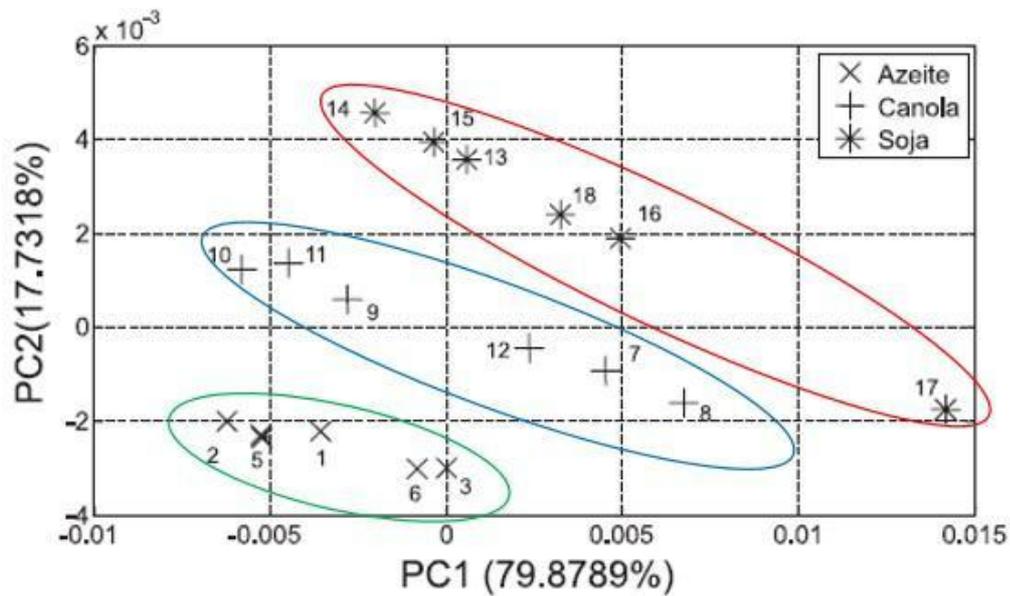
da combinação são denominados pesos. Os pesos representam o quanto cada variável original contribui para determinada PC. A primeira componente principal (PC1) é traçada no sentido de maior variação no conjunto de dados, a segunda (PC2) é traçada ortogonalmente à primeira, com a finalidade de descrever a maior porcentagem da variação não explicada pela PC1 (Figura 21). Através da análise conjunta do gráfico de escores e pesos, é possível verificar quais variáveis são responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras (SANGUANSAT, 2012).

Figura 21 – Distribuição espacial das duas primeiras PC's.



A análise exploratória através da PCA está sendo largamente empregada no meio acadêmico e na indústria. Uma dessas aplicações foi descrita por Souza e Poppi (2012), onde analisando três tipos de óleos vegetais comestíveis comerciais (azeite, canela e soja), através da PCA (Figura 22), observaram a formação de três agrupamentos distintos. Do ponto de vista químico, estas diferenças estão relacionadas com a porcentagem de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nestes óleos (SOUZA; POPPI, 2012).

Figura 22 – Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às 18 amostras de óleos vegetais comerciais.



André Marcelo de Souza; Ronei Jesus Poppi, 2012

Jung e colaboradores (JUNG; SATO; NODA, 2007) demonstraram que o comportamento térmico do PHB é mais claramente entendido utilizando o método PCA em duas dimensões. Isso foi possível pela diminuição da potência de um conjunto de valores próprios associados com os dados originais. Assim, as pequenas diferenças nas respostas térmicas foram muito mais enfatizadas que os dados originais. Essa sutil característica é às vezes difícil de observar até mesmo por análise de correlação 2D comum.

2.10 Planejamento de Experimento

Para avaliar as influências de um fator ou variável (propriedade física ou química do sistema) sobre uma resposta analítica, uma técnica importante de planejamento experimental é o planejamento fatorial. Esta técnica tem como característica ser simultânea, ou seja, os fatores de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliados ao mesmo tempo. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se os fatores a serem estudados e efetuam-se experimentos em diferentes valores ou níveis. Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^k (k fatores com 2 níveis) são os mais comuns, pois este apresenta, geralmente, um aspecto favorável que é a realização de poucos experimentos. Assim, mesmo não sendo possível explorar de maneira completa uma grande região do espaço das variáveis, por conta do número

reduzido de níveis, é possível observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2011).

Para se obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial é preciso ter alguns cuidados, tais como a realização de repetições dos ensaios, para que seja possível estimar o erro experimental. As replicatas devem ser repetições autênticas, ou seja, devem ser repetidas, em todas as etapas do processo, para representar adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado é a forma aleatória da realização dos experimentos. Assim, tais cuidados evitam distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para os fatores ou mesmo levar a erros de interpretação (TEÓFILO; FERREIRA, 2006; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2011).

Os planejamentos fatoriais em 2 níveis apresentam de forma comum a codificação dos sinais (+) e (-) como representação dos níveis superiores e inferiores, respectivamente, de cada fator, ou seja, sinal (-) para o menor valor e sinal (+) para o maior valor de uma variável. A atribuição dos sinais aos níveis superiores (+) ou inferiores (-) é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, e permite a montagem da matriz de contraste, que são tabelas utilizadas onde são organizados os sinais (+) e (-) e são particularmente úteis quando mais de 2 fatores são estudados conjuntamente (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O PHB (lote B18BC-1) foi gentilmente cedido pela PHB Industrial S/A, localizada em Serrana, Estado de São Paulo, e apresenta forma de grãos e com presença de pequenas aglomerações. Não foi realizado tratamento de purificação no mesmo. O PET (lote Cleartuf[®] Max[™]), foi gentilmente cedido pelo grupo M&G Polímero, em 2012.

O ZnOnano utilizado foi fornecido pelo Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados (LDN) (UFPE), é produzido pelo método hidrotérmico, apresenta uma superfície texturizada (< 100nm). Antes de sua utilização com o PET e o PHB, foi aquecido a 100 °C por uma hora. O pó de ZnOnano foi mantido em dessecador a vácuo, na temperatura de 23 °C.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação do Compósito PHB/ZnOnano na forma de Filmes

Os filmes foram preparados por casting, com a solubilização de 1,3 g de PHB em 40 mL de CHCl₃ (EL-HADI; MOHAMED, 2011). O aquecimento foi realizado por meio de placa aquecedora com agitação magnética, como mostra a Figura 23. As temperaturas, velocidades de agitação, e o tempo de agitação, foram: 50, 60 e 70°C; 750, 1000 e 1250 rpm; 120, 180 e 240 min; empregadas de acordo com o planejamento de experimento realizado.

Figura 23 – Sistema de preparação do PHB/ZnOnano.

Autor, 2015

Após o tempo de cada experimento, a solução foi colocada em uma placa de petri de 150 mm de diâmetro por um período de 24 horas na capela de exaustão. Nesse processo de produção de filmes ocorre a evaporação do solvente formando filmes de fase homogênea.

3.2.2 Preparação do Compósito PET/ZnOnano

Os compósitos PET/ZnOnano foram preparados no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. O processo de obtenção do PET/ZnOnano foi realizado no misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”). O volume livre da câmara de processamento nessas condições foi de 310 cm³.

O PET (granulado) foi seco por 6 h a 160°C e o ZnO (em pó) por 2 h a 50°C imediatamente antes do processamento. Foram alimentados 250 g de material sólido (PET + ZnO):

- Compósito PET/3% ZnO: 7,5 g ZnO + 242,5 g PET
- Compósito PET/5% ZnO: 12,5 g ZnO + 237,5 g PET

As paredes da câmara de processamento foram mantidas a 270°C, para completa fusão do PET. O material foi processado por 10 min a 60 rpm, retirado, resfriado e triturado. Aproximadamente 210 g foram obtidos (16% de perdas).

3.2.3 Caracterização dos compósitos

Para análise da PCA foi usado um software UNSCRAMBLER, desenvolvido por CAMO, versão 9.78. Esse programa construiu uma matriz de dados multivariados, onde cada variável representa um eixo do espaço matemático das características das amostras. São realizadas manipulações algébricas na matriz de covariância das variáveis e novos eixos são calculados, com direção no sentido da maior variância. Esses novos eixos são os componentes principais (PC1 e PC2). A matriz de dados analisada foram espectros de Infravermelho do PHB, PHB/ZnOnano, PET, e PET/ZnOnano.

As análises de calorimetria dos compósitos PHB/ZnOnano e PET/ZnOnano foram realizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ) (UFPE), utilizando calorímetro exploratório diferencial (DSC), modelo DSC 1, METTLER TOLEDO, com software de aquisição de dados Star^e System, em uma panela de alumínio fechada. A calibração do equipamento foi realizada com índio, e a correção da linha base foi feita da temperatura ambiente até 300°C. As amostras utilizadas apresentaram massa variando entre 5 e 9 mg, e foram aquecidas e resfriadas sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min.

Para o PHB a análise termogravimétrica foi realizada utilizando um TGA, modelo STA 6000, da PERKIN – ELMER, Pyris6, em uma panela de alumínio aberta, com parâmetros de aquecimento de 25 °C a 450 °C com rampa de 5 °C/min, patamar de aquecimento de 450 °C por 10 min, resfriando de 450 °C a 25 °C com rampa de 5 °C/min, vazão de Nitrogênio de 20 mL/min. A massa utilizada nas amostras variou entre 7 e 16 mg.

Para análise do PET, os ensaios foram realizados em triplicata, mantendo um intervalo entre uma análise e outra, para avaliação da reprodutividade dos resultados. Em alguns casos foram realizados dois ensaios no mesmo dia, porém, em um intervalo de horas, sendo o terceiro ensaio em dias diferentes. As amostras foram aquecidas da temperatura de 25 °C até 300°C (taxa de 40°C/min) a fim de se apagar a história térmica, e em seguida, as amostras foram resfriadas a 25 °C, utilizando as taxas de 10, 15, 20, 25, 30 35 e 40 °C/min.

O grau de cristalinidade do PHB e do PET puros, e dos nanocompósitos, foi obtido segundo a equação a seguir (LORENZO; SILVESTRE, 1999).

$$\Delta X_C = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%}} \right] \cdot 100\%, \quad (2.18)$$

onde $\Delta H_{m100\%} = 146$ J/g é o calor de cristalização do PHB 100 % cristalino e, para o PET, $\Delta H_{m100\%} = 140$ J/g.

Com os dados obtidos do DSC, especificamente na região de cristalização das amostras, foi analisada a variação da cristalinidade em relação ao tempo segundo

equação de Avrami (LORENZO; SILVESTRE, 1999; KREVELEN; NIJENHUIS, 2009b):

$$x(t) = \frac{\int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt'}{\int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt} \quad (2.2)$$

Sabendo que as integrais representam áreas, essa equação acima pode ser transformada na Equação 2.18:

$$\Delta Xc = \frac{A_t}{A_\infty}, \quad (2.18)$$

onde é área sob a curva de cristalização do instante zero ao instante t, e é a área total sob a curva de cristalização. Assim, é grandeza que relaciona o grau de cristalinidade desenvolvido em cada instante, com a cristalinidade total, cujo valor apresenta-se entre 0 (zero) e 1 (um).

A partir do gráfico obtido na curva de cristalização, são obtidos os parâmetros $t_{0,1\%}$, $t_{50\%}$ e $t_{99,9\%}$, que são os tempos de início, metade e término da cristalização. A taxa média de cristalização no intervalo de cristalinidade relativa x_a - x_b é definida como:

$$\bar{c}_{ab} = \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \quad (2.19)$$

Assim, a taxa em que a cristalinidade relativa atinge os valores de 5% e 95%, região entre os efeitos da incerteza do tempo nos pontos extremos, corresponde a:

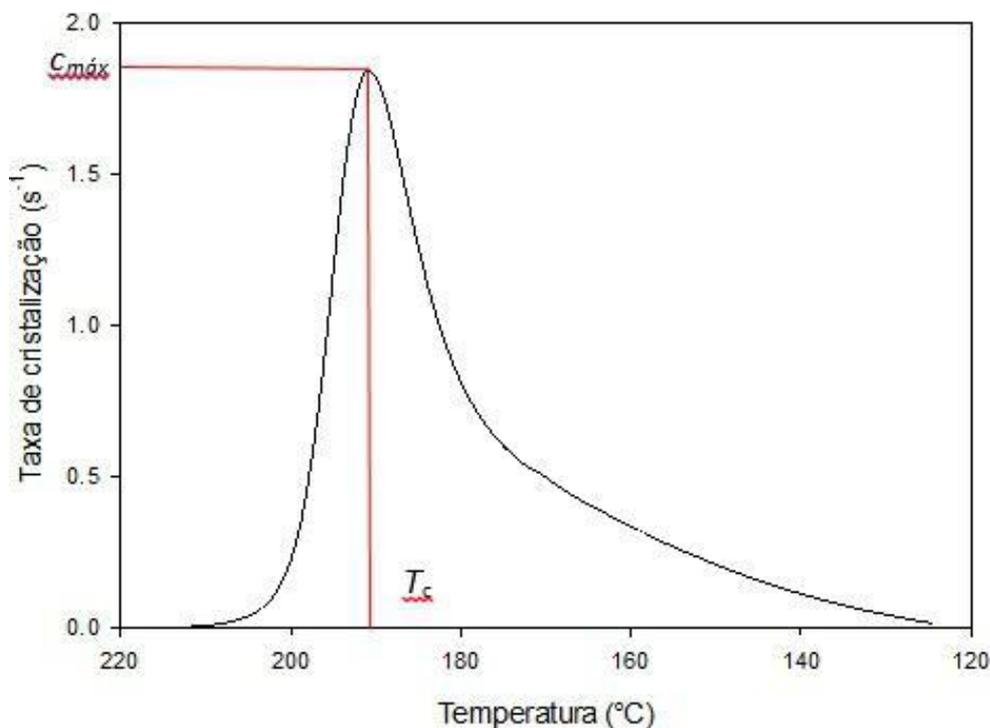
$$\bar{c}_{5-95\%} = \frac{0,90}{t_{95\%} - t_{5\%}} \quad (2.20)$$

O tempo mediano de cristalização (*crystallization half-time*), $\tau_{1/2}$, definido como o tempo em que a cristalinidade relativa atinge 50%, é inversamente proporcional à taxa média de cristalização no intervalo de 0 a 50% de cristalização, ou seja:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,50}{\bar{c}_{0-50\%}} \quad (2.21)$$

A taxa de cristalização foi obtida a partir da temperatura de cristalização (T_c) obtida a partir do gráfico (Figura 24).

Figura 24 – Relação entre a taxa máxima e a temperatura de cristalização do PET puro com taxa de resfriamento de 40°C/min.



Autor, 2015

Os parâmetros de Pseudo-Avrami e Ozawa foram obtidos linearizando as Equações (09) e (11), assim como a atividade de nucleação foi observada a partir da Equação (13). Todos os gráficos e tratamentos dos mesmos foram realizados utilizando o software Sigma Plot versão 12.3., e os valores de grau de cristalinidade, cristalinidade relativa, os tempos de cristalização, bem como as taxas, foram obtidos com a utilização do software INTEGRAL, desenvolvido pelo grupo de pesquisa em materiais da UFCG.

As análises de raios-X do ZnOnano e dos compósitos PHB/ZnOnano foram realizadas no Laboratório de Materiais – LMat, em um difratômetro Siemens (modelo D-5000) com radiação k_α do cobre com comprimento de onda 1,5406 Å, sendo a radiação k_β filtrada na saída do feixe por um filtro de Be. As condições ambientais eram favoráveis à realização das medidas, sendo de 20 °C a temperatura ambiente. Foi utilizada uma voltagem de aceleração de 40 kV com corrente elétrica de 40 μ A, e a varredura foi feita com intervalo entre $30 < 2\theta < 65^\circ$, com intervalos de $\theta = 0.02^\circ$ a cada 1 segundo.

A homogeneidade e área superficial dos filmes foram analisadas no Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados - LDN/UFPE, utilizando um microscópio eletrônico

modelo JEOL 6460. As amostras foram fixas em um stub por fita de carbono, foi realizada metalização com ouro, e, após metalização, em suas bordas foi colocado tinta de prata para assegurar o aterramento da superfície da amostra. Foram realizadas imagens na região central da amostra.

Os filmes foram cortados em formato de discos com diâmetro de 15 mm, e espessura do próprio filme, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC). Para cada filme, foram retiradas duas amostras, ou seja, dois discos, e, posteriormente, foram colocados entre duas lâminas de vidro. Estas lâminas foram fixadas com fita adesiva para prensar as amostras (MIRHOSSEINI; FIROUZABADI, 2013). Assim, essas placas foram levadas para esterilização, o que justifica o fato destes discos serem prensados, pois, caso não fossem, eles curvariam após aquecimento.

A atividade antimicrobiana dos filmes foi avaliada pelo método de difusão em Agar Nutritivo. Para isso, inoculou-se a 0,1 mL suspensão microbiana (10^{-4} na escala de MacFarland), em seguida, as amostras de PHB contendo ZnOnano foram assepticamente inseridos sobre a superfície do meio de cultura (MIRHOSSEINI; FIROUZABADI, 2013). As placas permaneceram incubadas a 30 °C por três dias, e a atividade antimicrobiana foi verificada pela formação do halo de inibição ao redor do filme.

3.2.4 Obtenção dos filmes PHB/ZnO nano aplicando o Planejamento Fatorial Fracionário

Para avaliar as melhores condições para fabricação dos filmes de PHB/ZnOnano, foi aplicada a técnica de planejamento experimental fatorial fracionário, selecionando como variáveis independentes a concentração de ZnOnano (1-3%), temperatura (50-70°C), agitação (750-1250 rpm) e tempo (120-240 min), e como variáveis dependentes o aspecto visual e atividade antimicrobiana. Na Tabela 6 estão apresentados os valores das variáveis independentes.

Tabela 6 – Planejamento experimental PHB/ZnO

Ensaio	ZnO (g)	Tempo de mistura (min)	Agitação (rpm)	Temperatura (°C)
01	0,013	120	750	50
02	0,065	240	750	50
03	0,013	240	750	70
04	0,065	120	750	70
05	0,013	240	1250	50
06	0,065	120	1250	50
07	0,013	120	1250	70
08	0,065	240	1250	70
09	0,039	180	1000	60
10	0,039	180	1000	60
11	0,039	180	1000	60
Referência	Sem ZnO	180	1000	60

O planejamento do experimento levou em consideração dados obtidos no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC). O valor da massa foi obtido após várias dissoluções em clorofórmio para que o produto final apresentasse espessura próxima da espessura de um filme comercial (0,200 mm). Os fatores escolhidos para o planejamento foram:

- Temperatura: variando entre 50, 60 e 70°C;
- Tempo de agitação em CHCl₃: variando entre 120, 180 e 240 min;
- Velocidade de agitação da mistura PHB/ZnO: variando entre 750, 1000 e 1250 rpm.

Percentual de massa de ZnOnano adicionado à solução de PHB: variando entre 1% (0,013 g), 3% (0,039 g) e 5% (0,065 g).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 Resultados do PHB puro e seus nanocompósitos

4.1.1 Morfologia dos filmes de PHB/ZnOnano

As imagens dos filmes de PHB e dos nanocompósitos são apresentadas em anexo. Cada filme apresenta uma característica diferenciada quanto ao aspecto visual mostrando o efeito da combinação dos parâmetros temperatura, agitação e tempo na sua produção. Os filmes 1 e 2 apresentaram menor desempenho nos resultados, ou seja, maior variação nas suas espessuras (filme 1 – $0,260 \text{ mm} \pm 0,080 \text{ mm}$, filme 2 – $0,315 \pm 0,057 \text{ mm}$). A presença visível de partículas é um indício de que PHB não dissolveu completamente, ou que apresentou impurezas (visto em quase todos os filmes, exceto nos filmes 3 e 6).

4.1.2 Micrografias obtidas por MEV dos Filmes de PHB/ZnOnano

A micrografia do ensaio do PHB puro (Figura 25 (A)) apresenta baixa irregularidade, sem presença de grandes fissuras ou poros. Essas características também estão presentes nos nanocompósitos PHB/ZnOnano com percentuais de 1%, 3% e 5%, o que era de se esperar, pois a presença do ZnOnano estar em quantidade pequena comparada à matriz de PHB.

É possível observar que mesmo com a adição das nanocargas, não foi detectada modificação na morfologia da superfície, como mostram as Figuras 25 e 26, comparando duas ampliações, e variando o percentual da nanocarga.

Figura 25 – Micrografia do experimento com PHB puro (A) e PHB/ZnOnano(1%) (B).

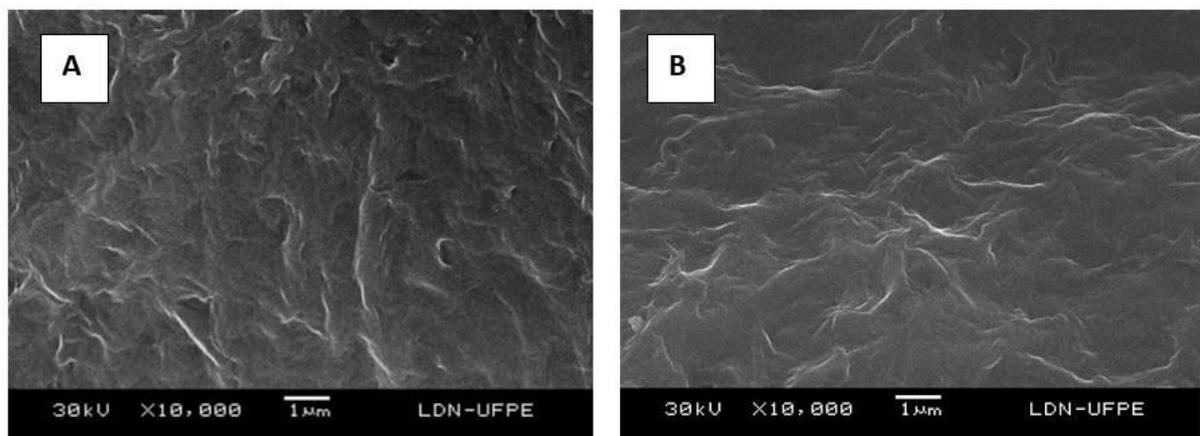
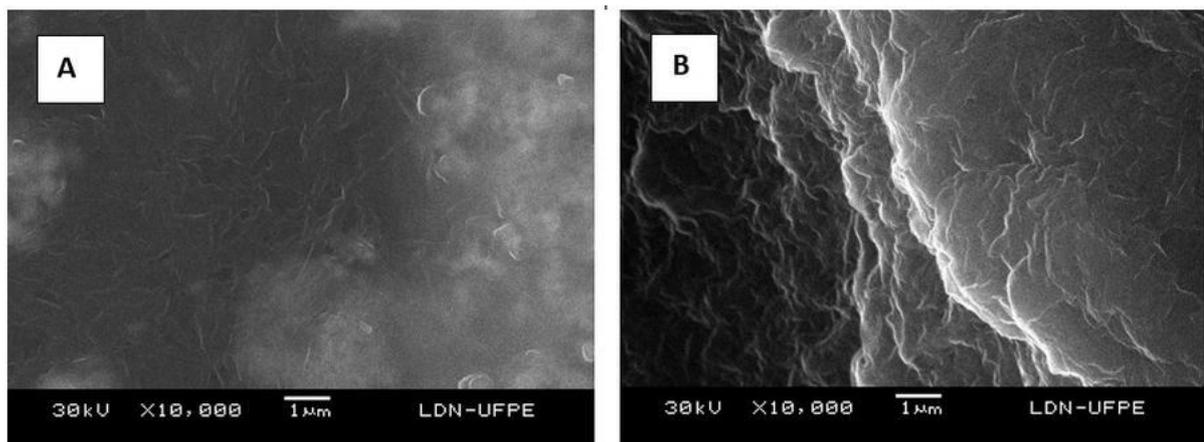


Figura 26 – Micrografia do experimento com PHB/ZnOnano(3%) (A) e PHB/ZnOnano(5%) (B).

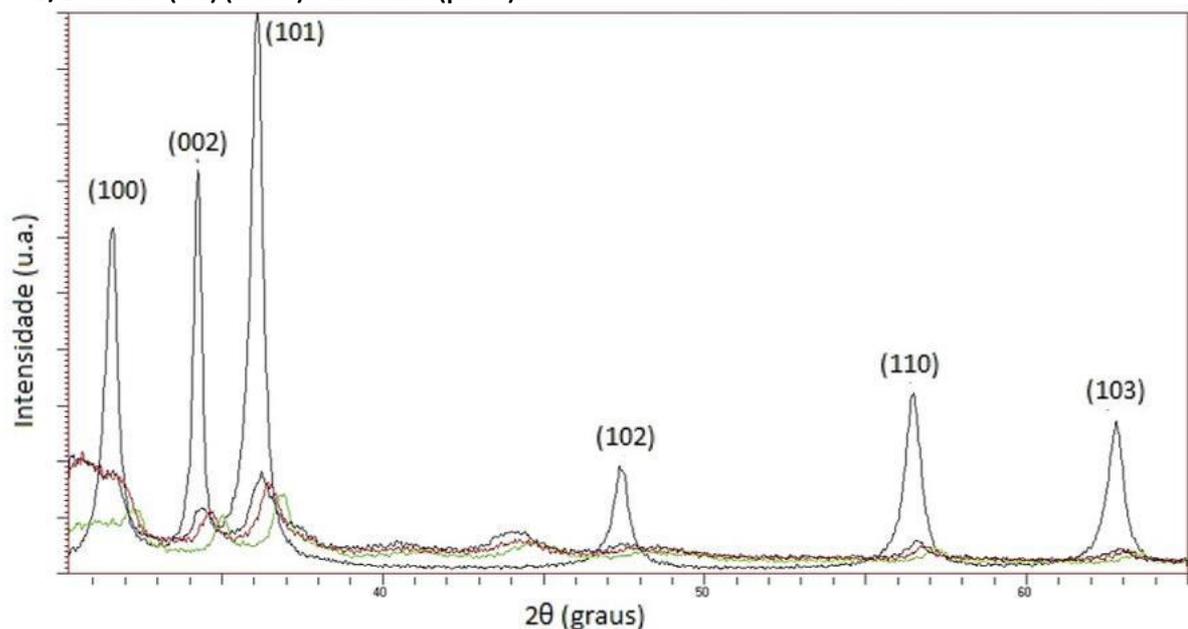


4.1.3 Difractogramas de Raios-X dos filmes de PHB/ZnOnano

A primeira caracterização por raios-X foi realizada na amostra de PHB puro com a presença de fases bem definidas em $2\theta = 13,5^\circ$, $17,0^\circ$ e $25,6^\circ$, semelhante aos obtidos na literatura (SAKAMOTO, 2013). Os picos obtidos em $20,4^\circ$, $21,9^\circ$ e $22,8^\circ$, apresentam uma sobreposição entre eles, o pico em $27,2^\circ$ e $30,0^\circ$, apresenta intensidade pequena, tal como os demais.

Comparando os difratogramas do ZnOnano com os compósitos PHB/ZnOnano (Figura 27), é possível verificar deslocamento dos picos das amostras em relação ao ZnO, o que ainda é motivo de investigação.

Figura 27 – Difractograma das amostras PHB/ZnOnano (1%) (azul), PHB/ZnOnano (3%) (vermelha), PHB/ZnOnano (5%) (verde) e ZnOnano (preto).



O tamanho médio de partícula foi analisado utilizando o software Xpoder,

versão 2004.04.11 PRO. O mesmo reduz o ruído do difratograma e utiliza a equação de Scherrer (Equação 2.15), em uma aproximação entre o valor experimental obtido e o valor calculado. De acordo com os valores obtidos para os três principais picos de difração dos nanocompósitos contendo 1, 3 e 5% de ZnOnano, o valor médio encontrado para a nanopartícula foi de (21 ± 5) nm. Não foi possível comparar com os resultados de Younbo e colaboradores (LV et al., 2013), devido à ausência da análise do tamanho de partícula por uma outra técnica (microscopia eletrônica por transmissão, por exemplo), o que será analisado numa perspectiva futura.

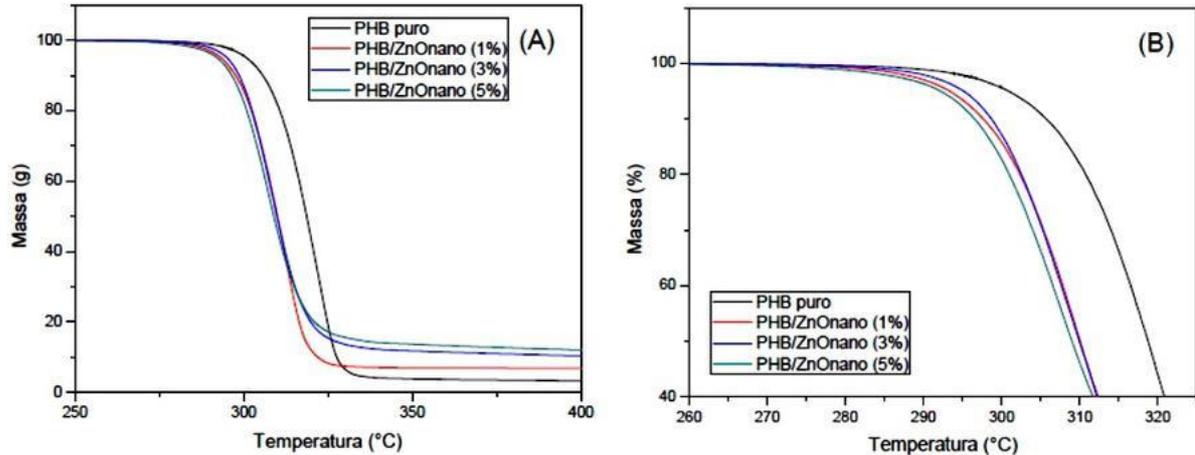
4.1.4 Caracterização por TGA, DSC e Estudo de Cristalização

De acordo com a análise termogravimétrica (Figura 28 (A)), observou-se que o PHB puro apresentou degradação térmica acima de 297 °C, sendo o material totalmente decomposto em uma única etapa até temperatura próxima de 330 °C, com geração de 3% de resíduo, que pode ser atribuído a presença das impurezas do processo fermentativo na produção do polímero. Os filmes de PHB/ZnOnano também apresentaram um único estágio de degradação, no entanto, houve a permanência de um resíduo de 8,0% da massa inicial para o filme com 1% de ZnOnano, uma massa residual de 13,0% para o filme com 3% de ZnOnano, e um resíduo de 15,0% para o filme com 5% de ZnOnano. Esses resultados sugerem que a massa residual aumentou em função da nanocarga adicionada.

Na Figura 28 (B) observou-se que o PHB puro apresentou temperatura inicial de degradação de 306 °C equivalente a 10% de perda de massa, enquanto que todos os filmes PHB/ZnOnano produzidos começaram as suas respectivas degradações em torno de 296 °C. Essa pequena diminuição na temperatura inicial de degradação, aproximadamente 3%, é uma característica que não impacta no processo industrial no processamento de materiais. Ao comparar com estudos realizados com PHB/argilas (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012) (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012), foram observadas duas funções na estabilidade térmica de nanocompósitos: um efeito de barreira, o que deve melhorar a estabilidade térmica, e um efeito catalítico sobre a degradação da matriz de polímero, que deve reduzir a sua resistência térmica. Assim, percebe-se que a adição de ZnOnano não atuou como barreira na estabilidade do PHB, diminuindo de 3% sua estabilidade térmica para a perda de 10% da massa inicial do nanocompósito.

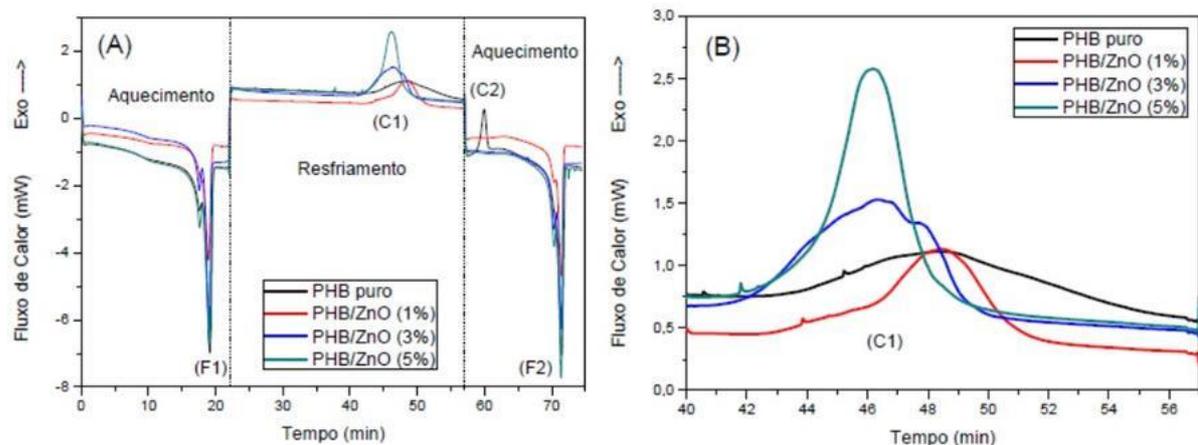
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 28 – Análise termogravimétrica do PHB puro e PHB/ZnOnano com 1, 3 e 5% de ZnOnano, evento completo (A) e destaque da temperatura inicial de degradação (B).



A Figura 29(A) mostra o fluxo de calor no DSC em função do tempo, no intervalo do teste 0 – 80 minutos para o PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%). Para os filmes de PHB puro e seus nanocompósitos, pode-se observar os quatro eventos de mudança de fase: fusão (F1) da fração cristalina, com pico duplo, durante o primeiro aquecimento, cristalização a partir do fundido (C1) durante o resfriamento, e cristalização a frio (C2) e segunda fusão (F2) durante o reaquecimento. Com a adição do ZnOnano, na matriz do polímero, percebe-se uma modificação na cristalinidade deste, pois a adição da carga resulta na cristalização do polímero durante o resfriamento (Figura 33(B)).

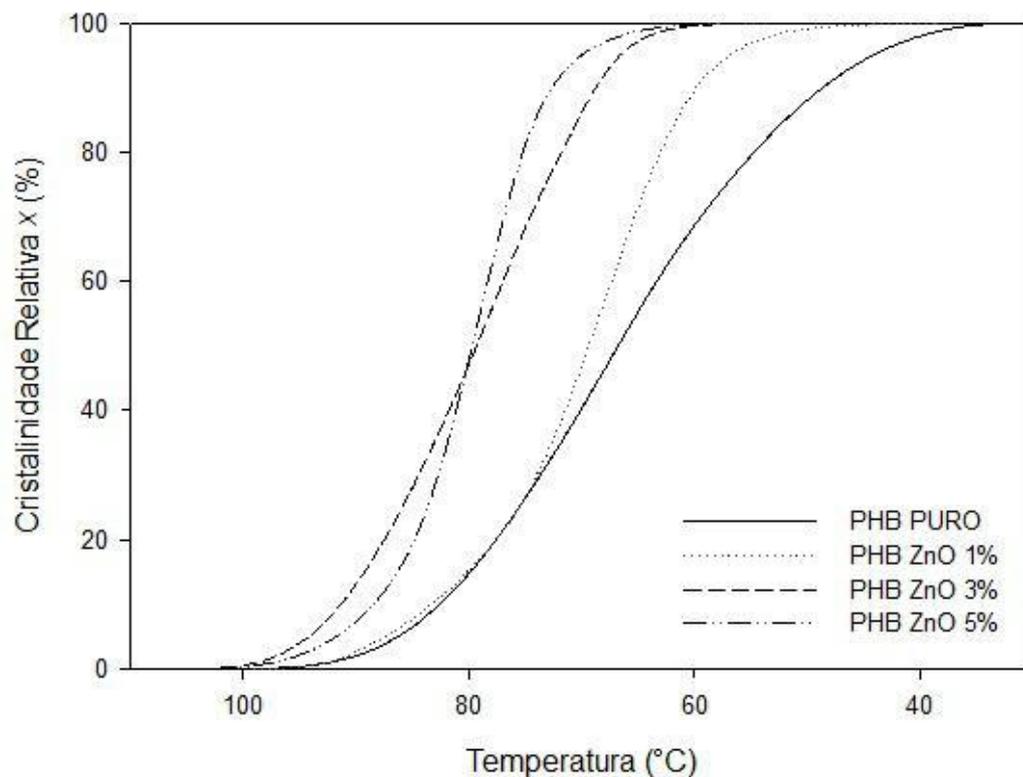
Figura 29 – Fluxo de energia em função do tempo para PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%), com tempo de análise de 0 a 80 min (A), e entre 40 e 57 min (B) (cristalização do fundido).



A Figura 30 mostra as curvas de cristalinidade relativa, X_c , ou seja, fração de material cristalizada, para o PHB puro e PHB/ZnOnano nos percentuais de 1, 3 e 5%. Para o PHB puro e PHB/ZnOnano (1%), o processo de cristalização é iniciado praticamente na mesma temperatura, entretanto, a partir de 75 °C a cristalinidade relativa do PHB/ZnOnano (1%) torna-se maior. Nos filmes com percentuais maiores de

ZnOnano (3 e 5%), percebe-se que o processo de cristalização ocorre em temperaturas mais altas. Para a indústria, isso significa que durante o resfriamento do material polimérico processado ocorrerá uma cristalização antecipada, o que promove perda para a indústria com peças plásticas com cor e resistência menores. Entretanto, a faixa em que se encontra o regime de cristalização será menor para os filmes de PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%).

Figura 30 – Cristalinidade relativa do PHB Puro e dos nanocompósitos. Taxa de resfriamento de 5 °C/min.



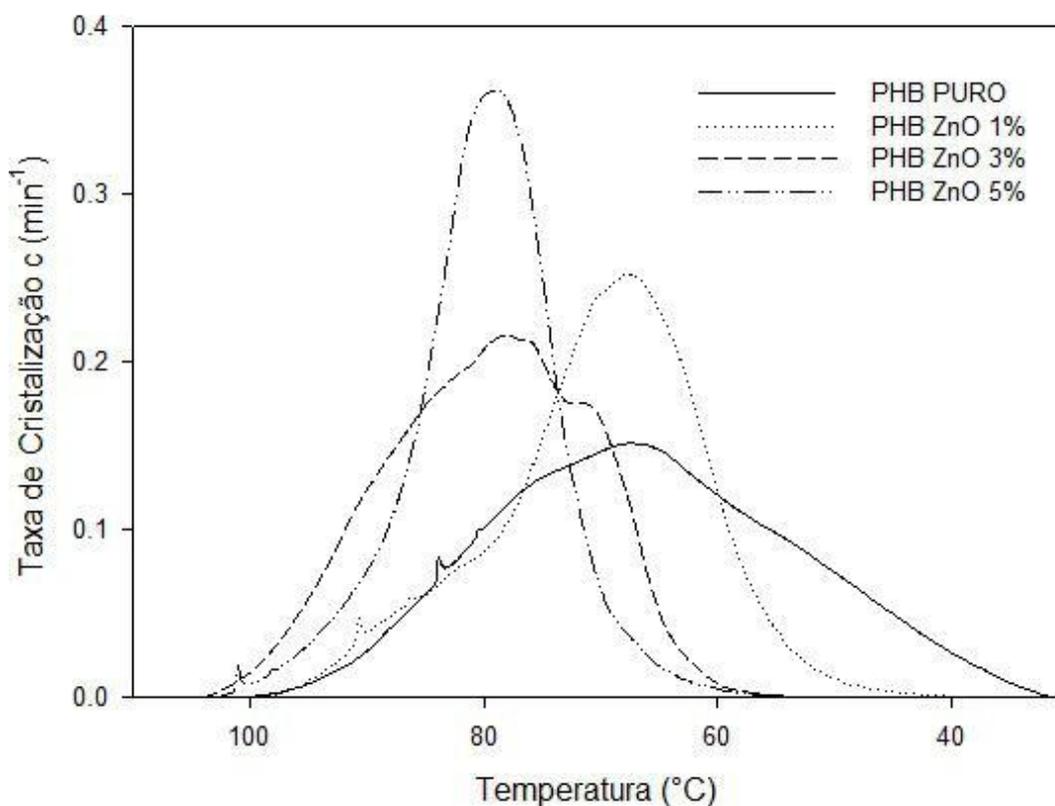
A taxa máxima de cristalização do PHB puro, em relação aos nanocompósitos, apresenta-se menor, e o processo de cristalização atingiu uma faixa de temperatura mais abrangente (de 30 a 100 °C), como pode ser observado na Figura 31. Os filmes de PHB/ZnOnano apresentam maiores valores de taxa máxima de cristalização além do processo de cristalização ocorrer em menor intervalo de temperatura, com destaque para o percentual de 5% de ZnOnano, cuja taxa foi a maior, e com menor intervalo de temperatura. Esse fato evidencia o processo de cristalização mais lento para o PHB puro em relação aos demais nanocompósitos, o que torna uma possível evidência do efeito de nucleação das nanopartículas no PHB.

Percebe-se que o início da cristalização ($x = 0,1\%$) para os filmes de PHB puro e PHB/ZnOnano (1%) ocorreu na temperatura de aproximadamente 97 °C, já para os PHB/ZnOnano (3 e 5%) observa-se um aumento de 5 °C no início da crista-

lização. Acredita-se que essa diferença de 5 °C não comprometa o processamento desses materiais, uma vez que o processo apresenta uma variação maior que observada nesse resultado. Outra informação referente aos parâmetros termodinâmicos dos filmes mostra que o percentual de 99% de cristalinidade ocorre em temperatura de 37,8 °C para o PHB puro, enquanto que para os nanocompósitos observa-se um aumento na temperatura para se atingir essa cristalização máxima. Acredita-se que seja um indício da influência da nanocarga na matriz polimérica referente ao percentual de cristalinidade, tal como foi verificado por Prakashan (PRAKALATHAN; MOHANTY; NAYAK, 2014). Segundo o autor, a taxa de cristalização dos nanocompósitos de PHB é mais elevada do que na matriz de PHB puro dentro do mesmo intervalo de temperaturas investigado, o que pode ser devido à cinética de nucleação heterogênea dos nanocompósitos, e que depende da dispersão das partículas na matriz.

Os filmes apresentam aumento de cristalinidade em relação ao PHB puro (que apresenta uma cristalinidade de 22,95%). No PHB/ZnOnano (1%), a cristalinidade aumenta para 43%, o PHB/ZnOnano (3%) para 55%, e para o filme PHB/ZnOnano (5%) esse percentual é de 79%.

Figura 31 – Taxa de cristalização em função da temperatura para PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%).



4.1.5 Análise de Infravermelho Médio nos Filmes de PHB Puro e PHB/ZnOnano

As Figuras 32 e 33 mostram o espectro de infravermelho dos filmes de PHB puro e dos filmes de PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%) na região de 1800 a 1000, e 4000 a 2700 cm^{-1} , respectivamente. As bandas vibracionais mais importantes estão em destaque na Figura 39, com o modo vibracional em 1718 cm^{-1} representando o estiramento C = O, 1387 cm^{-1} o estiramento angular CH₃, 1261 cm^{-1} e em 1169 cm^{-1} representando o estiramento C – O. Na Figura 33 são observados os modos vibracionais em 2962 cm^{-1} representando o estiramento do CH₃, 2926 cm^{-1} , representando o estiramento CH₂, e em 3437 cm^{-1} devido à ligação OH proveniente da água presente na amostra. Esses resultados apresentam-se coerentes com resultados encontrados na literatura (RODRIGUES et al., 2004; PEREIRA; RODRIGUEZ; GOMES, 2008).

Figura 32 – Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%), ampliação do espectro entre 1800 e 1000 cm^{-1} .

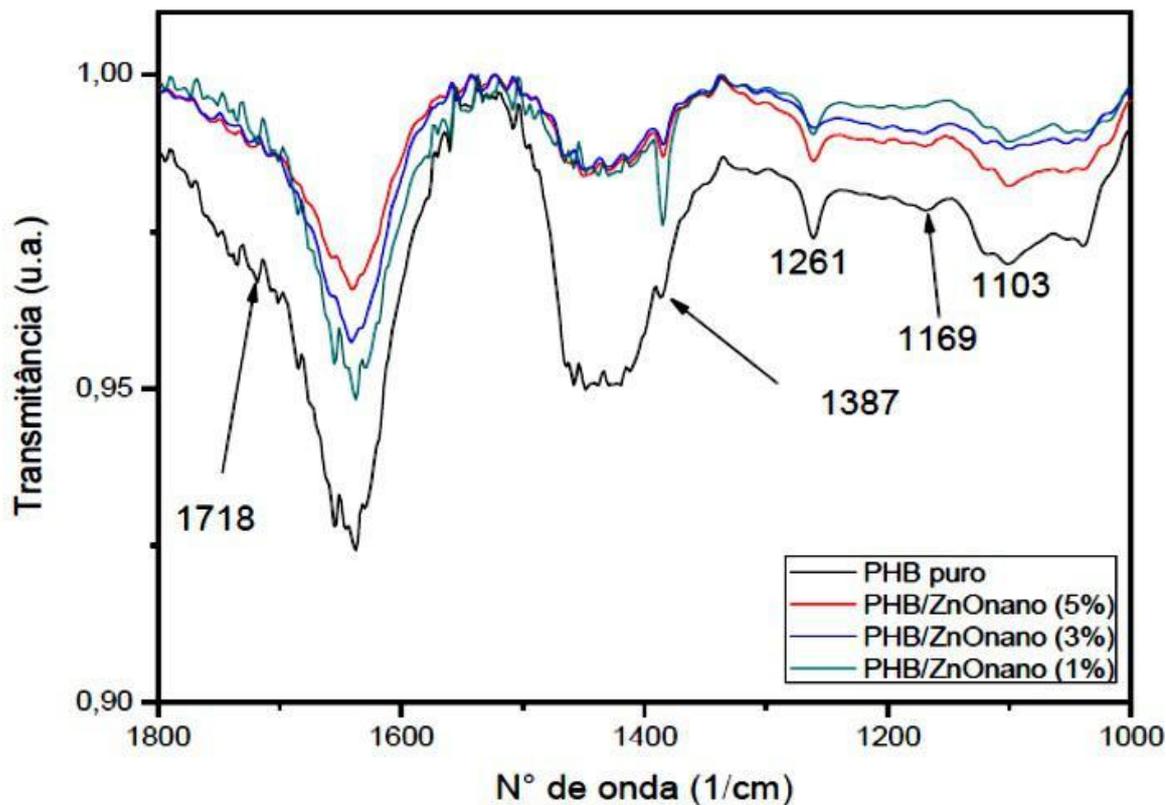
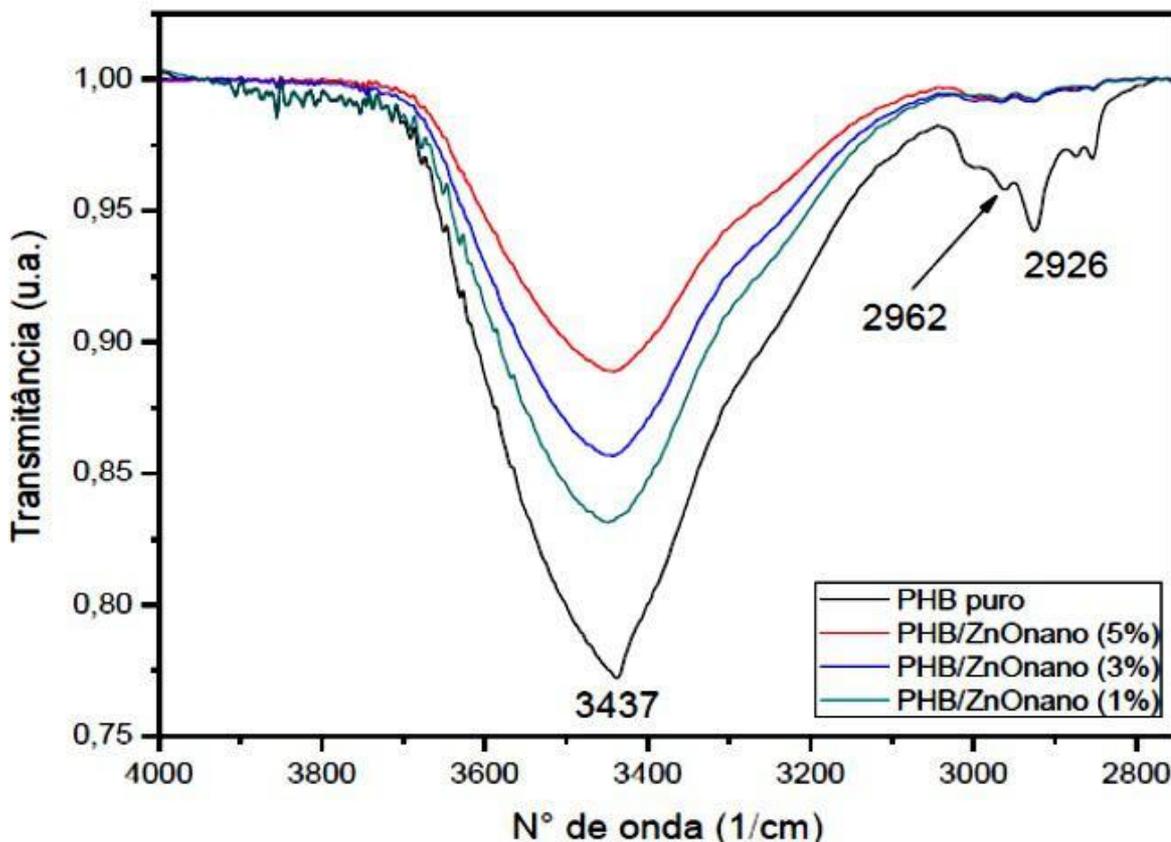


Figura 33 – Espectros de infravermelho dos filmes de PHB puro e PHB/ZnOnano (1, 3 e 5%), ampliação do espectro entre 4000 e 2700 cm^{-1} .



4.1.6 Análise de Componentes Principais do PHB Puro e do PHB/ZnOnano

Devido à sua complexidade, os espectros de infravermelho (Figura 34) foram investigados por análise de componentes principais (PCA), uma ferramenta quimiométrica que avalia o espectro, incluindo todas as bandas vibracionais. O gráfico de escores da PC1 x PC2 (Figura 35) evidenciou a formação de dois agrupamentos distintos, em função de suas estruturas químicas, um agrupamento são as amostras PHB/ZnO (em destaque) nas três composições, e o outro refere-se ao filme de PHB puro. Este resultado indica a existência de interações entre o ZnO e o polímero, que se refletem nas bandas vibracionais características do PHB.

Figura 34 – Espectros de infravermelho médio do PHB Puro (azul escuro) e dos nanocompósitos a 1% (vermelho), 3% (verde) e 5% (azul claro).

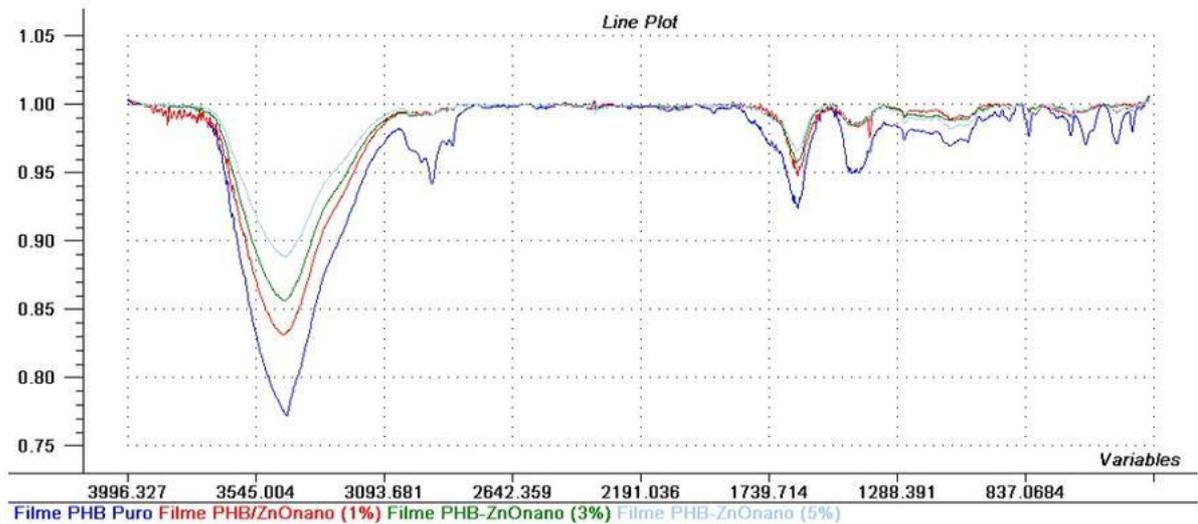
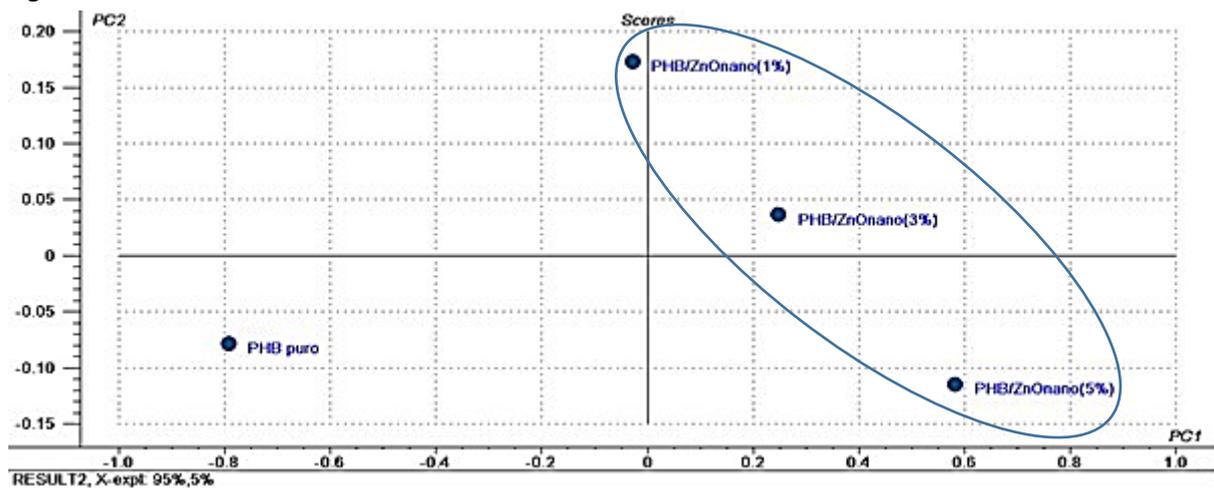


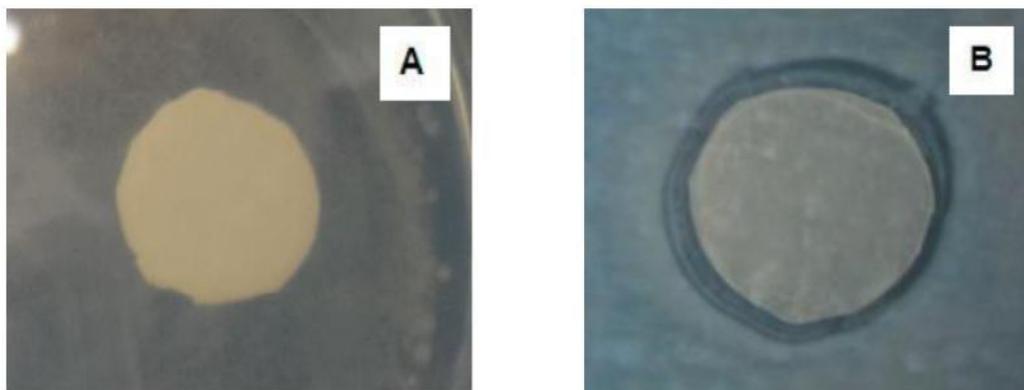
Figura 35 – Gráfico de escores PC1 e PC2.



4.1.7 Avaliação da ação antimicrobiana em Filmes de PHB/ZnO

O filme de PHB puro não apresentou atividade antimicrobiana por não apresentar formação do halo, o que pode ser visto na Figura 36(A). Na Figura 36(B), é possível observar a presença do halo para o nanocompósito PHB/ZnO(5%), e o tamanho do halo encontrado apresentou variação entre 2 e 4 mm de espessura. Não foi identificado a formação do halo nos nanocompósitos com 1 e 3% de ZnO, diferente dos resultados encontrados por Díez e Díez (DÍEZ-PASCUAL; DÍEZ-VICENTE, 2014), onde foi encontrada atividade em percentuais abaixo de 5% de ZnO para o *E. Coli*.

Figura 36 – Halo formado devido à ação antimicrobiana na amostra de PHB/ZnO(5%).



4.2 Resultados do PET puro e seus nanocompósitos

4.2.1 Caracterização por DSC e Estudo de Cristalização

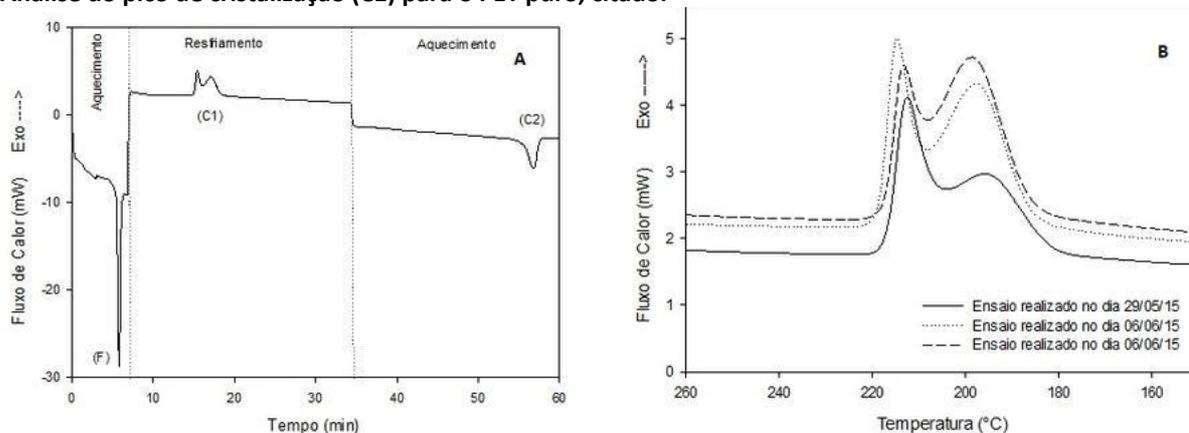
A curva de cristalização do PET puro, obtida para taxa de resfriamento de 10°C/min, pode ser observada na Figura 37 (A). Pode-se observar que o PET apresentou um pico de fusão durante o aquecimento (F), um pico de cristalização durante o resfriamento (C1), e um pico de cristalização durante um novo aquecimento (C2). As temperaturas correspondentes aos eventos citados são $T_m = 250,4$ °C, $T_{C1} = 214,2$ °C, e $T_{C2} = 248$ °C. Os valores obtidos são coerentes com os valores obtidos por Wellen (WELLEN; RABELLO, 2007).

Neste trabalho, foram realizadas várias triplicatas (testes de DSC do mesmo material, nas mesmas condições) para verificar o grau de reprodutibilidade dos resultados durante o evento de cristalização a partir do fundido. Todos os resultados podem ser encontrados no Anexo deste trabalho, bem como gráficos.

Sendo as amostras preparadas da mesma forma, ou seja, em cadinho fechado e sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min, com massa variando entre 4 e 9 mg, é de se esperar que a temperatura de cristalização seja independente da massa, que os testes sejam completamente reprodutíveis, e os gráficos de fluxo de calor versus temperatura sejam idênticos. A Figura 37 (B) mostra resultados do PET puro com taxa de resfriamento de 10 °C/min. É possível observar a igualdade do gráfico para as medidas efetuadas no mesmo dia, e uma pequena diferença na intensidade do ombro¹, assim como uma pequena diferença na temperatura de cristalização, porém, com pouco efeito na taxa de cristalização e na cristalinidade relativa.

¹ Entende-se por ombro um pico encoberto por um pico maior.

Figura 37 – Fluxo de energia em função do tempo para PET puro com taxa de resfriamento de 10 °C/min (A). Análise do pico de cristalização (C1) para o PET puro, citado.



Comparando os nanocompósitos, foi verificado que o ZnOnano (3%) apresentou diferença significativa na reprodução dos resultados, ainda sob taxa de resfriamento de 10 °C/min. A Figura 38 (A) mostra a formação de pico, para um determinado dia de realização da análise, o contrário do encontrado em um mesmo dia de análise. Nota-se a formação de um pico com ombro conforme encontrado na literatura (WANG et al., 1999). Já no nanocompósito de 5%, este fato não foi observado, como mostra a Figura 38 (B). No entanto, comparando os picos de cristalização do PET puro, do PET/ZnOnano (3%) e PET/ZnOnano (5%), acreditamos que a presença da nanocarga induz à cristalização mais rapidamente, pois, como observado na Figura 39, sob as mesmas condições, o nanocompósito PET/ZnOnano (5%) apresentou um pico simples e definido, além de uma temperatura de cristalização menor em relação às demais amostras. Comparando o PET puro e o PET/ZnOnano (3%) verifica-se que possuem praticamente o mesmo comportamento.

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 38 – Picos de cristalização obtidos a partir do ensaio em triplicata, em diferentes momentos, para amostras PET/ZnOnano (3%) (A), e PET/ZnOnano (5%) (B).

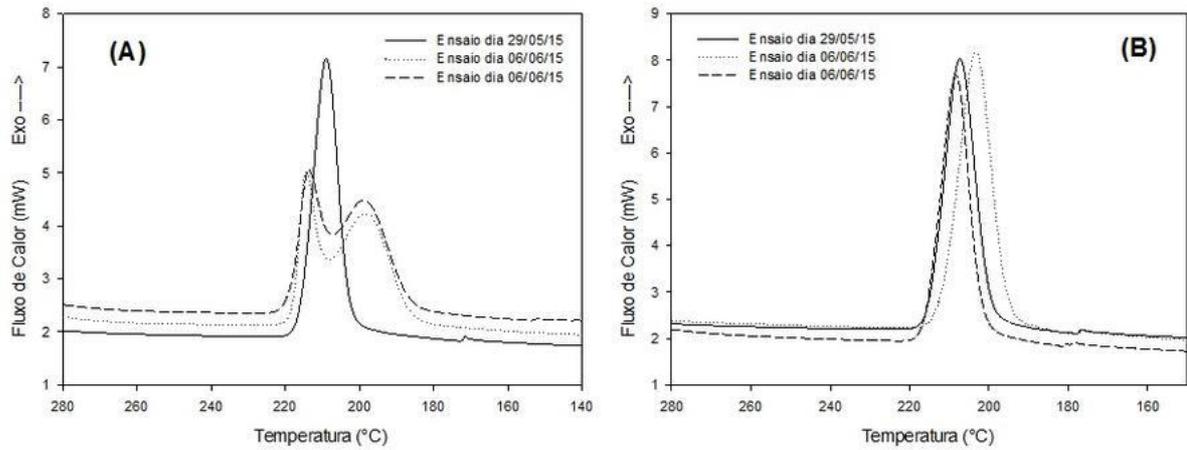
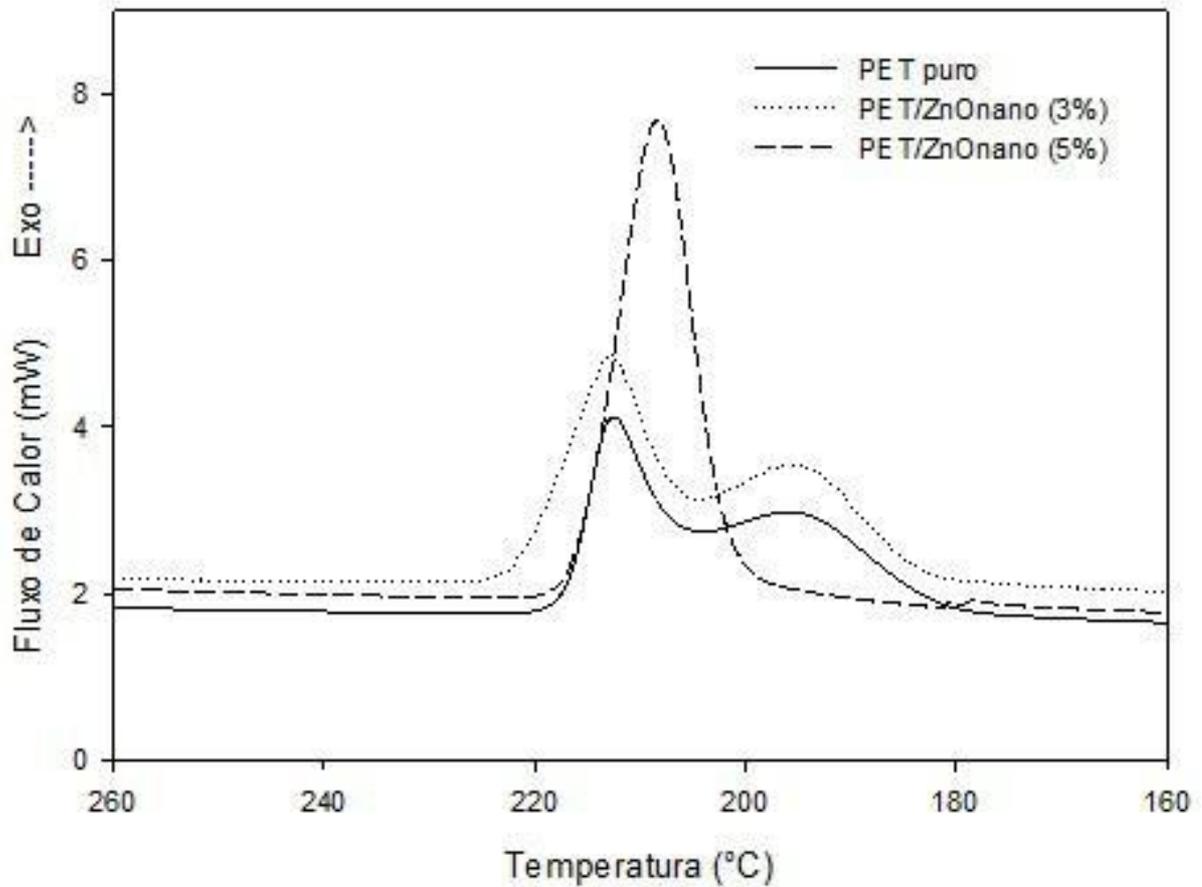


Figura 39 – Comparação entre picos de cristalização do PET puro e PET/ZnOnano.



O processo de cristalização não isotérmica foi analisado comparando a matriz de PET puro com os nanocompósitos a 3% e 5% de ZnOnano. Foram obtidos valores médios e um desvio padrão dos valores da análise em triplicata, de cada amostra, para fins de cálculo de cristalinidade relativa e de taxa de cristalização. A Figura 40 representa a cristalinidade relativa do PET puro, assim como a Figura 41 representa a taxa de cristalização do mesmo polímero.

Figura 40 – Cristalinidade relativa do PET.

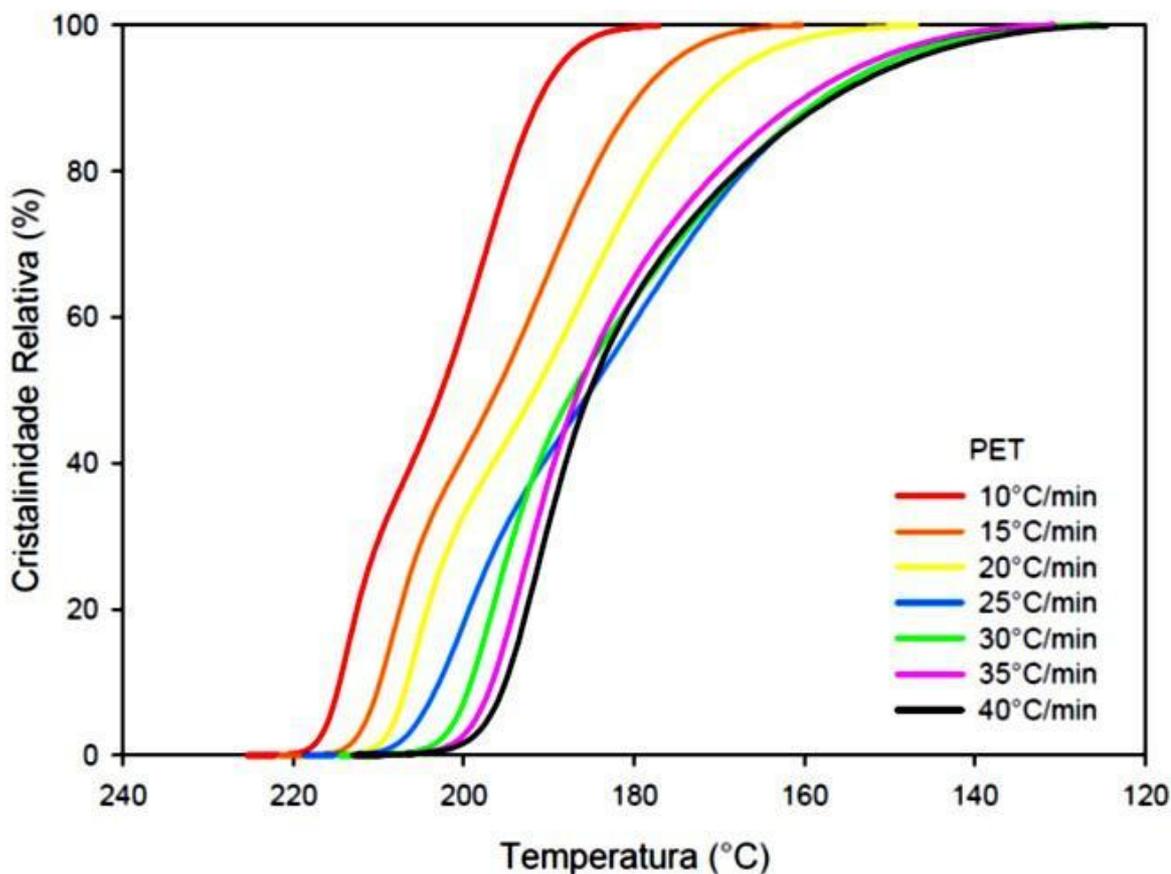
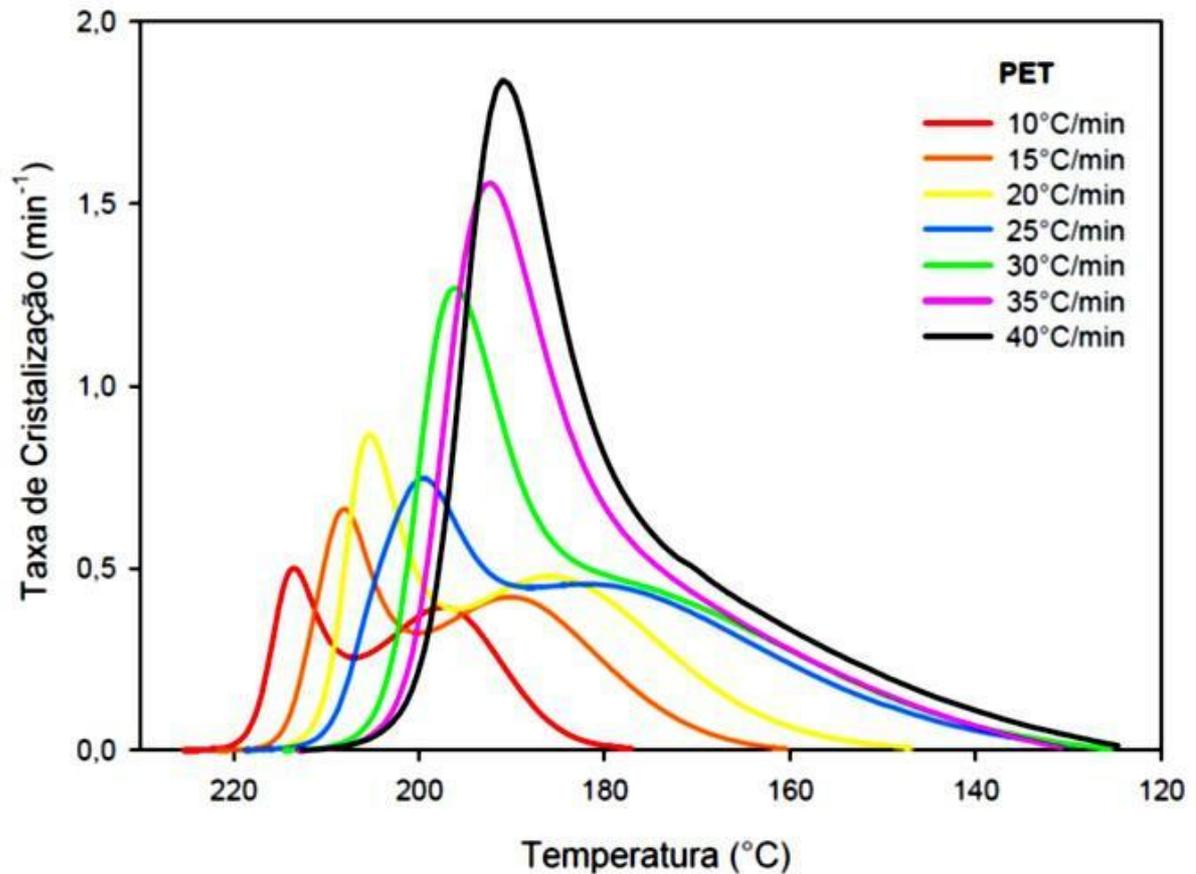


Figura 41 – Taxa de cristalização do PET puro.



É possível observar um aumento na temperatura de cristalização, bem como na velocidade de cristalização, quando aumentamos de 10 para 40 °C/min a taxa de resfriamento do fundido. Esse comportamento foi previamente observado por Wellen (WELLEN; RABELLO, 2007), durante o estudo da cristalização isotérmica a frio, onde foi observado que a velocidade de cristalização é fortemente dependente da temperatura utilizada. Ainda segundo a autora, esse comportamento é consequência de um aumento na mobilidade molecular com a temperatura, o que facilita a ordenação cristalina.

Analisando o efeito da adição da carga, e comparando as taxas de resfriamento do fundido em relação ao efeito promovido pela mudança, é possível verificar uma melhora na cristalinidade do nanocompósito à medida que se aumenta o percentual da carga. No PET puro há um duplo regime de cristalização (taxas entre 10 e 30 °C/min), o que ocorre apenas para a taxa de 10°C/min, para o PET/ZnOnano (3%), para taxa de 35°C/min no nanocompósito PET/ZnOnano(5%) (Figuras 42 e 43).

Figura 42 – Cristalinidade relativa do PET/ZnOnano (3%).

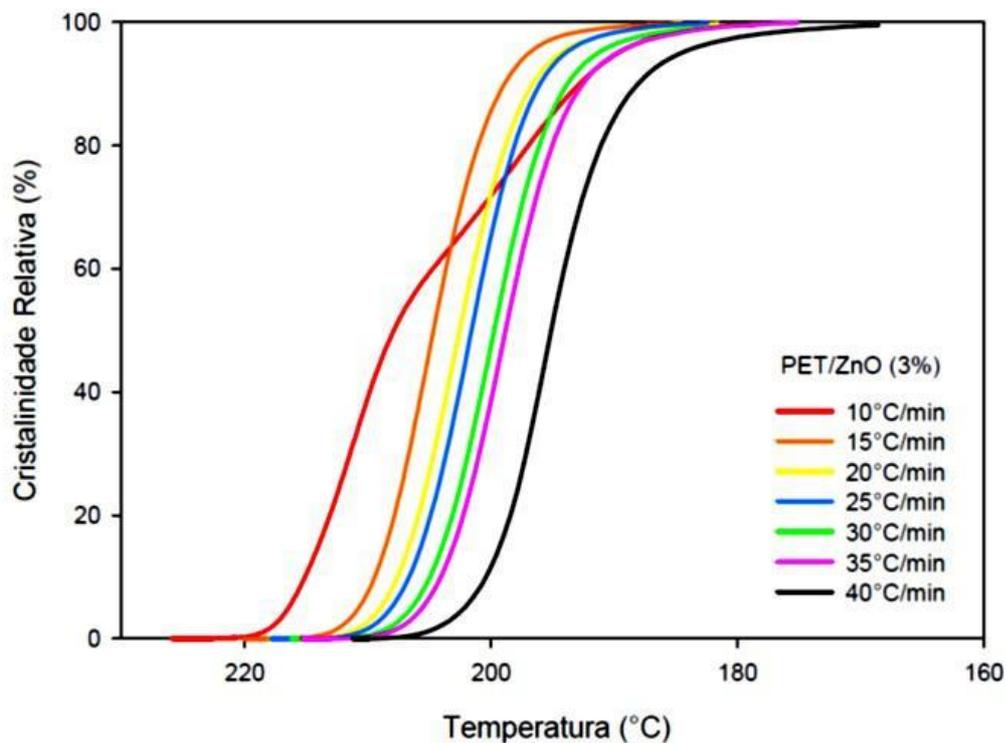
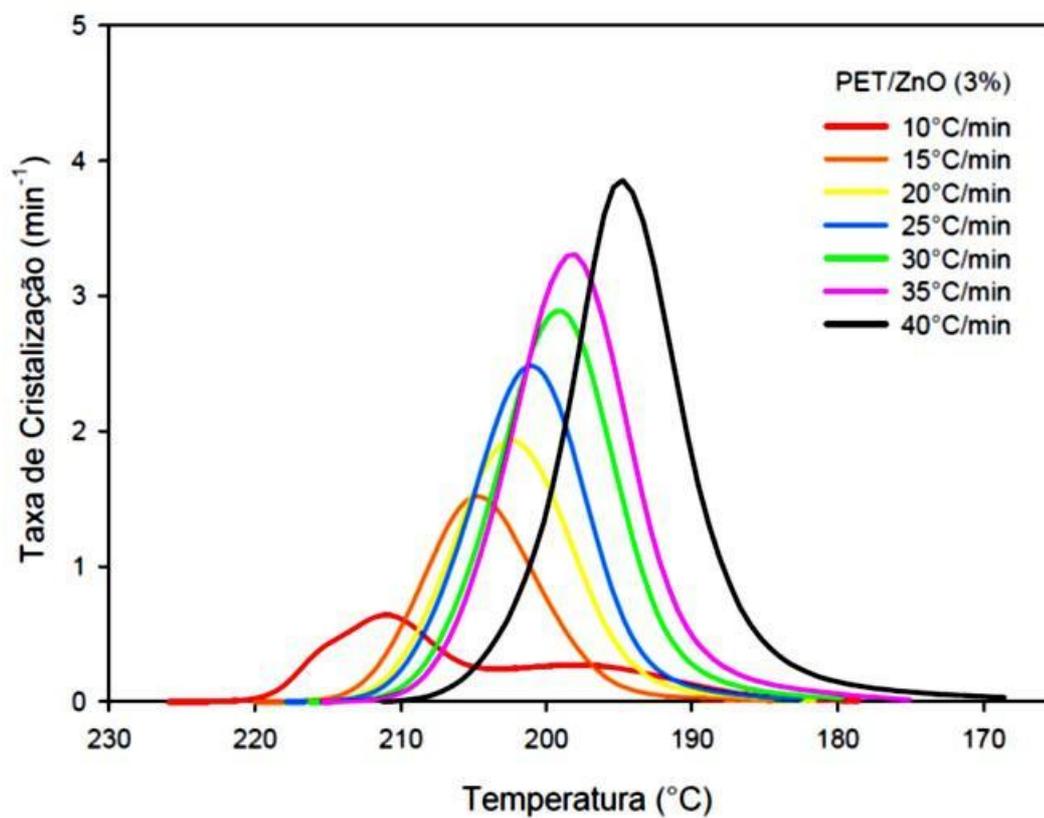


Figura 43 – Taxa de cristalização do PET/ZnOnano (3%).



Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Assim como verificado no PHB, a presença da carga, possivelmente atua como agentes nucleantes, induzindo uma cristalização da matriz durante o resfriamento.

Ainda sob a análise do efeito da adição da carga, e comparando as taxas de resfriamento do fundido em relação ao efeito promovido pela mudança, é possível verificar uma melhora ainda maior que o percentual de 3%, na cristalinidade do nanocompósito de 5%. Há presença de um duplo regime de cristalização apenas na taxa de 35 °C/min (Figuras 44 e 45)

Figura 44 – Cristalinidade relativa do PET/ZnO nano (5%).

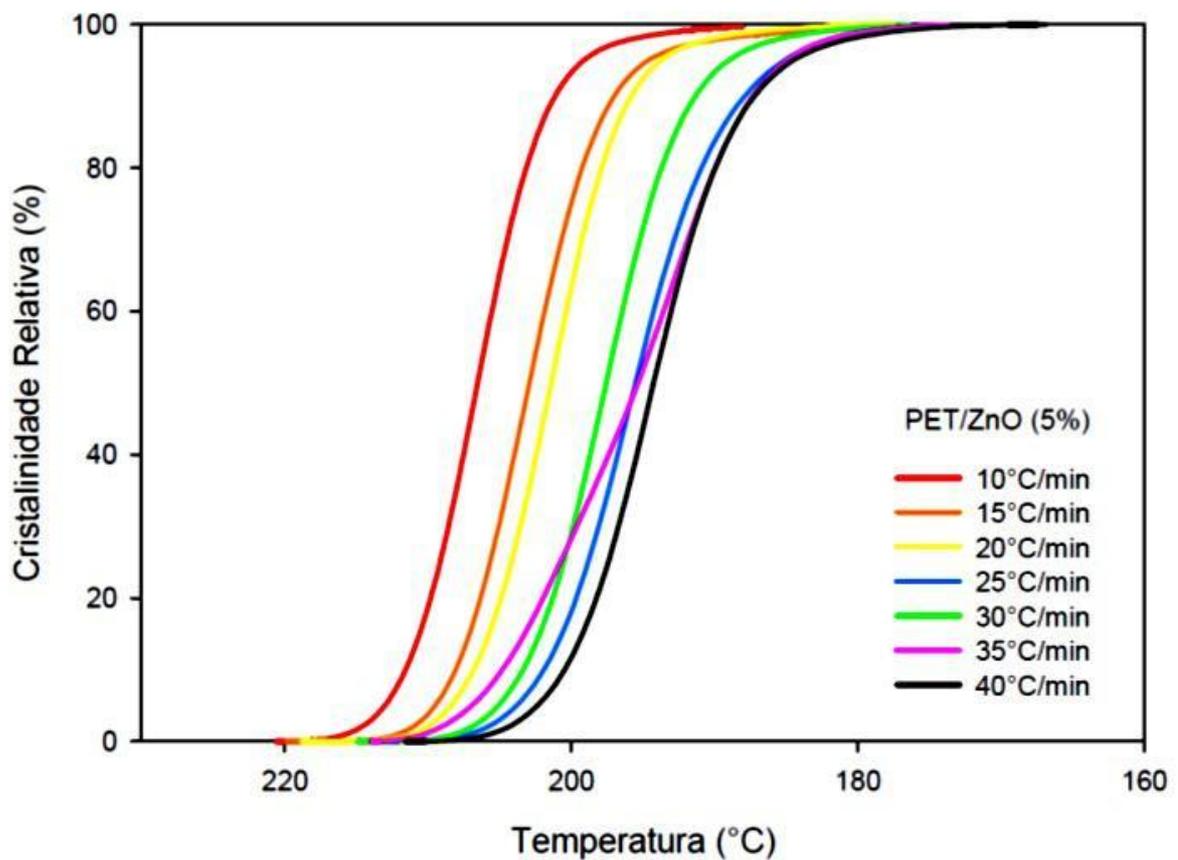
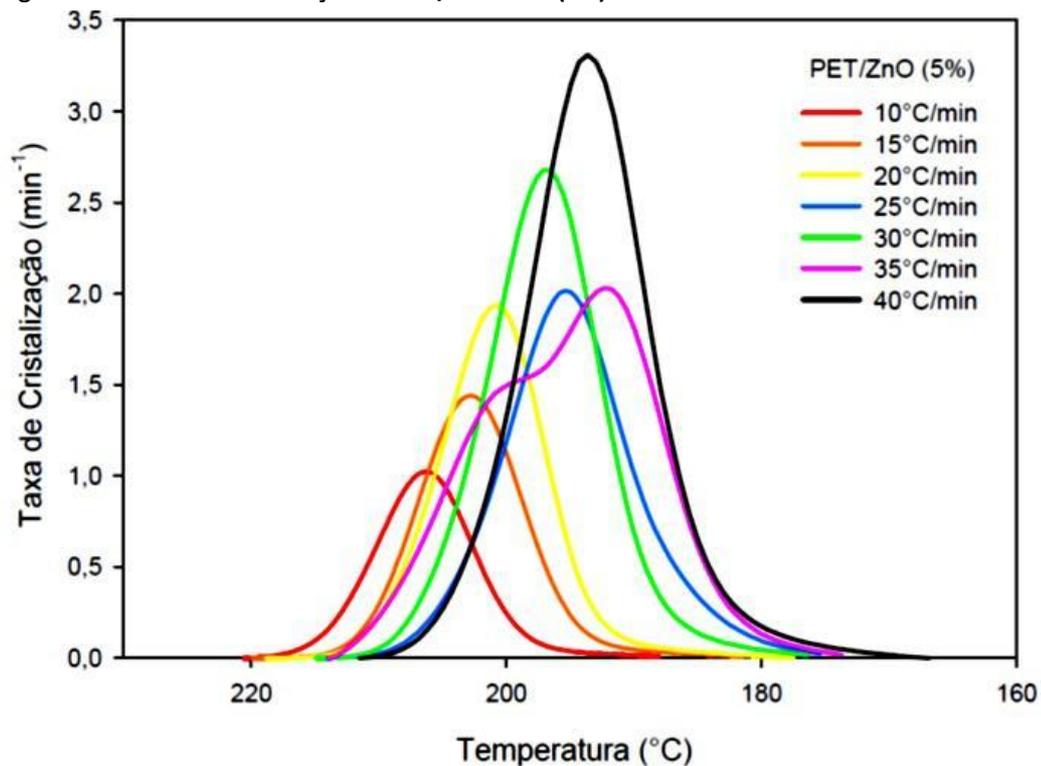


Figura 45 – Taxa de cristalização do PET/ZnOnano (5%).



Comparando as Figuras 41, 43 e 45, verificamos que a adição da carga promove aumento na taxa de cristalização, cerca do dobro para PET/ZnOnano (3%), e uma vez e meia para PET/ZnOnano (5%), o que se caracteriza como mais um indício da ação da carga como agente nucleante, facilitadora do processo de cristalização.

Observando a Figura 46 é possível verificar que, para o PET puro, a taxa de resfriamento afeta significativamente o processo de cristalização a partir do fundido. A temperatura média de início da cristalização ($T_{0,1\%}$) diminui em 15,4 °C quando a taxa de resfriamento passa de 10 °C/min para 40 °C/min, a temperatura média de cristalização (T_c) diminui de 22,6 °C, e a temperatura média de término da cristalização ($T_{99\%}$) diminui de 55,0 °C.

Comparando o PET puro com seus nanocompósitos é possível verificar um ligeiro aumento para a temperatura $T_{0,1\%}$ (Figura 47), principalmente nas taxas de 30 a 40 °C/min. Os valores observados deste aumento foi de 3,83 °C, do PET puro comparado ao PET/ZnOnano (3%), e 3,03 °C, comparado ao PET/ZnOnano (5%).

Variações também são obtidas quando comparadas as temperaturas de cristalização e a temperatura de término de cristalização $T_{99\%}$. (Figuras 48 e 49).

Figura 46 – Temperaturas de início, pico máximo, e término de cristalização, do PET puro.

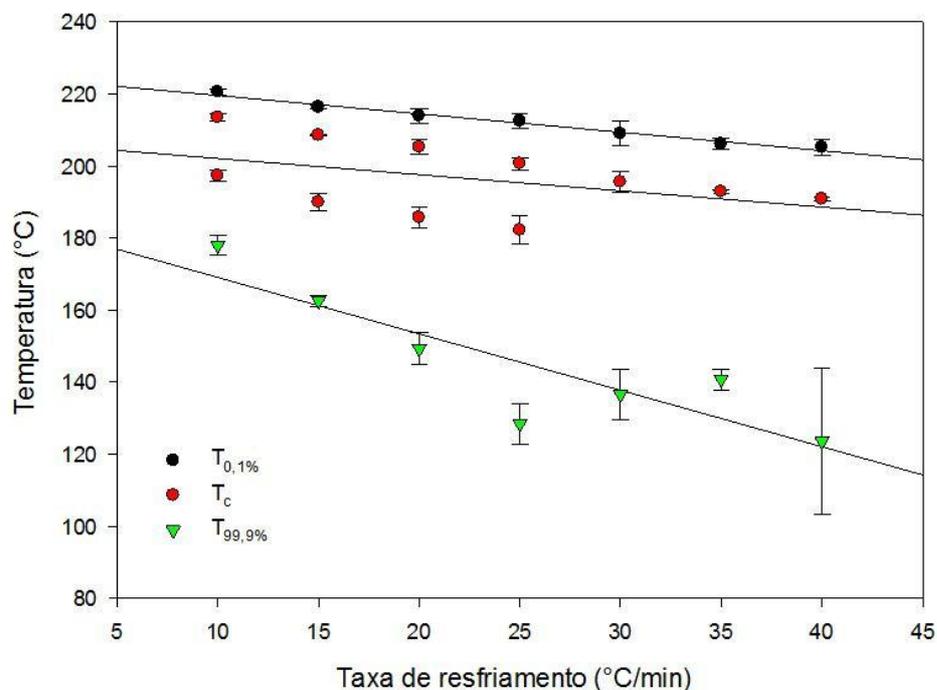
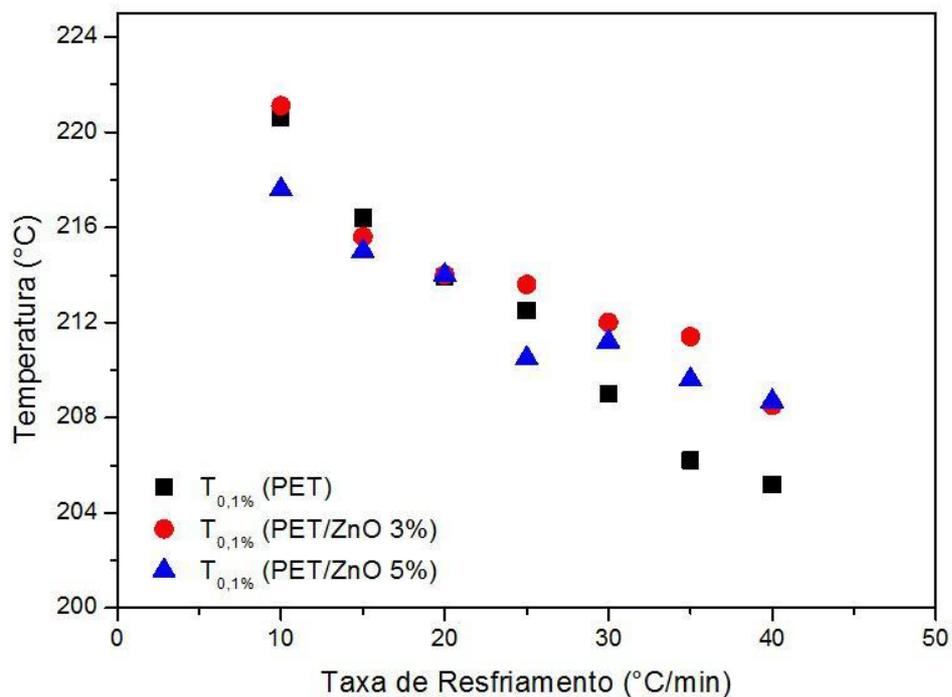


Figura 47 – Temperatura de início de cristalização do PET puro e seus nanocompósitos.



Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

É possível observar na Figura 48 retas médias indicando o comportamento decrescente das temperaturas de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento. A média foi levada em consideração, pois o PET puro, nas taxas 10, 15, 20 e 25 °C/min, apresentou duas temperaturas de cristalização (Figura 49), sendo necessária a média entre os pontos. Este fato, nos nanocompósitos, só foi observado também no PET/ZnOnano (3%) na taxa de 10 °C/min, e não foi observado no PET/ZnOnano (5%).

Figura 48 – Temperatura de cristalização do PET puro e seus nanocompósitos.

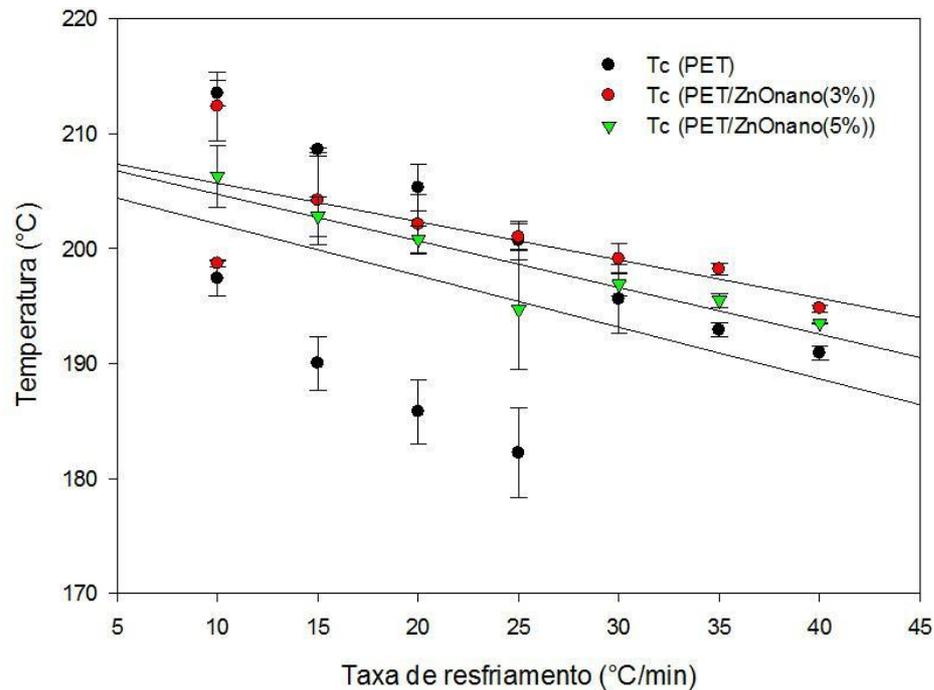
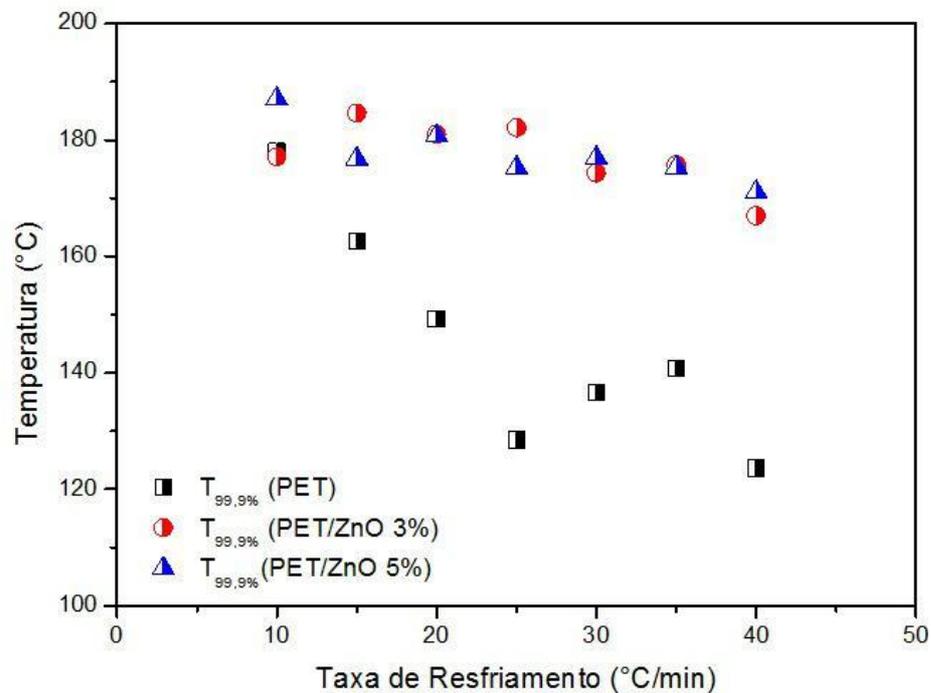


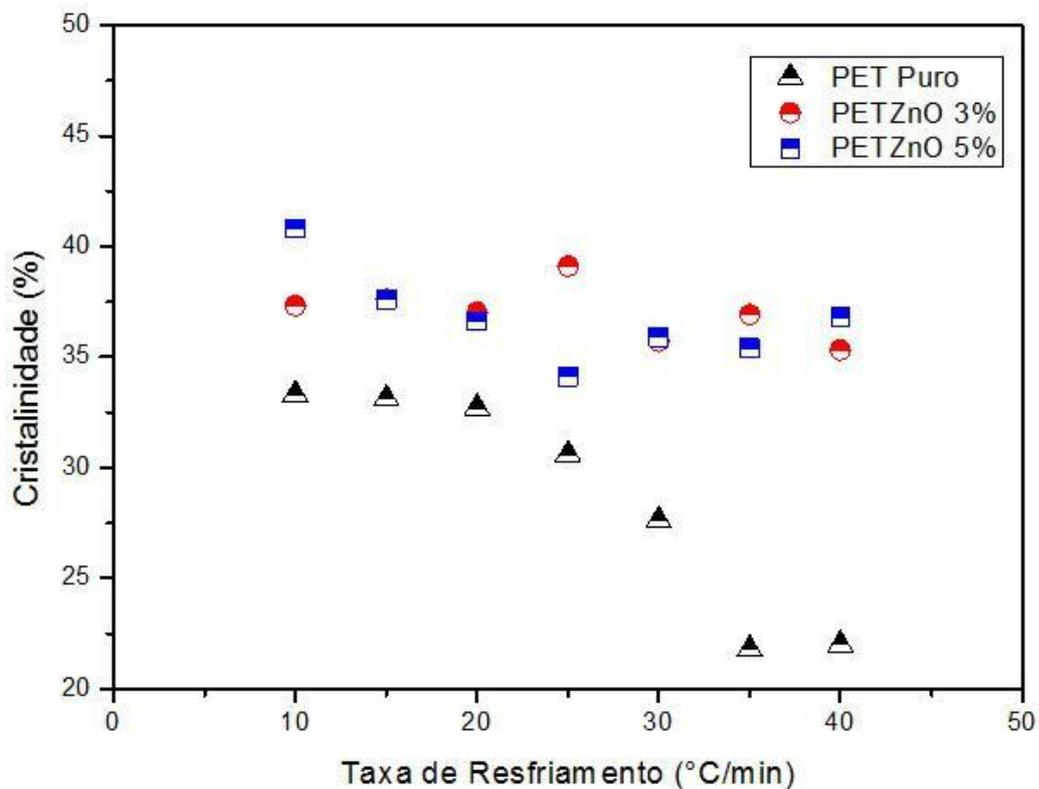
Figura 49 – Temperatura de término de cristalização entre o PET puro e seus nanocompósitos.



Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando analisando o comportamento de cristalinidade das amostras em relação às taxas, observa-se um aumento entre o PET e seus nanocompósitos, com maiores valores a partir da taxa de 30 °C/min (Figura 50). A diferença, em média, possui valores iguais em 15 e 20 °C/min, cujo valor corresponde à 4,5%, e torna-se maior chegando a uma diferença máxima de 14% em 40 °C/min. Nota-se também um comportamento linear, em média, para os nanocompósitos, enquanto que o PET apresenta comportamento sigmoidal com decréscimo a partir da taxa 25 °C/min.

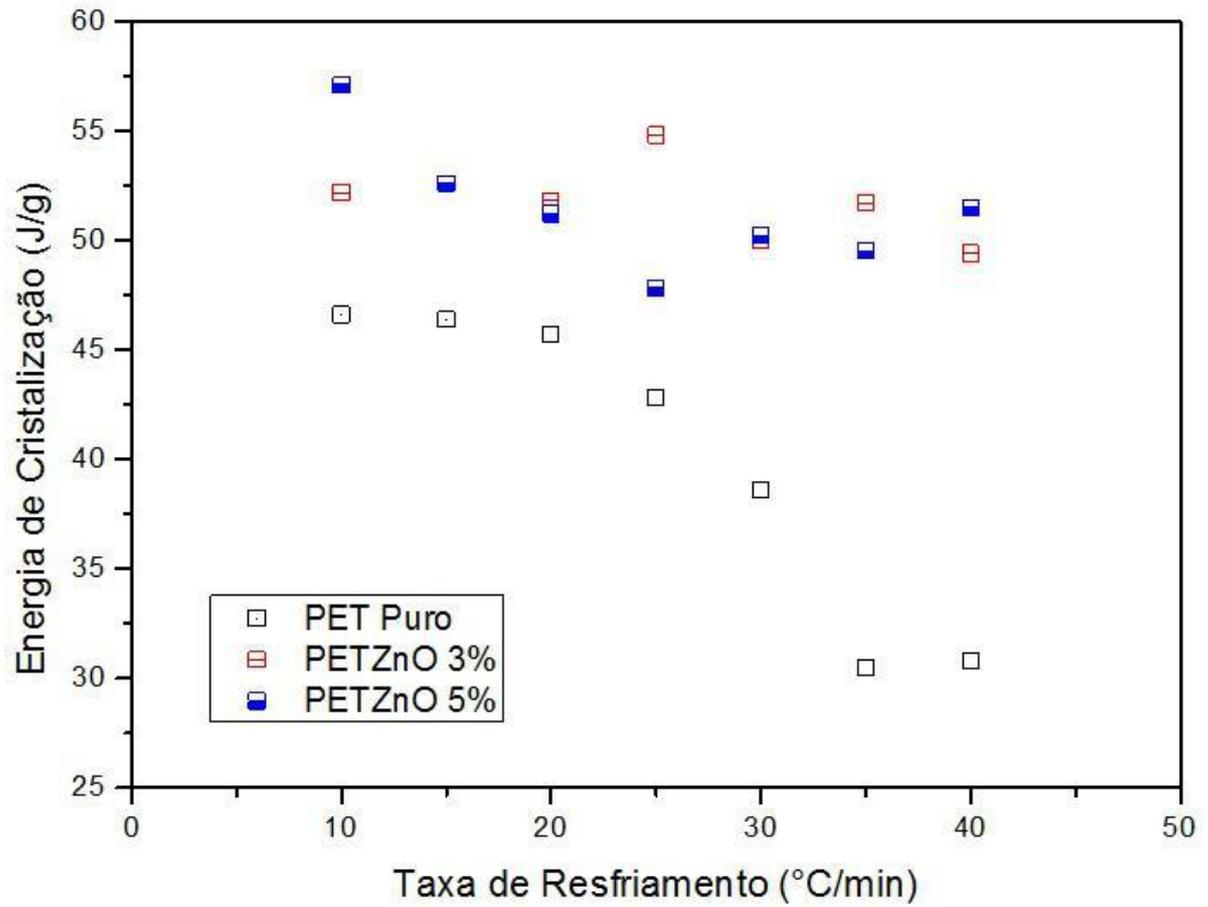
Figura 50 – Cristalinidade do PET puro e seus nanocompósitos em relação à taxa de resfriamento.



O mesmo comportamento pode ser observado em relação à energia de cristalização (em J/g), conforme Figura 51.

A Figura 51 apresenta a cristalinidade do PET e dos nanocompósitos PET/ZnO. A cristalinidade das amostras de PET nas taxas de resfriamento de 10, 15 e 20 °C/min não é alterada, já em taxas superiores promove uma diminuição da cristalinidade, sendo a taxa de 35 e 40 °C/min a que mais comprometeu a cristalinidade do PET. Esse fato também pode ser observado por SHEN *et al* para o poliéter sulfona (PES).

Figura 51 – Energia de cristalização do PET puro e seus nanocompósitos em relação à taxa de resfriamento.



A presença do ZnOnano estabilizou o PET, mantendo sua cristalinidade praticamente constante.

4.2.2 Modelagem Macrocínética da Cristalização do PET e seus nanocompósitos: Modelos Pseudo-Avrami e Ozawa

O modelo Pseudo-Avrami correlaciona a cristalinidade relativa x medida à uma taxa de resfriamento constante no tempo, de acordo com a Equação 2.8. Os parâmetros K' e n' são obtidos pela regressão linear, a partir da Equação 2.9.

O gráfico de Avrami correspondente ao PET puro pode ser observado na Figura 52. É possível identificar três zonas (regimes) de cristalização, onde a primeira é aproximadamente linear para valores pequenos da fração cristalizada (valores menores que 0,9 %) associada ao regime de cristalização de polímeros com os processos de nucleação. A segunda região, também linear, porém, com maior extensão em frações cristalizadas (de 0,9% e 87%), correspondente ao crescimento primário do cristalino, fator de maior interesse nesse trabalho, por ser a maior extensão; e por fim, uma região final não linear para valores da fração cristalizada maiores que 87% associada à processos de cristalização secundária. Esse comportamento com três zonas no gráfico de Pseudo-Avrami também foi verificado por Kim e colaboradores (KIM; KIM, 2012).

Os nanocompósitos apresentaram comportamento semelhante ao PET, com três zonas de cristalização, porém, com pequena distinção de valores e para a forma da curva em relação ao teor de ZnO nano. Analisando a Figura 53, é possível perceber o mesmo comportamento para o PET puro e o PET/ZnO nano (3%), quando em um resfriamento a 10 °C/min, em detrimento ao PET/ZnO nano (5%). Já a Figura 54 apresenta o comportamento desses materiais à uma taxa de resfriamento de 40 °C/min. Percebe-se que, neste caso, os nanocompósitos se apresentam com mesmo comportamento e valores semelhantes, diferente do PET puro.

As Figuras 55 e 56 apresentam o gráfico de Pseudo-Avrami para os nanocompósitos com 3 e 5% de ZnO, submetidos a taxas de resfriamento entre 10 e 40 °C/min.

O logaritmo do parâmetro K' e o expoente n' foram avaliados por regressão linear do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$, em um intervalo de 0,6% a 87%. A Tabela 7 mostra os valores numéricos de K' , n' e o desvio quadrático médio R^2 da reta em relação aos dados experimentais. Pode-se observar que a constante de velocidade $K'(t)$ para todas as composições estudadas aumenta com o aumento da taxa de res-

friamento, sendo o nanocompósito com 3% o maior valor apresentado dentre as amostras avaliadas.

Tabela 7 – Parâmetros de Avrami para a cristalização não isotérmica do PET e dos seus nanocompósitos.

Taxa (°C/min)	PET			PET/ZnOnano (3%)			PET/ZnOnano (5%)		
	n'	$K'(t)$	R^2	n'	$K'(t)$	R^2	n'	$K'(t)$	R^2
10	2,60	0,095	0,98	4,66	0,0498	0,99	3,47	0,0185	0,99
15	2,32	0,219	0,99	4,60	0,415	0,99	4,62	0,292	0,99
20	2,09	0,411	0,99	4,24	1,522	0,99	4,65	1,073	0,99
25	2,03	0,387	0,99	4,57	3,706	0,99	4,03	1,716	0,99
30	1,88	0,748	0,99	4,49	7,691	0,99	4,13	5,420	0,99
35	1,87	1,128	0,99	4,51	15,800	0,99	2,72	4,015	0,99
40	1,87	1,323	0,98	3,84	16,610	0,99	3,74	13,197	0,99

Figura 52 – Gráfico Pseudo-Avrami para o PET Puro no intervalo de 0,1 a 99,9%. As retas representam três regiões de cristalização.

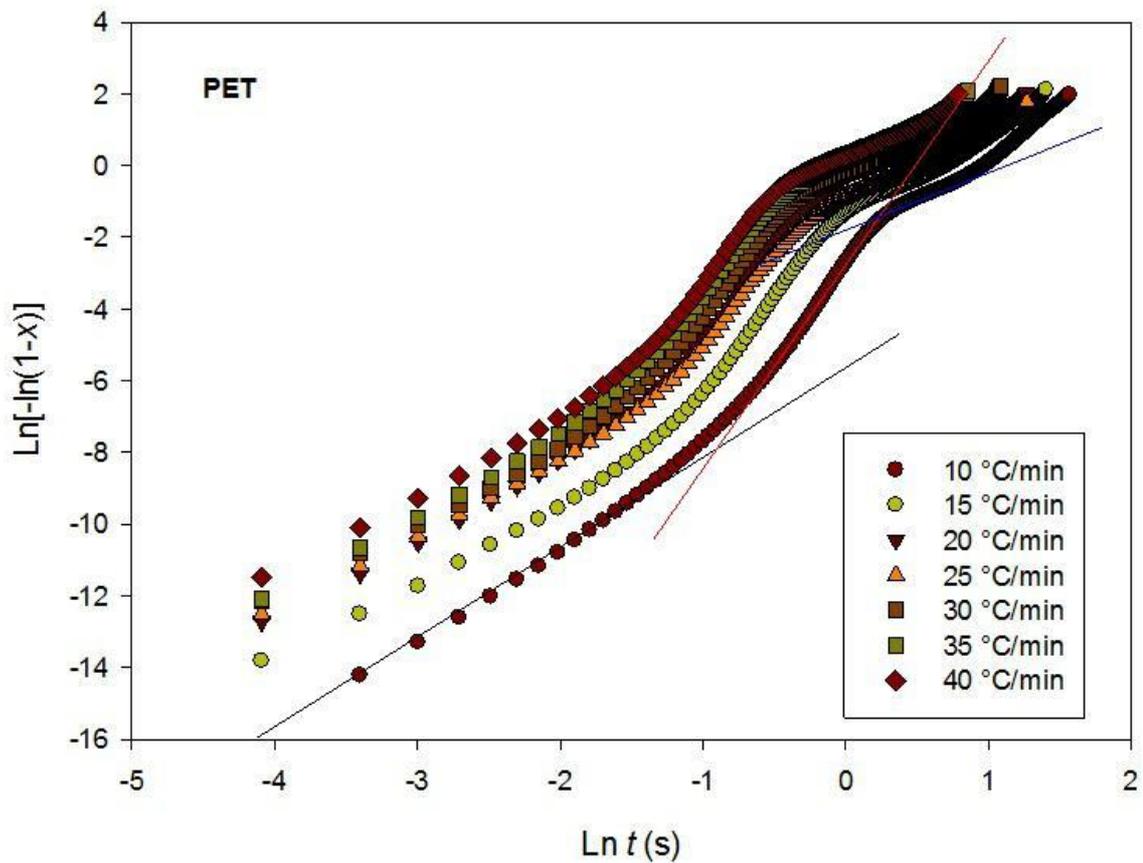


Figura 53 – Regressão linear do gráfico Pseudo-Avrami do PET puro no intervalo de 0,9 a 87 % de cristalização.

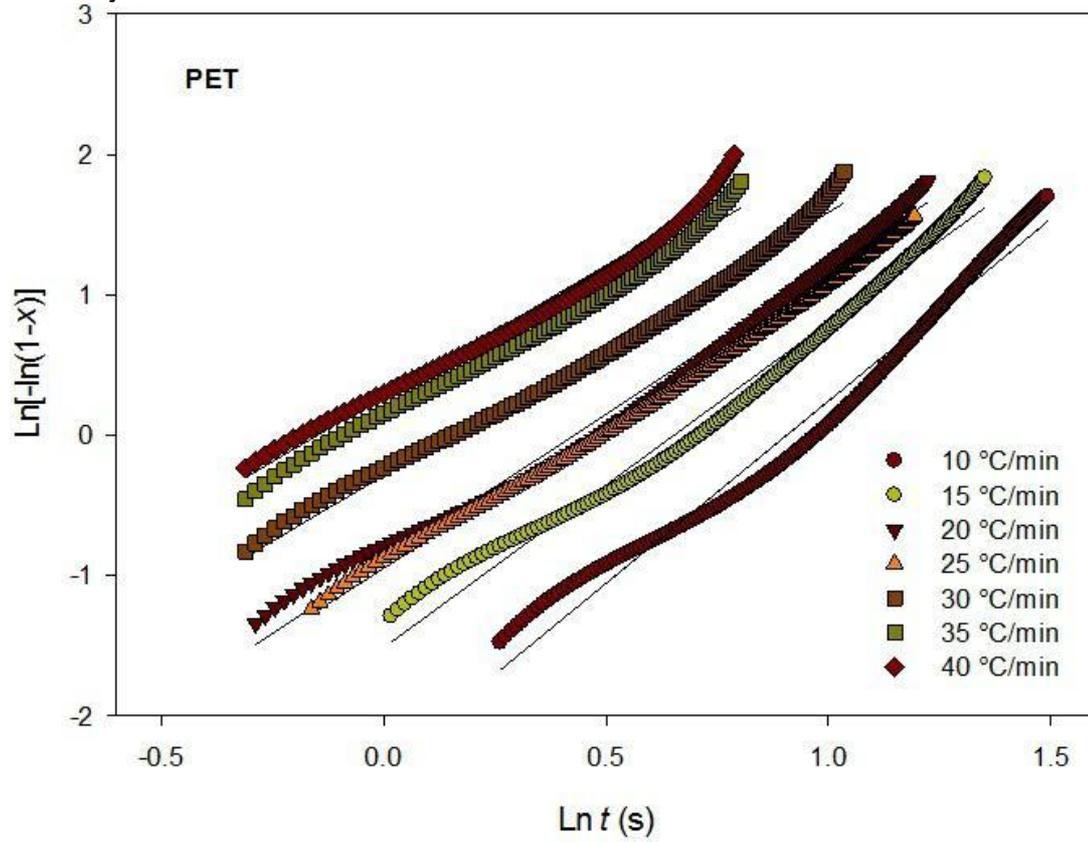


Figura 54 – Gráfico Pseudo-Avrami para o PET/ZnOnano (3%) no intervalo de 0,9 a 87%.

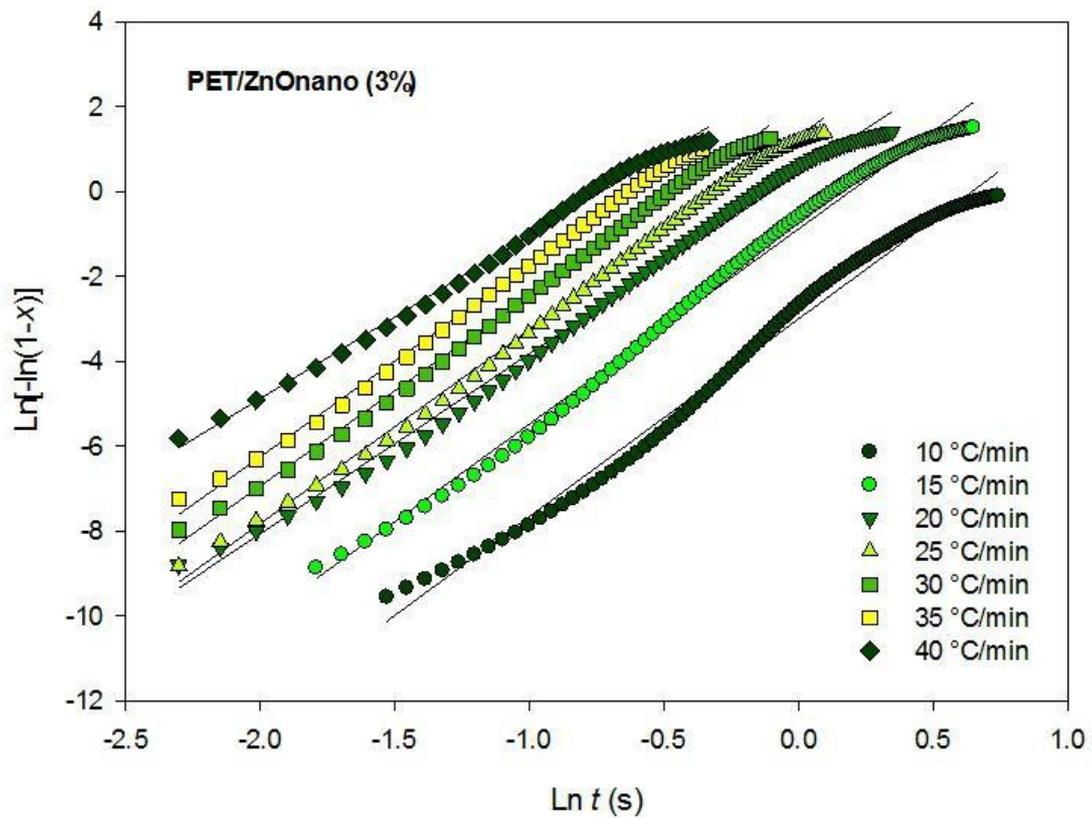
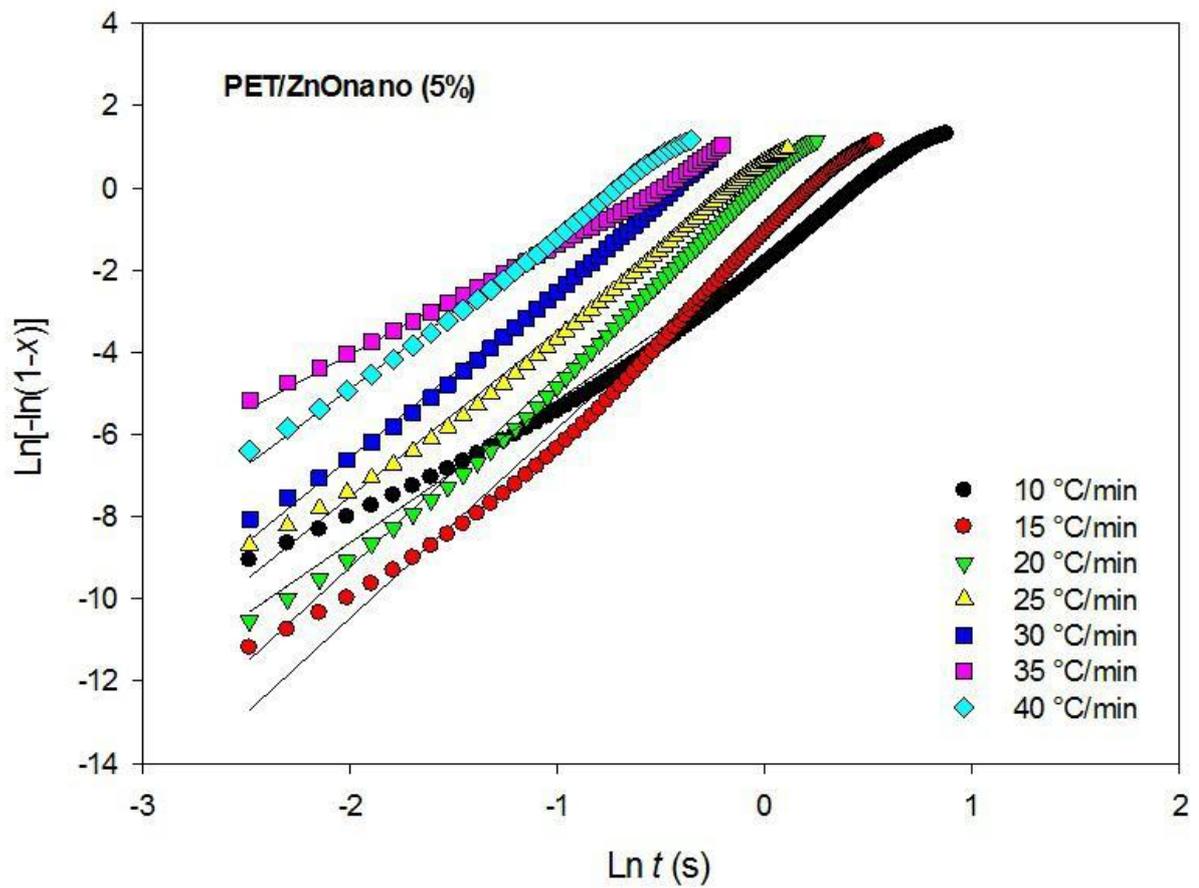


Figura 55 – Gráfico Pseudo-Avrami para o PET/ZnOnano (5%) no intervalo de 0,9 a 87%.



Tal como efetuado no gráfico Pseudo-Avrami, foi analisado o desenvolvimento da cristalinidade com a temperatura, $x(t)$, a partir dos dos gráficos apresentados nas Figuras 44, 46 e 48. Utilizando a linearização da equação de Ozawa (Equação 2.11), foi possível obter as retas para a amostra de PET puro, conforme Figura 56, para as temperaturas de 190, 195 e 200 °C, para efeito de comparação com os resultados de Sajkiewicz e colaboradores (SAJKIEWICZ; CARPANETO; WASIAK, 2001) . Essa figura revela a existência de duas zonas no gráfico, onde, em cada zona, os dados experimentais podem, aparentemente, serem correlacionados pelo modelo de Ozawa. Porém, os parâmetros de Ozawa, relacionados com o coeficiente linear e a inclinação das retas que correlacionam os dados, são diferentes em cada zona. Já os nanocompósitos não apresentaram correlação linear tal como o PET puro. As Figuras 57 e 58, mostram o comportamento apresentado, diferenciando da equação linearizada de Ozawa, para os compósitos PET/ZnOnano contendo 3 e 5%.

Figura 56 – Gráfico de Ozawa para o PET Puro nas temperaturas 190, 195 e 200°C.

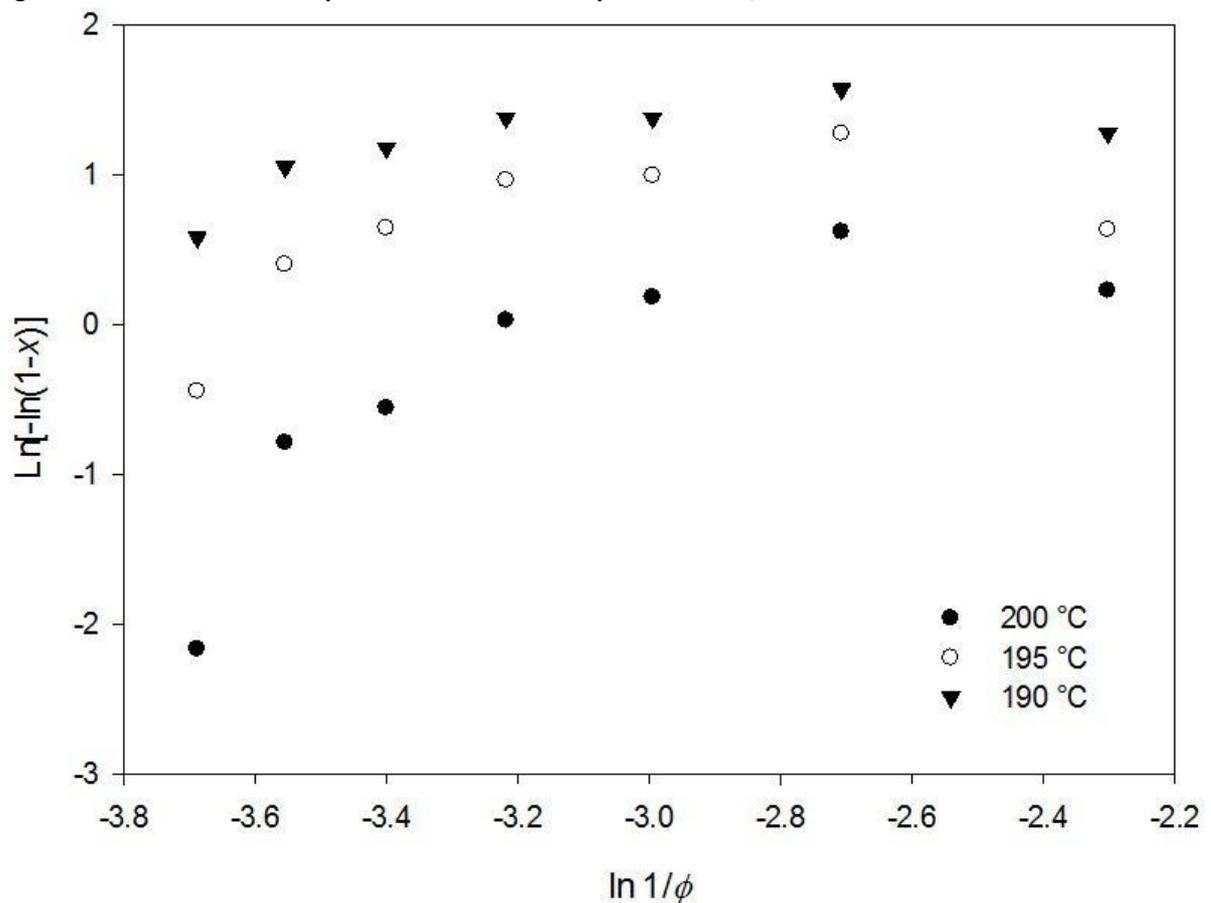


Figura 57 – Gráfico de Ozawa para o PET/ZnOnano (3%) nas temperaturas 190, 195 e 200°C.

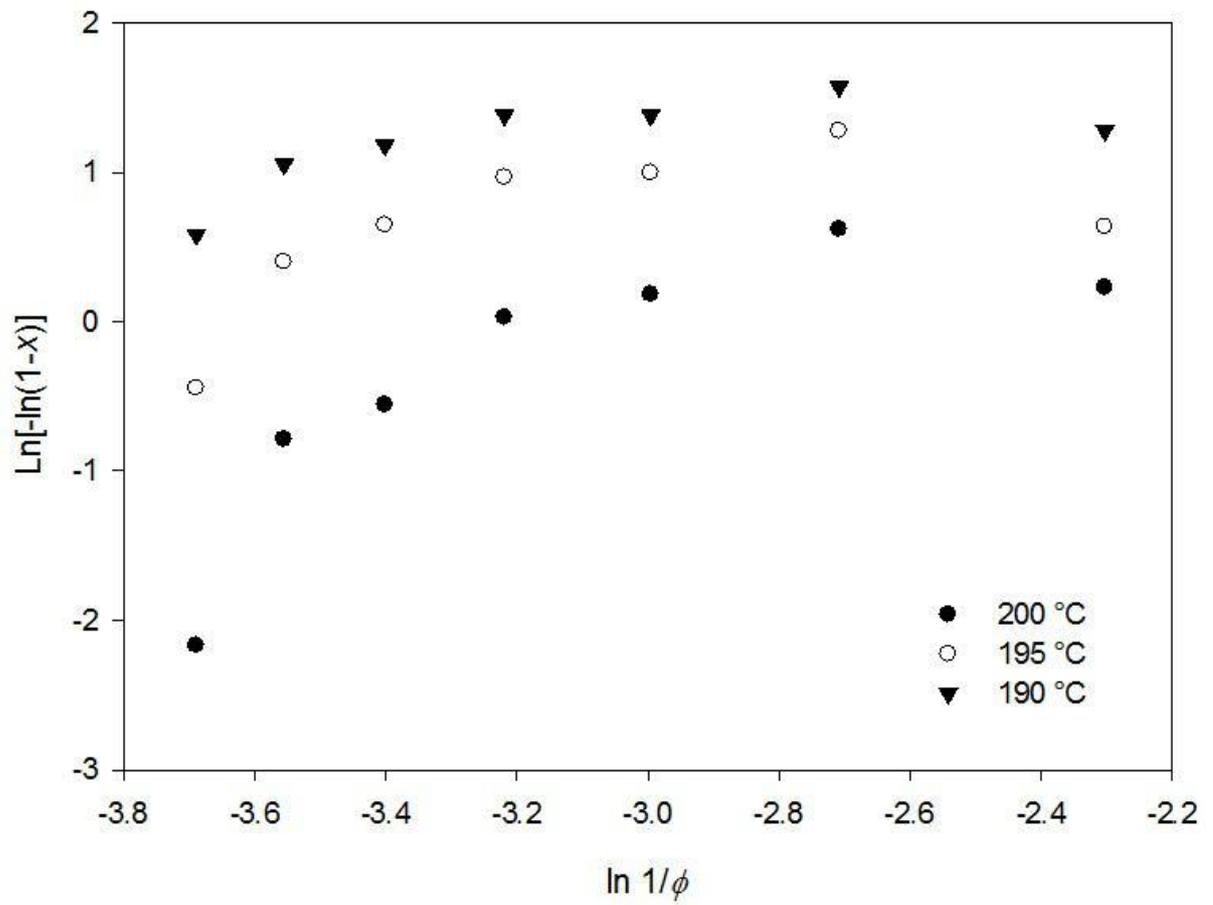
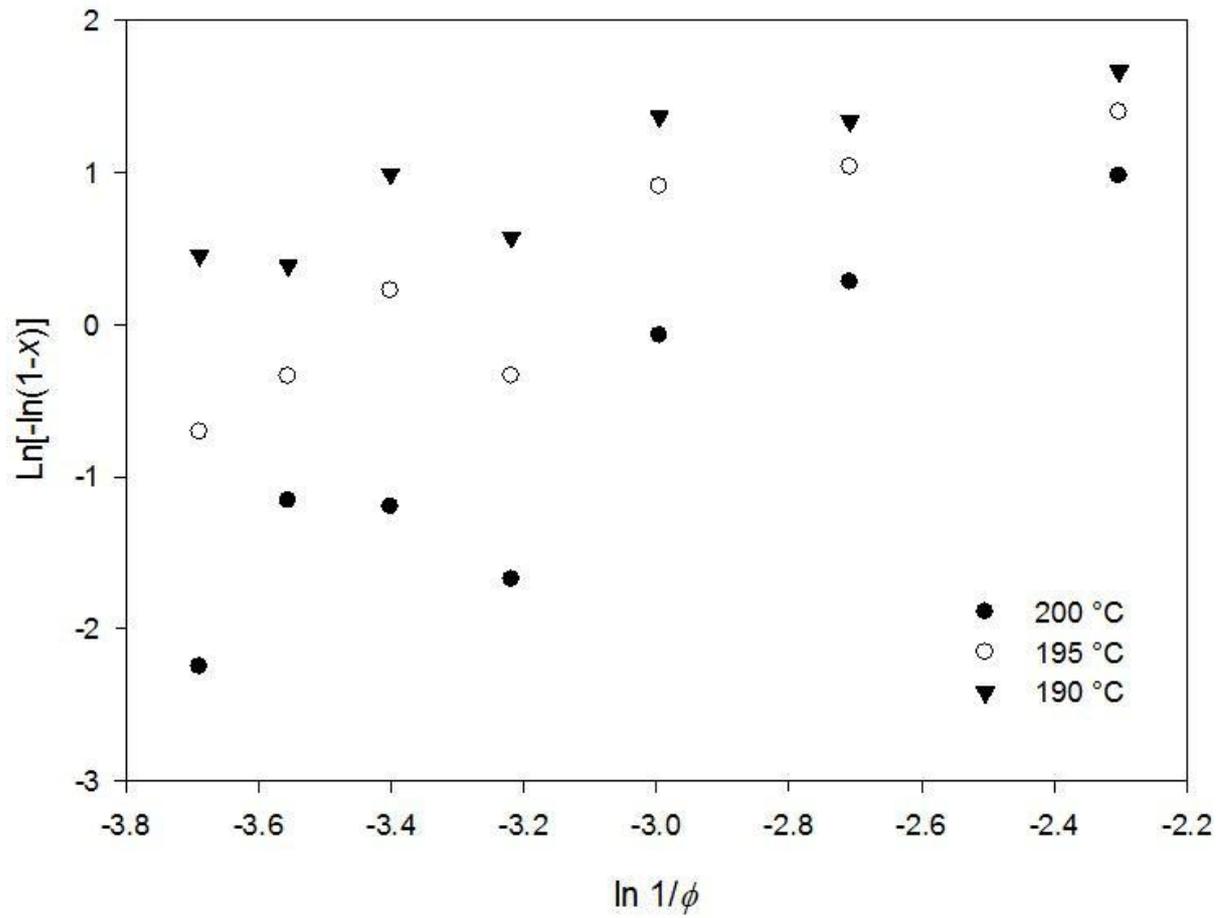
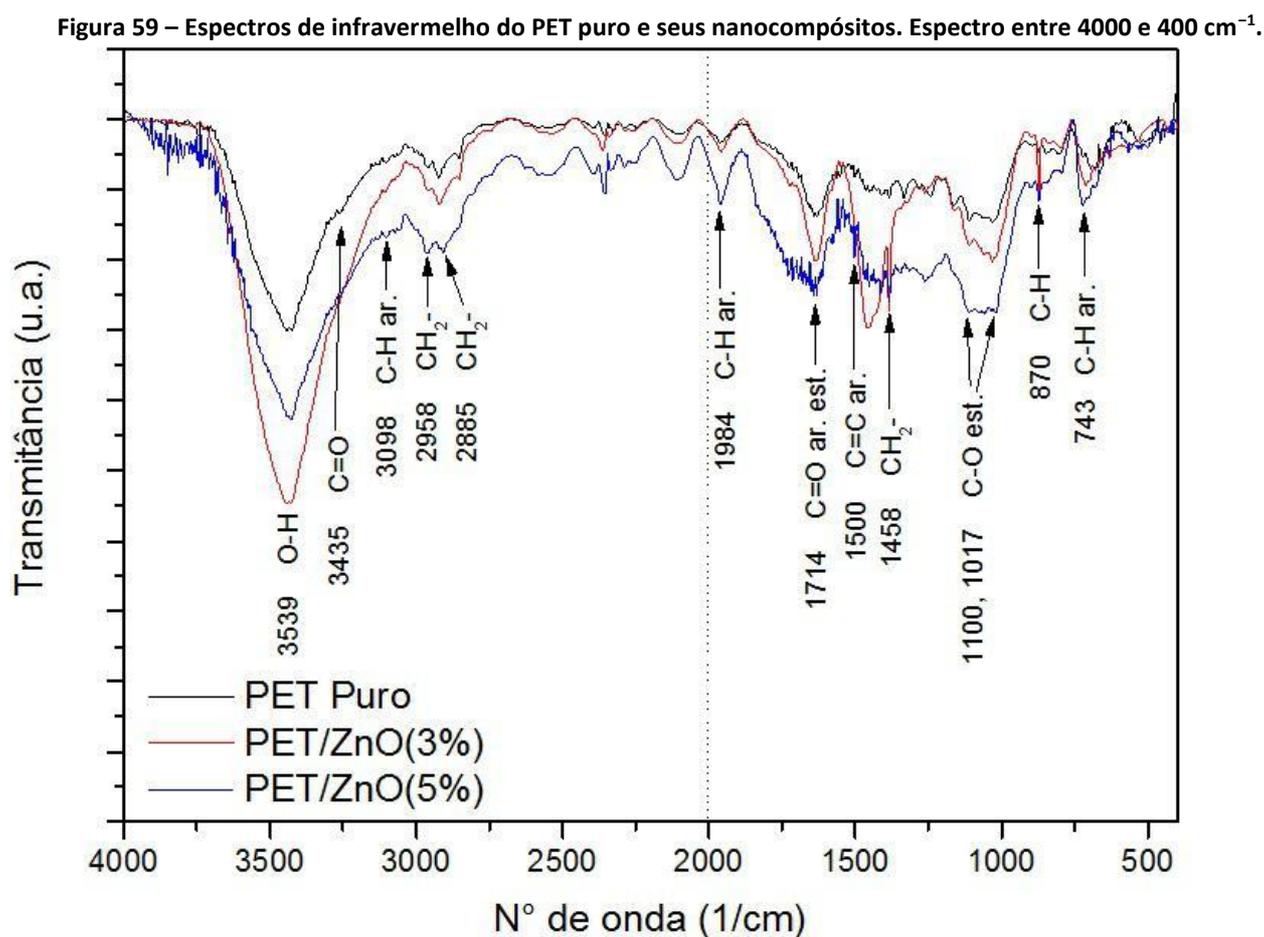


Figura 58 – Gráfico de Ozawa para o PET/ZnOnano (5%) nas temperaturas 190, 195 e 200°C.



4.2.3 Caracterização por Infravermelho Médio e PCA

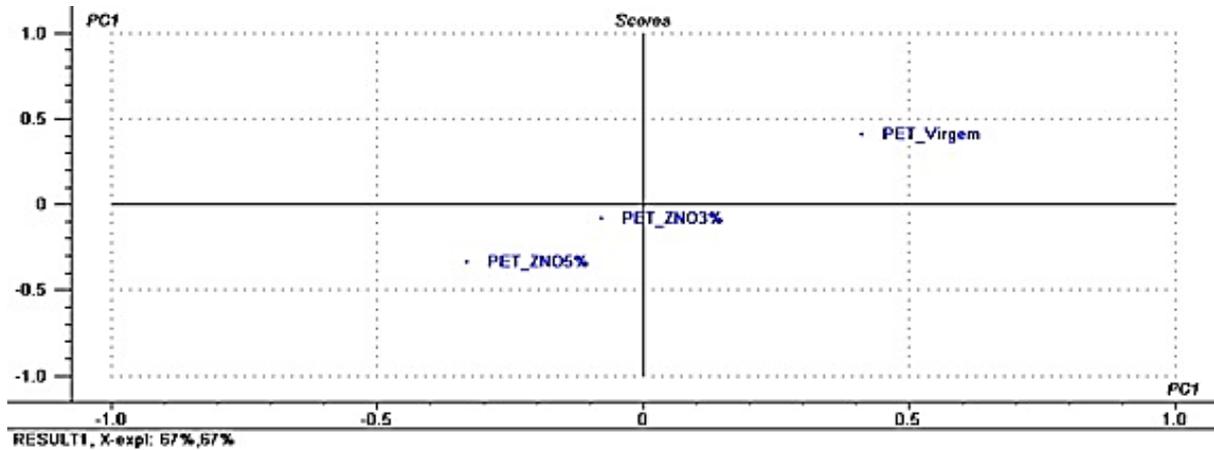
A Figura 59 mostra o espectro de infravermelho do PET e seus nanocompósitos. As bandas de absorção no espectro foram comparadas às encontradas por Chen e Mendivil (CHEN, 2012). A banda em 3539 cm^{-1} , do grupo O-H, é proveniente da água (umidade) presente nas amostras. Essa banda sobrepõe à 3435 cm^{-1} , da carbonila (C=O). A Figura ainda apresenta as seguintes bandas: C-H do anel aromático, ligações tipo -CH₂-, em 2958 cm^{-1} , 2885 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , bandas de CH, de flexão fora do plano do anel aromático, em 1984 cm^{-1} , um pico em 1710 cm^{-1} correspondente ao alongamento da carbonila C = O, picos em 1100 e 1017 cm^{-1} devido à ligação assimétrica C-O do grupo éster, 870 cm^{-1} do estiramento C-H para fora do plano, e 743 cm^{-1} do estiramento simétrico C-H do grupo aromático.



Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico de escores da PC1 x PC2 (Figura 60) evidenciou a formação agrupamentos distintos em função da estrutura química das amostras.

Figura 60 - Gráfico de escores da PC1 x PC2 referente às amostras de PET puro e seus nanocompósitos.



A amostra de PET virgem apresenta-se no quadrante positivo para PC1 e PC2, e seus nanocompósitos contendo 3 e 5% em massa de ZnO apresentam-se no quadrante negativo para PC1 e PC2. Esse fato mostra que o ZnOnano interagiu com os grupos funcionais do PET, sendo este o composto com maior predominância no compósito. A porcentagem de variância explicada pela PC1 (eixo horizontal) e PC2 (eixo vertical) foi de 67% para cada.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões referentes ao trabalho podem ser citadas a seguir:

i) Compósitos de PHB/ZnO nano:

Foi possível obter filmes homogêneos com boa dispersão da nanocarga no polímero. No que diz respeito ao comportamento térmico do polímero com a adição da nanocarga, verificou-se que a nanoestrutura não funcionou como barreira na estabilidade térmica do polímero, ocorrendo uma diminuição de 3% na temperatura inicial de degradação, valor baixo para ser considerado uma degradação significativa. A nanoestrutura funcionou como agente nucleante, pois sua adição resultou na cristalização do PHB durante o resfriamento. Também se percebe uma diminuição na faixa da temperatura onde ocorreu a cristalização. Além disso, o aumento do percentual da nanoestrutura foi proporcional a cristalinidade do polímero.

As análises por componentes principais realizadas a partir dos espectros de infravermelho das amostras dos filmes de PHB puro e PHB/ZnO nano (1, 3 e 5%) indicaram a formação de dois agrupamentos distintos, em função da estrutura química dos polímeros. Este fato pode estar associado a alterações na vibração dos grupos funcionais em função das interações secundárias entre ZnO e a estrutura do polímero.

A atividade antimicrobiana foi confirmada para o filme de PHB/ZnO nano (5%) pela presença do halo de inibição do crescimento da bactéria *E. coli* ao redor do filme. Já os filmes de PHB/ZnO nano (1 e 3%) não apresentaram atividade microbiana, provavelmente, pelo baixo percentual de ZnO.

ii) Compósitos de PET/ZnO nano:

Os resultados obtidos em triplicata para o PET, apresentaram-se coerentes com a literatura e o erro experimental, tanto para o PET quanto para o PET/ZnO nano (a 3% e 5%), devido à repetitividade e reprodutividade dos ensaios foi considerado pequeno.

Foi observado aumento na temperatura de cristalização, e na velocidade de cristalização, com o aumento da taxa de resfriamento de 10 para 40 °C/min.

Com a adição da nanocarga, verifica-se uma melhora na cristalinidade do nanocompósito, à medida que se aumenta o percentual de 3 para 5% de ZnOnano.

O modelo Pseudo-Avrami foi aplicado às curvas de cristalização relativa e foram obtidos os parâmetros de Avrami, os quais indicaram um aumento no parâmetro da velocidade de cristalização ($K'(t)$), principalmente para PET/ZnOnano(3%). Já o modelo de Ozawa, para o PET puro, apresentou boa correlação linear, sendo um bom ajuste para o modelo. Entretanto, para os compósitos PET/ZnOnano (3 e 5%), esse modelo não foi ideal.

O modelo de Ozawa também foi aplicado e, para o PET puro, foi obtida concordância com a literatura, porém, não foi possível aplicar o modelo para os nanocompósitos.

O gráfico de PCA evidenciou apenas um agrupamento em função da estrutura química das amostras, evidenciando que ZnOnano não interagiu com os grupos funcionais do PET. Acredita-se que o baixo percentual de ZnOnano no PET tenha sido a causa da não interação com grupos funcionais.

6 PERSPECTIVAS

As perspectivas do trabalho podem ser divididas em função dos compósitos em estudo.

Para o compósito PHB/ZnOnano temos como perspectiva:

- Avaliar a resistência mecânica dos filmes de PHB/ZnOnano
- Realizar ensaios antimicrobianos com bactérias gram positiva
- Desenvolver metodologias quantitativas para avaliar a atividade antimicrobiana, como a técnica pour-plate, ou Número Mais Provável (NMP)
- Realizar a cinética de cristalização do filme PHB/ZnOnano
- Caracterizar o filme por espectroscopia Raman
- Desenvolver filmes com maior percentual de ZnOnano

Para o compósito PET/ZnOnano temos como perspectiva:

- Realizar ensaios antimicrobianos com bactérias gram positiva e negativa
- Ajustar os parâmetros de processo para obtenção de filmes PET/ZnOnano e realizar ensaios de caracterização: ensaio mecânico, microscopia eletrônica de varredura
- Desenvolver filmes de PET/ZnOnano, e analisa-los com maior percentual de ZnOnano
- Caracterizar o filme por espectroscopia Raman

Referências

- ABE, H.; DOI, Y. Bacterial Polyesters. [S.l.]: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001. Pg. 448-453. Citado na página 21.
- ADAMS, L. K.; LYON, D. Y.; ALVAREZ, P. J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Research*, v. 40, n. 19, p. 3527 – 3532, 2006. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135406004647>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- AGRAWAL, H.; SARASWAT, V. K.; AWASTHI, K. Advanced Electrochemistry. In: . [s.n.], 2013. v. 1, n. 2, cap. ZnO Doping in PET Matrix Enhances Conductivity of PET-ZnO— Nanocomposites, p. 118 – 123. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1166/adel.2013.1028>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- BATES, C. H.; WHITE, W. B.; ROY, A. R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science*, n. 137, 1962. Citado na página 18.
- BELGACEM, M.; PAPETIERS, P.; GANDINI, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. [S.l.]: Elsevier, 2008. ISBN 978-0-08-045316-3. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- BRAYNER, R. et al. Toxicological Impact Studies Based on Escherichia coli Bacteria in Ultrafine ZnO Nanoparticles Colloidal Medium. *Nano Letters*, v. 6, n. 4, p. 866 – 870, 2006. PMID: 16608300. Citado na página 19.
- BRITO, A. C. et al. Efeito da adição de PHB na cristalização a frio do PET. *Polímeros*, scielo, v. 22, p. 111 – 116, 00 2012. Citado 3 vezes nas páginas 23, 27 e 28.
- BUZAROVSKA, A. Crystallization of polymers (2nd edition) Volume 2: Kinetics and mechanisms. Edited by Leo Mandelkern. Cambridge University Press, Cambridge, 2004. ISBN 0 521 81682 3. pp 478. *Polymer International*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 54, n. 10, p. 1466 – 1467, 2005. ISSN 1097-0126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pi.1883>>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução*. [S.l.]: LTC, 2010. Citado na página 24.
- CHAE, D. W.; KIM, B. C. Effects of zinc oxide nanoparticles on the physical properties of polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 99, n. 4, p. 1854 – 1858, 2006. ISSN 1097-4628. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.22533>>. Citado na página 15.

Referências

- CHEN, Z. The Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) Studied by Thermal Analysis and FTIR Spectroscopy. Tese (Doutorado) — University of Birmingham, Birmingham, UK, December 2012. Disponível em: <<http://etheses.bham.ac.uk/4251/1/Chen13PhD.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 88.
- COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda de poli(beta-Hidroxibutirato-co-Valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos. *Polímeros*, scielo, v. 18, p. 270 – 276, 09 2008. Citado na página 19.
- COUTINHO, B. C. et al. A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável). *Holos*, v. 3, p. 76 – 81, 2007. ISSN 1807-1600. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 21.
- D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Relationship between thermal properties, morphology, and crystallinity of nanocomposites based on polyhydroxybutyrate. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 123, n. 1, p. 200 – 208, 2012. ISSN 1097-4628. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.34457>>. Citado na página 62.
- DENG, J. et al. Magnetic and conducting Fe₃O₄–cross-linked polyaniline nanoparticles with core–shell structure. *Polymer*, v. 43, n. 8, p. 2179 – 2184, 2002. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102000460>>. Citado na página 24.
- DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Poly(3-hydroxybutyrate)/ZnO Bionanocomposites with Improved Mechanical, Barrier and Antibacterial Properties. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 15, n. 6, p. 10950 – 10973, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 68.
- EL-HADI; MOHAMED, A. Effect of processing conditions on the development of morphological features of banded or nonbanded spherulites of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and polylactic acid (PLLA) blends. *Polymer Engineering and Science*, v. 51, p. 2192 – 2202, 2011. ISSN 00323888. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 52.
- FATIMA, T. et al. Structural and Dielectric Properties of PPy/ZnO Composites. *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, v. 2, n. 2, p. 204 – 213, 2015. ISSN 2348 – 7968. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 24.
- FERNANDES, M. F. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). *Química Nova*, v. 31, p. 2205 – 2213, 2008. ISSN 0100-4042. Citado na página 15.

Referências

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, scielo, v. 29, p. 811 – 816, 07 2006. Citado na página 16.

FRANKLIN, N. M. et al. Comparative Toxicity of Nanoparticulate ZnO, Bulk ZnO, and ZnCl₂ to a Freshwater Microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The Importance of Particle Solubility. *Environmental Science Technology*, American Chemical Society, v. 41, n. 24, p. 8484 – 8490, Dec 2007. ISSN 0013-936X. Doi: 10.1021/es071445r. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/es071445r>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

GOPIKRISHNAN, R. et al. Synthesis, characterization and biocompatibility studies of zinc oxide (ZnO) nanorods for biomedical application. *Springer-Verlag*, v. 2, n. 1, p. 31 – 36, 2010. ISSN 2311-6706. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03353614>>. Citado na página 15.

GUO, L. et al. Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc Oxide Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 12, n. 8, p. 2268 – 2274, Aug 2000. ISSN 0897-4756. Doi: 10.1021/cm9907817. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm9907817>>. Citado na página 15.

GURUNATHAN, K.; AMALNERKAR, D. P.; TRIVEDI, D. C. Synthesis and characterization of conducting polymer composite (PAn/TiO₂) for cathode material in rechargeable battery. *Materials Letters*, v. 57, n. 9, p. 1642 – 1648, Feb 2003. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X02010455>>. Citado na página 24.

HAJIPOUR, M. J. et al. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, v. 30, n. 10, p. 499 – 511, Oct 2012. ISSN 0167-7799. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779912000959>>. Citado na página 46.

HÄRDLE, W. K.; SIMAR, L. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007. Citado na página 48.

HEREK, L. C. S. et al. Impregnation of pet films and PHB granules with curcumin in supercritical CO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, scielo, v. 23, p. 227 – 234, 2006. ISSN 0104-6632. Citado na página 40.

Referências

- HUANG, J. et al. Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 146, n. 1, p. 206 – 212, Apr 2010. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510001723>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- HUMPHREYS, C. J. The significance of Bragg's law in electron diffraction and microscopy, and Bragg's second law. *Acta Crystallographica Section A*, v. 69, n. 1, p. 45 – 50, Jan 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0108767312047587>>. Citado na página 42.
- INDOLIA, A.; GAUR, M. S. Investigation of structural and thermal characteristics of PVDF/ZnO nanocomposites. *Springer Netherlands*, v. 113, n. 2, p. 821 – 830, 2013. ISSN 1388-6150. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-012-2834-0>>. Citado na página 15.
- INDUSTRIAL, P. B I O C Y C L E. 2015. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/site.htm>>. Citado na página 21.
- Jl, P. et al. Influence of surface modification of zinc oxide nanoparticles on thermal behavior and hydrophilic property of PET–PEG composites. *Polymer Composites*, p. n/a – n/a, 2015. ISSN 1548-0569. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pc.23357>>. Citado na página 26.
- JIA, W. et al. Polyaniline - DBSA/organophilic clay nanocomposites: synthesis and characterization. *Synthetic Metals*, v. 128, n. 1, p. 115 – 120, Apr 2002. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677901006725>>. Citado na página 24.
- JOSEPH, E.; WILKES, G. L.; BAIRD, D. G. Effect of thermal history on the morphology of thermotropic liquid crystalline copolyesters based on PET and PHB. *Polymer*, v. 26, n. 5, p. 689 – 703, 1985. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386185901077>>. Citado na página 40.
- JR., Sebastião. V. C. *TECNICAS DE CARACTERIZACAO DE POLIMEROS*. 1ª. ed. [S.l.]: ARTLIBER, 2004. ISBN 8588098199. Citado 5 vezes nas páginas 36, 38, 39, 40 e 41.
- JUNG, Y. M.; SATO, H.; NODA, I. Characterization of the Thermal Behavior of Poly(hydroxybutylate) by Principal Component Analysis-based Two-Dimensional Correlation Spectroscopy. *ANALYTICAL SCIENCES*, Japan, v. 23, p. 881 – 889, JULY 2007. Citado na página 50.

Referências

K., B. et al. Constitutive expression of the beta-ketothiolase gene in transgenic plants. A major obstacle for obtaining polyhydroxybutyrate-producing plants. *Plant Physiol.*, v. 128, n. 4, p. 1282 – 1290, Apr 2002. Citado na página 16.

KAITH, B. S. et al. Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications. In: . Springer Berlin Heidelberg, 2011. cap. Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications, p. 425 – 451. ISBN 978-3-642-17369-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_16>. Citado na página 20.

KIM, J. Y.; KIM, S. H. High Performance PET/Carbon Nanotube Nanocomposites: Pre-paration, Characterization, Properties and Applications, Nanocomposites - New Trends and Developments. InTech, 2012. Cap. 5. ISBN 978-953-51-0762-0. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/nanocomposites-new-trends-and-developments/high-performance-pet-carbon-nanotube-nanocomposites-preparation-characterization-properties>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 84.

KREVELEN, D. V.; NIJENHUIS, K. T. Chapter 1 - Polymer Properties. In: Properties of Polymers (Fourth Edition). Fourth edition. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 3 – 5. ISBN 978-0-08-054819-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080548197000017>>. Citado na página 26.

KREVELEN, D. V.; NIJENHUIS, K. T. Chapter 19 - Crystallisation and Recrystallisation. In: Properties of Polymers (Fourth Edition). Fourth edition. Amsterdam: Elsevier, 2009. p. 703 – 746. ISBN 978-0-08-054819-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080548197000194>>. Citado 3 vezes nas páginas 26, 27 e 55.

LEE, S. Y. et al. Removal of Endotoxin during Purification of Poly(3-Hydroxybutyrate) from Gram-Negative Bacteria. *Appl Environ Microbiol*, American Society for Microbiology, v. 65, n. 6, p. 2762 – 2764, Jun 1999. ISSN 0099-2240. 10347075[pmid]. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC91410/>>. Citado na página 21.

LI, Q. et al. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, v. 42, n. 18, p. 4591 – 4602, Nov 2008. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408003333>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

LIAU, C. P. et al. Preparation and Characterization of Polyhydroxybutyrate/Polycaprolactone Nanocomposites. *The Scientific World Journal*, Article ID 572726, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/572726>>. Citado na página 44.

Referências

- LIM, S. T. et al. Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 14, n. 4, p. 1839 – 1844, Apr 2002. ISSN 0897-4756. Doi: 10.1021/cm010377j. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm010377j>>. Citado na página 15.
- LORENZO, M. D.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, v. 24, n. 6, p. 917 – 950, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 33, 54 e 55.
- LV, Y. et al. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles with high intensity visible photoemission and investigation of its mechanism. *Nanotechnology*, v. 24, n. 17, 2013. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=17/a=175702>>. Citado na página 46.
- MIRHOSSEINI, M.; FIROUZABADI, F. B. Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens. *International Journal of Dairy Technology*, v. 66, n. 2, p. 291 – 295, 2013. ISSN 1471-0307. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/1471-0307.12015>>. Citado na página 57.
- MISHRA, S. K.; SRIVASTAVA, R. K.; PRAKASH, S. G. ZnO nanoparticles: Structural, optical and photoconductivity characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 539 IS -, p. 1 – 6, Oct 2012. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812009930>>. Citado na página 18.
- MOSTAFAEI, A.; ZOLRIASATEIN, A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 22, n. 4, p. 273 – 280, Aug 2012. ISSN 1002-0071. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007112000792>>. Citado na página 24.
- N., J. et al. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol Lett.*, v. 279, n. 1, p. 71 – 76, Feb 2008. Epub 2007 Dec 11. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18081843>>. Citado na página 19.
- NEL, A. et al. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*, v. 311, n. 5761, p. 622 – 627, Feb 2006. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/311/5761/622.abstract>>. Citado na página 15.

Referências

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. São Paulo: Unicamp, 2011. Citado na página 51.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, v. 12, n. 3, p. 150 – 158, 1971. Citado na página 35.

ÖZGÜR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/98/4/10.1063/1.1992666>>. Citado na página 17.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, scielo, v. 14, p. 198 – 219, 2003. ISSN 0103-5053. Citado na página 36.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination. *PHYSICAL REVIEW*, Pennsylvania, USA, v. 56, n. 15, p. 978 – 982, November 1939. Citado na página 45.

PEREIRA, S. M. F.; RODRIGUEZ, R. S.; GOMES, J. G. C. Biosynthesis and characterization of biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate) from renewable sources. *Mat A@ria (Rio de Janeiro)*, scielo, v. 13, p. 1 – 11, 2008. ISSN 1517-7076. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 66.

PINGPING, Z.; DEZHU, M. Study on the double cold crystallization peaks of poly(ethylene terephthalate) 3. The influence of the addition of calcium carbonate (CaCO₃). *European Polymer Journal*, v. 36, n. 11, p. 2471 – 2475, 2000. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305700000422>>. Citado na página 28.

PRAKALATHAN, K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Reinforcing effect and isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites blended with organically modified montmorillonite. *Polymer Composites*, v. 35, n. 5, p. 999 – 1012, 2014. ISSN 1548-0569. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pc.22746>>. Citado na página 65.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. *Química Nova*, scielo, v. 33, p. 438 – 446, 2010. ISSN 0100-4042. Citado na página 19.

RODRIGUES, R. C. et al. Produção e caracterização de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidrovalerato) por *Ralstonia eutropha* utilizando resíduo da indústria de arroz. *Revista Matéria, Florianópolis*, v. 9, n. 4, p. 378 – 385, 2004. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10622>>. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 66.

Referências

ROMÃO, W.; SPINACE, M. A. S.; PAOLI, M.-A. D. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, v. 19, p. 121 – 132, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 16, 22 e 23.

RUN, M. et al. Melting, crystallization behaviors, and nonisothermal crystallization kinetics of PET/PTT/PBT ternary blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 104, n. 5, p. 3459 – 3468, 2007. ISSN 1097-4628. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.26147>>. Citado na página 23.

S., A.; K., G.; R., C. The effect of zinc on microbial growth. *Turkish J. Med. Sci.*, v. 28, p. 595 – 597, 1998. Citado na página 19.

SAJKIEWICZ, P.; CARPANETO, L.; WASIAK, A. Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, v. 42, n. 12, p. 5365 – 5370, 2001. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100009344>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.

SAKAMOTO, F. C. Obtenção e caracterização de filmes de PHB utilizando a técnica de solution blow spinning. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO", Ilha Solteira – SP, Julho 2013. Citado 2 vezes nas páginas 45 e 61.

SANGUANSAT, P. PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS – MULTIDISCIPLINARY APPLICATIONS. Croatia: InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0129-1. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.

SANTANA, R. C. Material de Apoio à Disciplina de Análise Instrumental Aplicada a Polímeros. 2013. Disponível em: <http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise/_instrumental/aula2p.html>. Citado na página 39.

SAWAI, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods*, v. 54, n. 2, p. 177 – 182, 2003. ISSN 0167-7012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016770120300037X>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.

SAWAI, J. et al. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, v. 86, n. 5, p. 521 – 522, 1998. ISSN 0922-338X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0922338X98801657>>. Citado na página 47.

SCHMITT, P. et al. Polyol-Mediated Synthesis and Properties of Nanoscale Molybdates/Tungstates: Color, Luminescence, Catalysis. *Advanced Functional*

Referências

Materials, WILEY-VCH Verlag, v. 21, n. 16, p. 3037 – 3046, 2011. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201100655>>. Citado na página 18.

SCHULTZ, J. Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers (American Chemical Society Publication). 1^a. ed. [S.l.]: American Chemical Society, 2001. ISBN 978-084123669. Citado na página 29.

SHEN, L. et al. Preparation and characterization of ZnO/polyethersulfone (PES) hybrid membranes. Desalination, v. 293, p. 21 – 29, 2012. ISSN 0011-9164. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412001208>>. Citado 2 vezes nas páginas 18, 24 e 78.

SILVA, L. F. da et al. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. Química Nova, scielo, v. 30, p. 1732 – 1743, 00 2007. Citado na página 21.

SIRELKHATIM, A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. Springer Berlin Heidelberg, v. 7, n. 3, p. 219 – 242, 2015. ISSN 2311-6706. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 24 e 47.

SOUZA, A. M. de; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. Química Nova, scielo, v. 35, p. 223 – 229, 2012. ISSN 0100-4042. Citado na página 49.

T., J. et al. Antimicrobial efficacy of zinc oxide quantum dots against *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Enteritidis*, and *Escherichia coli* O157:H7. J Food Sci., Wyndmoor PA, v. 74, n. 1, p. 46 – 52, 2009. Citado na página 47.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. Química Nova, scielo, v. 29, p. 338 – 350, 2006. ISSN 0100-4042. Citado na página 51.

VERLIDEN, A., R. et al. Bacterial synthesis of biodegradable polyhydroxyalkanoates. J Appl Microbiol., v. 102, n. 6, p. 1437 – 1449, 2007. Citado na página 20.

WANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles assembled in one-dimensional order. Inorganic Chemistry Communications, v. 6, n. 7, p. 877 – 881, Jul 2003. ISSN 1387-7003. Disponível em: <<http://>

Referências

[//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700303001345](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700303001345)>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 44.

WANG, T. M. et al. Density-controlled hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays. *Nanotechnology*, v. 18, n. 3, 2007. ISSN 0957-4484. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=3/a=035605>>. Citado na página 17.

WANG, Z.-G. et al. The nature of secondary crystallization in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, v. 40, n. 16, p. 4615 – 4627, 1999. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386199000671>>. Citado na página 70.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. *Polímeros, scielo*, v. 17, p. 113 – 122, 2007. ISSN 0104-1428. Citado 5 vezes nas páginas 23, 27, 36, 69 e 73.

WELLEN, R. M. R. et al. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. *Polymer Testing*, v. 32, n. 2, p. 215 – 220, Apr 2013. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941812002176>>. Citado na página 41.

YOUSFI, M. et al. Morphology and mechanical properties of PET/PE blends compatibilized by nanoclays: Effect of thermal stability of nanofiller organic modifier. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 128, n. 5, p. 2766 – 2778, 2013. ISSN 1097-4628. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.38450>>. Citado na página 23.

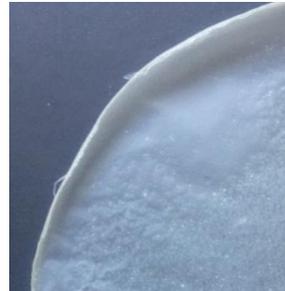
YU, W. et al. Influence of zinc oxide nanoparticles on the crystallization behavior of electrospun poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanofibers. *Polymer*, v. 51, n. 11, p. 2403 – 2409, May 2010. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386110002399>>. Citado na página 25.

ZHAO, S.-L. et al. Electroluminescence of ZnO nanorods/MEH-PPV heterostructure devices. *Organic Electronics*, v. 11, n. 5, p. 789 – 793, 2010. ISSN 1566-1199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119910000315>>. Citado na página 28.

ZIAEE, Z.; SUPAPHOL, P. Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Testing*, v. 25, n. 6, p. 807 – 818, 2006. ISSN 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941806000882>>. Citado na página 29.

Anexos

Anexo 1 – Filmes PHB/ZnO obtidos de acordo com as condições do Planejamento Experimental.

Filme	Imagem	Análise do aspecto visual dos filmes de PHB/ZnOnano
Referência - PHB Puro (60 °C, 180 min, 1000 rpm)		<ul style="list-style-type: none"> Filme de espessura homogênea, porém, com partículas não dissolvidas pelo clorofórmio.
1		<ul style="list-style-type: none"> Filme de espessura não homogênea, contendo partículas não dissolvidas e contendo falhas (má formação);
2		<ul style="list-style-type: none"> Filme não homogêneo, de maior espessura (em relação aos anteriores) e contendo falhas (má formação);
3		<ul style="list-style-type: none"> Filme com boa homogeneidade na espessura e sem a presença visível de partículas não dissolvidas;

4



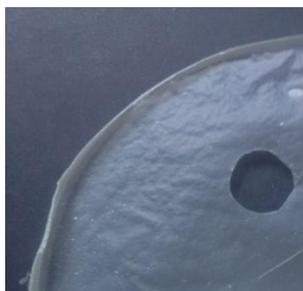
-
- Filme mais espesso e mais opaco que o filme 3, com boa homogeneidade na espessura e sem a presença visível de partículas não dissolvidas;
-

5



- Filme de espessura não homogênea, contendo partículas não dissolvidas e falhas (má formação);

6



-
- Filme com boa homogeneidade na espessura, com a presença visível de partículas não dissolvidas e de menor espessura dentre todos os filmes;
-

7



- Filme com boa homogeneidade na espessura e com a presença visível de partículas não dissolvidas;
-

8



-
- Filme espesso e opaco, tal como o filme 4, não homogêneo na espessura e com a presença visível de partículas não dissolvidas;
-

9



Os filmes 9, 10 e 11 (pontos centrais) apresentaram-se da seguinte forma:

10



- Filmes homogêneos na espessura, com presença de partículas não dissolvidas pelo clorofórmio, e semelhantes na opacidade;

11

