

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ACETATO PROPIONATO  
DE CELULOSE MODIFICADO COM POLIHIDROXIALCANOATOS DE  
CADEIA CURTA**

**DJALMA SOUZA**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO DE 2006**

# **ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE MODIFICADO COM POLIHIDROXIALCANOATOS DE CADEIA CURTA**

**DJALMA SOUZA**

Dissertação apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como parte  
dos requisitos para a obtenção de título de  
Mestre em Engenharia e Ciência dos  
Materiais.

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
MARÇO DE 2006

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

**04/2007**

Souza, Djalma

Estudo da estabilidade térmica de acetato propionato de celulose modificado com polihidroxicanoatos de cadeia curta. / Djalma Souza. – Campos dos Goytacazes, 2006.

xxi, 126f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2006.

Orientador: Rubén Jesús Sánchez Rodríguez.

Área de concentração: Polímeros

Bibliografia: f. 105-110

1. Misturas poliméricas 2. Degradação térmica 3. Cinética de degradação I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.192

# ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ACETATO PROPIONATO DE CELULOSE MODIFICADO COM POLIHIDROXIALCANOATOS DE CADEIA CURTA

**DJALMA SOUZA**

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovado em: 02 de Março de 2006

Comissão Examinadora:

---

PhD. Jacques Rieumont Briones – (Ciências Químicas) – UFMG/IQ

---

Dsc. Raúl Ernesto López Palacio (Engenharia Mecânica) – UENF/CCT–LAMAV

---

Dsc. Teresa Eligio Castillo (Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF/CCT–LAMAV

---

PhD. Rubén J. Sánchez Rodríguez (Ciências Químicas) – UENF/CCT–LAMAV

*Aos meus Pais, por compreenderem  
os momentos ausentes.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre se fazer presente na minha vida, e por permitir alcançar a conclusão deste trabalho.

Este trabalho não poderia se concretizar sem a contribuição e participação de diversas pessoas que me auxiliaram durante sua execução, portanto quero expressar meus agradecimentos a todos que de alguma forma me apoiaram.

Porém em especial gostaria de agradecer a algumas pessoas. Dentre elas ao Prof. Rubén Sánchez pela orientação, e por ter acreditado em mim para realizar este trabalho, bem como por permitir a aquisição de conhecimentos na área de polímeros. À Tereza Eligio pela amizade e ajuda nas análises térmicas. À amiga Helena Leite pela grande ajuda prestada no início deste trabalho e também pela calma com que a prestou. Aos amigos Rosemberg e Liliane que colaboraram na obtenção dos filmes poliméricos, e não só aos dois, mas também ao Rodolfo que sempre se dispunham a trocar idéias.

À Rosimara, Shirlene e Raul pela harmonia e amizade que tornaram o andamento deste trabalho uma distração. À Elaine pela amizade e apoio inestimáveis. Às amigas Selma e Amanda pela amizade, estima e apoio. À Érica pela amizade e também pela correção dos erros de português do texto de revisão para análise da comissão examinadora. À Sarah pela amizade e pela ajuda no esclarecimento às dúvidas iniciais com o gerador de gráficos Origin, utilizado na dissertação. A Josemar e Luciano pelo grande estímulo e apoio no início do trabalho. À Karine pela amizade, Sidnei pela amizade e incentivo.

Aos meus Pais e irmã pelo apoio e compreensão sempre prestados. Ao Prof. Romeu que durante a graduação me incentivou e apoiou a seguir a vida de acadêmica. A Jacques Rieumont por compreender os acontecimentos inesperados.

A CAPES pelo apoio financeiro. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

# SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
RESUMO	xix
ABSTRACT	xxi
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.2 – JUSTIFICATIVAS	3
1.3 – OBJETIVOS	3
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 – DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	4
2.2 – PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO	5
2.2.1 – DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA	6
2.2.2 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS	9
2.2.2.1 – A DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE LIGAÇÕES COVALENTES	10
2.3 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	13
2.3.1 – O USO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS EM ESTUDOS CINÉTICOS	16
2.3.2 – O MODELO DE REAÇÃO	17
2.3.3 – MÉTODOS DE ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA	19
2.3.3.1 – MÉTODO DE FRIEDMAN	20
2.3.3.2 – MÉTODO DE OZAWA-WALL-FLYNN	21
2.3.3.3 – MÉTODO DE COATS-REDFERN	22
2.3.4 – CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS E NÃO-ISOTÉRMICAS	22
2.4 – ESTABILIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS	23
2.4.1 – MISTURAS FÍSICAS	24
2.5 – POLÍMEROS NATURAIS	27

2.5.1 – OS POLIHIDROXIALCANOATOS	27
2.5.1.1 – O HOMOPOLÍMERO DE HIDROXIBUTIRATO E COPOLÍMEROS COM HIDROXIVALERATO – PHAs DE CADEIA CURTA	29
2.5.2 – ÉSTERES DE CELULOSE	33
2.5.3 – MISTURAS ENTRE PHAs <sub>SCL</sub> E CAP	34
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>36</b>
3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS	36
3.2 – OBTENÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS	36
3.3 – ESTUDO DA MISCIBILIDADE ENTRE AS FASES	37
3.3.1 – CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	37
3.3.2 – CARACTERIZAÇÃO POR FTIR	37
3.5 – MEDIDA DA VARIAÇÃO DE MASSA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	38
3.5.1 – ANÁLISE DINÂMICA	39
3.5.1 – ANÁLISE ISOTÉRMICA	39
3.6 – ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA	39
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
4.1 – BLENDA OBTIDAS	41
4.2 – ESTUDO DA MISCIBILIDADE ENTRE AS FASES	41
4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA	41
4.2.2 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	47
4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	51
4.3.1 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA NÃO-ISOTÉRMICA	51
4.3.2 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA ISOTÉRMICA	63
4.4 – ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA	67
4.4.1 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA NÃO-ISOTÉRMICA	68



4.4.1.1 – MÉTODO DE FRIEDMAN	68
4.4.1.2 – MÉTODO DE OZAWA-WALL-FLYNN	78
4.4.2 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA ISOTÉRMICA	86
4.4.2.1 – MÉTODO DE FRIEDMAN	86
4.4.3 – ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS MÉTODOS APLICADOS	93
4.4.4 – DETERMINAÇÃO DO MODELO DE REAÇÃO	95
4.4.5 – ANÁLISE DA CONSTANTE DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DE MASSA	98
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	103
<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b>	105
ANEXO I – TABELAS DOS AJUSTES PARA A DETERMINAÇÃO DO MODELO DE REAÇÃO	111
ANEXO II – TABELAS DOS AJUSTES PARA O PARÂMETRO DE ARRHENIUS – FATOR DE FREQUÊNCIA	118
ANEXO III – TABELAS DE VALORES DA CONSTANTE DE VELOCIDADE K DE ARRHENIUS	124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de dissociação e de ligação de algumas ligações químicas à temperatura ambiente de 25 °C, modificado de Rabello, 2000; e Canevarolo, 2000.	12
Tabela 2 – Expressões para os modelos de reações cinéticas (Dollimore e O’connell, 1998).	18
Tabela 3 – Propriedades do PHB e copolímeros P(HB-HV) com diferentes porcentagens de hidroxivalerato, modificada de Verhoogt et al. (1994).	31
Tabela 4 – Características dos polímeros utilizados para a formulação das misturas físicas.	36
Tabela 5 – Temperatura “on-set” e “off-set”, para os PHAs <sub>scl</sub> e CAP, em diferentes taxas de aquecimento.	56
Tabela 6 – Temperatura de máxima taxa de degradação em graus Celsius, para os polímeros individuais, nas taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 15 e 20 °C/min.	57
Tabela 7 – Temperatura “on-set” e “off-set”, para as blendas de 10%PHAs <sub>scl</sub> com CAP, em diferentes taxas de aquecimento.	59
Tabela 8 – Temperatura “on-set” e “off-set”, para as blendas de 5%PHAs <sub>scl</sub> com CAP, em diferentes taxas de aquecimento.	61
Tabela 9 – Temperatura de máxima taxa de degradação em graus Celsius, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, para as misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	62
Tabela 10 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para os PHAs <sub>scl</sub> .	73
Tabela 11 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para o CAP.	73
Tabela 12 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as misturas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	77
Tabela 13 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as misturas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	78
Tabela 14 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de O-W-F para os PHAs <sub>scl</sub> .	81
Tabela 15 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de O-W-F para o CAP.	82

Tabela 16 – Valores de Energia de ativação para e do coeficiente de regressão linear método de O-W-F para as misturas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	85
Tabela 17 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de O-W-F para as misturas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	85
Tabela 18 – Valores de Energia de ativação isotérmica e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para o CAP.	87
Tabela 19 – Valores de Energia de ativação isotérmica e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para os PHAs <sub>scl</sub> .	88
Tabela 20 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as misturas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	92
Tabela 21 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as blendas com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	92
Tabela 22 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação linear ao quadrado para o PHB, para as taxas de aquecimento estudadas.	111
Tabela 23 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para o P(HB-14HV), para as taxas de aquecimento estudadas.	111
Tabela 24 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para o P(HB-8HV), para as taxas de aquecimento estudadas.	112
Tabela 25 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para o P(HB-22HV), para as taxas de aquecimento estudadas.	112
Tabela 26 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para o CAP, para as taxas de aquecimento estudadas.	113
Tabela 27 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação linear ao quadrado para a Blenda de CAP-10%PHB, para as taxas de aquecimento estudadas.	113
Tabela 28 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para mistura de CAP-10%P(HB8HV), para taxas de aquecimento estudadas.	114
Tabela 29 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-10%P(HB-14HV) para as taxas de aquecimento estudadas.	114
Tabela 30 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-10%P(HB22HV) para as taxas de aquecimento estudadas.	115
Tabela 31 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-5%PHB para as taxas de aquecimento estudado.	115
Tabela 32 – Valores de E <sub>a</sub> e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-5%P(HB-8HV), para as taxas de aquecimento estudadas.	116

Tabela 33 – Valores de $E_a$ e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-5%P(HB-14HV), para as taxas de aquecimento estudadas.	116
Tabela 34 – Valores de $E_a$ e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-10%P(HB-22HV), para as taxas de aquecimento estudadas.	117
Tabela 35 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de Friedman para os polímeros puros.	118
Tabela 36 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de Friedman para as blendas de CAP com 5%PHAs <sub>scl</sub> .	119
Tabela 37 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de Friedman para as blendas de CAP com 10%PHAs <sub>scl</sub> .	119
Tabela 38 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de O-W-F para os polímeros puros.	121
Tabela 39 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de O-W-F para as blendas de CAP com 5%PHAs <sub>scl</sub> .	122
Tabela 40 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de O-W-F para as blendas de CAP com 10%PHAs <sub>scl</sub> .	122
Tabela 41 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de Friedman para os PHAs <sub>scl</sub> .	124
Tabela 42 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de Friedman para as blendas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	124
Tabela 43 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de Friedman para as blendas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	125
Tabela 44 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de O-W-F para os PHAs <sub>scl</sub> .	125
Tabela 45 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de O-W-F para as blendas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	126
Tabela 46 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de O-W-F para as blendas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	126

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processos de degradação térmica oxidativa, mostrando os principais processos de reações, modificado de McNeill, 1997.	7
Figura 2 – Esquema dos principais processos que ocorrem na degradação térmica de um material polimérico, modificado de McNeill, 1997.	9
Figura 3 – Representação gráfica da variação de energia potencial de ligação em função da distância entre núcleos (Tipler, 2000).	10
Figura 4 – Relação entre a energia cinética mínima necessária para desencadear o processo de cisão das ligações químicas e a temperatura (Brandy e Humiston, 1986).	12
Figura 5 – Estrutura Geral dos POLIHIDROXIALCANOATOS (Braunegg et al., 1998).	28
Figura 6 – Cisão esquemática de uma cadeia polimérica de polihidroxitirato modificado de Lehrle et al., 1995; Gonzalez et al., 2005.	32
Figura 7 – (a) Representação esquemática da unidade repetitiva da celulose, sendo os radicais <b>R</b> átomos de hidrogênio. (b) Representação estrutural dos radicais, <b>R</b> , na estrutura química de acetato propionato de celulose (Gardner et al., 2004).	33
Figura 8 – Análise dinâmico mecânica para a blenda de PHB/CAP com porcentagem em massa de PHB de 10-60% (Scandola et al., 1992).	35
Figura 9 – Gráfico do módulo de armazenamento para as blendas de acetato propionato de celulose com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	43
Figura 10 – Gráfico da tangente de delta para as blendas de acetato propionato de celulose com 5% de PHAs <sub>scl</sub> .	44
Figura 11 – Gráfico do módulo de armazenamento para o CAP e suas blendas com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	46
Figura 12 – Gráfico da tangente de delta para o CAP e para as suas misturas com 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	46
Figura 13 – Espectro de infravermelho para os filmes de PHB, CAP e mistura de CAP10%/PHB.	48
Figura 14 – Espectro de infravermelho para os filmes de P(HB-8HV), CAP e mistura de CAP10%/P(HB-8HV).	49
Figura 15 – Espectro de infravermelho para os filmes de P(HB-14HV), CAP e mistura de CAP10%/P(HB-14HV).	50
Figura 16 – Espectro de infravermelho para os filmes de P(HB-22HV), CAP e da mistura de CAP/10%P(HB-22HV).	50

Figura 17 – Gráfico (a) de perda de massa e (b) derivada de perda de massa, para o Acetato propionato de celulose.	52
Figura 18 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o PHB.	54
Figura 19 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o P(HB-8HV).	55
Figura 20 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o P(HB-14HV).	55
Figura 21 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o P(HB-22HV).	55
Figura 22 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%PHB.	57
Figura 23 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%P(HB-8HV)	58
Figura 24 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%P(HB-14HV).	58
Figura 25 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%P(HB-22HV).	58
Figura 26 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/5%PHB.	60
Figura 27 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/5%P(HB-8HV).	60
Figura 28 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP-5%P(HB-14HV).	61
Figura 29 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/5%P(HB-22HV).	61
Figura 30 – Gráfico de degradação isotérmica para o CAP, nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.	64
Figura 31 – Gráfico de perda de massa para a degradação isotérmica dos PHAs <sub>scl</sub> , (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV) e (d) P(HB-22HV), nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.	65
Figura 32 – Gráfico de perda de massa para degradação isotérmica das blendas, (a) CAP-5%PHB, (b) CAP-5%P(HB-8HV) e (c) CAP-5%P(HB-14HV), nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.	66
Figura 33 – Gráfico de perda de massa para a degradação isotérmica das blendas (a) CAP-10%PHB, (b) CAP-10%P(HB-8HV) e (c) CAP-10%P(HB-14HV), nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.	67
Figura 34 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta d\alpha/dT)$ em função do inverso da temperatura absoluta para cada fração de conversão, para o CAP.	69

Figura 35 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta d\alpha/dT)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (c) P(HB–22HV).	70
Figura 36 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para os PHAs e o CAP, obtido pelo método de Friedman.	71
Figura 37 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta d\alpha/dT)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (d) P(HB–22HV).	74
Figura 38 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta d\alpha/dT)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (c) P(HB–22HV).	75
Figura 39 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> , obtido pelo método de Friedman.	76
Figura 40 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> , obtido pelo método de Friedman.	76
Figura 41 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para o CAP.	79
Figura 42 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (c) P(HB–22HV).	80
Figura 43 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> , obtido pelo método de O-W-F.	80
Figura 44 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (c) P(HB–22HV).	82
Figura 45 – Gráfico isoconversional de $\ln(\beta)$ em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (c) P(HB–22HV).	83
Figura 46 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> , obtido pelo método de O-W-F.	84
Figura 47 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> , obtido pelo método de O-W-F.	84
Figura 48 – Gráfico isoconversional de $\ln(d\alpha/dt)$ contra o inverso da temperatura para o CAP.	87

Figura 49 – Gráficos isoconversionais de $\ln(d\alpha/dt)$ contra o inverso da temperatura para o (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV) e (d) P(HB-22HV).	88
Gráfico 50 - Gráfico da Energia de ativação para os PHAs <sub>scl</sub> e o CAP em função da fração de conversão de massa.	89
Figura 51 – Gráficos isoconversionais de $\ln(d\alpha/dt)$ contra o inverso da temperatura para as blendas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV) e (c) P(HB-14HV).	90
Figura 52 – Gráficos isoconversionais de $\ln(d\alpha/dt)$ contra o inverso da temperatura para as blendas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV) e (c) P(HB-14HV)	91
Figura 53 – Gráfico da variação de energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com (a) 5% e (b) 10% de PHAs <sub>scl</sub> .	91
Figura 54 – Gráfico da Energia de ativação em função da fração de conversão de massa para blendas de PHB com copoliéster aromático alifático, adaptado de Erceg et al., 2005.	94
Figura 55 – Curvas para ajuste do modelo de reação obtidas pela aplicação do método de Coats-Redfern para a taxa de aquecimento de 20°C/min, para (a) P(HB-8HV), (b) CAP, e para as blendas de CAP com (c) 10% de P(HB-8HV) e (d) 5% de P(HB-8HV).	96
Figura 56 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius (k) em função da fração de conversão de massa para (a) PHAs <sub>scl</sub> , (b) CAP, obtidos pelo método de Friedman.	99
Figura 57 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius (k) em função da fração de conversão de massa para (a) PHAs <sub>scl</sub> , (b) CAP, obtidos pelo método de Ozawa-Wall-Flynn.	100
Figura 58 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius (k) em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 5% de PHAs <sub>scl</sub> (a) obtido pelo método de Friedman e (b) pelo método O-W-F.	101
Figura 59 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius (k) em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 10% de PHAs <sub>scl</sub> (a) obtido pelo método de Friedman e (b) pelo método O-W-F.	101
Figura 60 – Gráficos de $\ln(A)$ versus $E_a$ para (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV) e (e) CAP, para o método de Friedman.	118
Figura 61 – Gráficos de $\ln(A)$ versus $E_a$ para as misturas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de Friedman.	120
Figura 62 – Gráficos de $\ln(A)$ versus $E_a$ para as misturas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de Friedman.	120



Figura 63 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV) e (e) CAP, para o método de O-W-F. 121

Figura 64 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para as misturas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de O-W-F. 123

Figura 65 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para as misturas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de O-W-F. 123

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Fator de freqüência ou pré-exponencial de Arrhenius
CAB	Acetato butirato de celulose
CAP	Acetato propionato de celulose
cm	Centímetro
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DTG	Derivada da curva de perda de massa em função da temperatura
$E_a$	Energia de ativação
$f(\alpha)$	Modelo de reação, função derivada
FTIR	Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier
$g(\alpha)$	Modelo de reação, função integral
k	Constante de velocidade de Arrhenius
$\ln(\alpha)$	Logaritmo natural da porcentagem de fração de conversão de massa
$\ln''x''$	Nos gráficos isoconversionais representa a curva de fração de conversão de massa inçada em x
$m_0$	Massa inicial
$m_f$	Massa final
$m_i$	Massa em um instante <i>i</i> da reação
P(HB-14HV)	Poli(3hidroxibutirato-14%mol-3hidroxivalerato)
P(HB-22HV)	Poli(3hidroxibutirato-22%mol-3hidroxivalerato)
P(HB-8HV)	Poli(3hidroxibutirato-8%mol-3hidroxivalerato)
PHAs <sub>scl</sub>	Poli(hidroxi)alcanoatos de cadeia curta
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)
R	Constante universal dos gases ideais
t	Tempo
T	Temperatura
TGA ou TG	Termogravimetria (Perda de massa)
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_m$	Temperatura de fusão cristalina
mm	Unidade de medida de dimensões em milímetros
m/m	Massa por massa de soluções

v/v	Volume por volume de soluções
sd	Desvio padrão da média
$M_w$	Massa molecular viscosimétrica média
s	Segundo
min	Minuto
$\alpha$	Fração de conversão de massa
$\beta$	Taxa de aquecimento

## RESUMO

A utilização de polímeros obtidos a partir de recursos renováveis oferece garantias para o desenvolvimento sustentável, pelo fato de serem facilmente degradados sem causar grandes prejuízos quando descartados no meio ambiente. Entretanto, alguns destes polímeros possuem propriedades inferiores às apresentadas pelos polímeros derivados do petróleo, atualmente em uso, e grande causadores do acúmulo de material polimérico nos lixos urbanos.

Assim, são necessárias modificações dos polímeros obtidos por recursos renováveis, para que estes se tornem competitivos no que diz respeito às propriedades apresentadas pelos polímeros derivados do petróleo. As misturas feitas entre dois ou mais polímeros, são uma das possíveis modificações feitas com a finalidade de obter um material com características diferentes das apresentadas pelos polímeros individuais.

As misturas feitas entre o polihidroxibutirato (PHB), da família dos polihidroxicanoatos de cadeia curta (PHAs<sub>scl</sub>), e o derivado de celulose, acetato propionato de celulose (CAP), são formuladas, basicamente, para modificar as propriedades de CAP, e também diversificar as áreas de aplicação dos PHAs<sub>scl</sub>, que se restringe apenas a aplicações especiais devido ao seu relativo custo de produção elevado. Estas misturas apresentam propriedades que possibilitam sua aplicação como membranas em processos de separação de soluções, entre outras aplicações práticas.

Segundo reportado pela literatura, misturas formuladas entre CAP e PHB apresentam certo grau de miscibilidade dentro de uma faixa de composições do conteúdo de PHB. Contudo, pouca informação a respeito da estabilidade térmica destas misturas é encontrada na literatura.

Um estudo cinético do perfil de variação de massa de misturas de CAP com PHAs<sub>scl</sub> foi realizado em um analisador termogravimétrico. Análises em condições isotérmicas, com diferentes temperaturas, e não-isotérmicas, com diferentes taxas de aquecimento, foram feitas em uma termo-balança em atmosfera inerte de hélio. Os parâmetros cinéticos que descrevem a estabilidade térmica das misturas de CAP/PHAs<sub>scl</sub> foram obtidos aplicando as equações de cinética de degradação de Friedman e Ozawa-Wall-Flynn.

Foi possível observar que a presença de PHAs<sub>scl</sub> nas misturas não oferecem modificação significativa no perfil cinético de degradação térmica de CAP. Entretanto, a fase de PHAs<sub>scl</sub> nas misturas, mostram um perfil cinético levemente melhorado em relação ao apresentado pelos polímeros puros.

## ABSTRACT

The usage of polymers produced from renewable resource offer way out to sustainable development, through to be capable of degraded biologically without cause environment problem. However the high cost of production these polymers that a few cases show thermal mechanic properties lower than synthetic polymers nowadays employed, and that represents the main part of polymer waste, limits applications in potential of those polymers.

So modification in the polymers produced from renewable resource could be necessities to improving the performance of these materials to compete with synthetic polymers and substitute those polymers. An alternative can to be the polymers blends. Polymers are blended offering a tool so that can be obtained a material which demonstrate different properties of the showed for individual polymer.

Blending of polyhydroxybutirate (PHB), of the short chain length polyhydroxyalkanoates (PHAs<sub>scl</sub>), with cellulose derivatives cellulose acetate propionate (CAP) have been make to improving the performance of CAP and increase of application of PHAs<sub>scl</sub>, what are limited the special applications for high cost of production, high crystallinity and instability heat. However is reported in literature what this binary blend show compatible properties to application in devices used to effect the separation of materials. As well as is reported what CAP and PHAs<sub>scl</sub> form miscible blends in a content range of PHAs<sub>scl</sub>. Unfortunately limited information about thermal stability of those binary mixtures is reported in literature.

Like this the kinetics profile of the mass variation of mixtures of CAP/ PHAs<sub>scl</sub> was available in thermal balance. Analyses isothermal and non-isothermal conditions were performed in inert atmosphere of helium. The kinetics parameters to available thermal stability of mixtures were obtained by solid state kinetic equations of Friedman and Ozawa-Wall-Flynn.

The kinetics analysis results shown that was not observed influence significant of PHAs<sub>scl</sub> addition in profile thermal degradation kinetic of CAP. On the other hand, the phase PHAs<sub>scl</sub> shown an improvement slightly in kinetic profile compared to individuals PHAs<sub>scl</sub>.

# 1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais poliméricos sintéticos, bem como suas aplicações nos mais variados ramos da indústria, cresceu de maneira acentuada a partir de 1940. Isto é facilmente notado, visto que, atualmente estes materiais estão presentes tanto no ambiente doméstico como no local de trabalho, substituindo diversos materiais, que até então eram confeccionados apenas por materiais cerâmicos ou metálicos (Canevarolo, 2002; Ojumo et al., 2004).

A princípio, a crescente aplicação dos polímeros sintéticos se deu pela elevada resistência ao ataque químico e biológico imediatos, bem como a facilidade de processamento oferecida por estes materiais. Alguns polímeros sintéticos apresentam características termoplásticas, que proporcionam a facilidade de serem levados ao estado fundido, e em seguida serem moldados na forma desejada, dando origem ao produto acabado. Isto faz com que estes polímeros ofereçam um atrativo para a fabricação de diversos componentes que apresentem propriedades similares aos produzidos, por exemplo, por metais (Nicholson, 1997).

Entretanto, a elevada resistência ao ataque químico e biológico vem causando, ao longo das últimas décadas, sérios problemas ambientais em relação ao descarte dos materiais poliméricos no meio ambiente. Os materiais poliméricos sintéticos quando descartados no lixo doméstico e industrial permanecem no meio ambiente por vários anos inerte, o que gerou ao longo das últimas décadas um grande acúmulo deste tipo de material no meio ambiente (Rosa et al. 2002).

Algumas soluções disponíveis para contornar os prejuízos causados ao meio ambiente pelo lixo polimérico podem ser, a substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis, a reciclagem ou a incineração (Ojumo et al., 2004).

A produção de polímeros biodegradáveis tem se mostrado uma solução bastante atrativa, pois em geral os polímeros biodegradáveis são produzidos a partir de recursos renováveis e quando descartados no meio ambiente são reintegrados em uma velocidade extremamente elevada em comparação aos polímeros sintéticos (Verhoogt et al, 1994).

Contudo, alguns polímeros biodegradáveis, como os polihidroxialcanoatos de cadeia curta (PHAs<sub>sc</sub>) possuem algumas propriedades que dificultam sua aplicação de forma mais ampla. Uma delas é a sua janela de processamento que é relativamente estreita, eles se fundem e degradam termicamente em temperaturas

bem próximas. Em função desta janela de processamento, que se apresenta como uma limitação para a aplicação destes polímeros, existem dificuldades para processá-los através das técnicas convencionais de processamento de termoplásticos, sendo necessárias técnicas especiais, elevando mais o custo final da produção de componentes com estes polímeros (Verhoogt et al, 1994; Edgar, et al, 2001).

Além da baixa estabilidade térmica os PHAs<sub>scl</sub> apresentam elevado grau de cristalinidade em função de sua regularidade estrutural, o que induz um comportamento frágil. Assim, em função destas propriedades, suas aplicações se limitam a áreas de elevado valor agregado justificando o emprego de técnicas de processamento especiais (Verhoogt et al., 1994).

Em função da janela de processamento estreita, é possível que durante o processamento possa acontecer a degradação térmica, que pode provocar a perda de propriedades e conseqüentemente reduzir o desempenho termo-mecânico esperado para um componente produzido com PHAs<sub>scl</sub>.

Em geral a ocorrência de degradação é mais acentuada durante o processamento quando os polímeros são levados ao estado fundido, pois neste estado eles apresentam certo grau de instabilidade estrutural, tendo facilidade de romper as ligações entre os átomos e serem degradados pela ação da temperatura ou pelos esforços mecânicos provocados. O bom entendimento da estabilidade térmica e os mecanismos que governam a degradação de polímeros contribuem para estabelecer parâmetros que minimizem os processos degradativos, evitando perdas significativas nas propriedades do polímero (Nicholson, 1997).

Para melhorar as propriedades de elevada cristalinidade e baixa estabilidade térmica dos PHAs<sub>scl</sub>, misturas entre ésteres de celulose são formuladas. Os ésteres de celulose são polímeros naturais modificados através da substituição das hidroxilas presentes na celulose por grupos ésteres. Eles possuem um custo de produção relativamente baixo, e são bastante empregados em processos de separação de misturas, produção de embalagens, entre outras aplicações (Verhoogt et al., 1994; Edgar et al., 2001).

O uso combinado de polímeros naturais de custo relativamente baixo, como os ésteres de celulose, com os polihidroxicanoatos, resulta em uma área de pesquisa de relevante interesse para a busca de novos polímeros com características adequadas, e que não prejudicam o meio ambiente, permitindo em



paralelo ampliar as áreas de aplicação dos PHAs<sub>scl</sub> melhorando, talvez, suas propriedades indesejadas.

## 1.2 – JUSTIFICATIVAS

Os PHAs<sub>scl</sub>, em particular o Polihidroxitirato, obtido através de recursos renováveis, como a sacarose, por culturas bacterianas, é produzido em larga escala pela PHB Industrial, localizada em Serrana (SP), assim como alguns copolímeros de hidroxitirato e hidroxivalerato, porém em menor escala. Tal indústria vem incentivando pesquisas com o intuito de ampliar e diversificar as áreas de aplicação destes polímeros.

É encontrado na literatura que misturas entre os PHAs<sub>scl</sub> e derivados de celulose apresentam tendência a um comportamento miscível, entretanto, pouca informação a respeito do comportamento de degradação térmica destas misturas é reportado pela literatura. Apenas para os polímeros individuais da mistura o perfil de degradação térmica é bem caracterizado. Assim resulta o interesse de investigar o comportamento térmico destas misturas para prever as condições de uso e processamento das mesmas.

Do ponto de vista tecnológico ampliar a aplicabilidade dos PHAs<sub>scl</sub>, em particular o Polihidroxitirato, e paralelamente, chamar a atenção da indústria regional viabilizando o desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento dos resíduos da cana de açúcar, proveniente das tradicionais refinarias de açúcar e álcool implantadas na região. Recurso empregado na obtenção de PHAs<sub>scl</sub>.

## 1.3 – OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal modificar e caracterizar o perfil de degradação térmica do acetato propionato de celulose através de misturas físicas formuladas com polihidroxicanoatos de cadeia curta.

Em específico avaliar a influência da incorporação de polihidroxicanoatos de cadeia curta na estabilidade térmica do sistema formulado, avaliando o comportamento de degradação térmica do acetato propionato de celulose modificado utilizando métodos termogravimétricos.

## **2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 – DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS**

O termo degradação, pode ser definido de forma mais abrangente, como qualquer mudança indesejável nas propriedades de um material, caracterizada por um processo irreversível que acarreta mudanças significativas na estrutura do material (Rabello, 2002). Para os materiais poliméricos, a degradação pode ser definida como um conjunto de reações químicas e físicas, envolvendo a ruptura das ligações covalentes, principal natureza de ligação química entre os átomos nas macromoléculas (Canevarolo, 2000).

Segundo Nicholson (1997) os polímeros orgânicos não são estáveis em todas as condições por um tempo indefinido, podendo apresentar falhas em sua estabilidade. Em particular, quando são expostos a condições ambientais como, por exemplo, luz solar, presença de energia térmica excessiva, esforços mecânicos acima do suportado pelo material, dentre outros. Nestas condições eles sofrem reações químicas e físicas que caracterizam um processo de degradação, levando à perda de propriedades fundamentais para o bom desempenho do material polimérico.

Uma consequência da ruptura entre as ligações covalentes nas macromoléculas é a alteração na massa molecular do polímero, parâmetro que determina as propriedades adquiridas pelos polímeros após o processo de produção. Assim, como consequência da alteração na massa molecular há uma mudança significativa nas propriedades térmicas e mecânicas, que em geral são inferiores às apresentadas pelo polímero antes de sofrer qualquer tipo de degradação (Canevarolo, 2000).

A alteração nas propriedades provocadas pelo processo de degradação pode ser ocasionada durante o processamento, bem como durante o uso do polímero. Durante o processamento por extrusão a partir do estado fundido de um polímero de baixa estabilidade térmica, por exemplo, a redução na massa molecular somada aos fragmentos das macromoléculas gerados durante o processamento pode tornar o produto final frágil. Isto faz com que as condições de uso se tornem limitadas e

consequentemente reduz o tempo de vida útil do artefato polimérico. Neste caso, é necessário que o processo de degradação seja evitado (Pandey et al., 2005).

Existem situações em que a degradação dos materiais poliméricos é conveniente, como é o caso da degradação causada por processos hidrolíticos e enzimáticos, denominada biodegradação. Este tipo de degradação seria uma alternativa para a redução do acúmulo de plástico nos lixos urbanos. Entretanto, a grande maioria do material plástico descartado nos lixões possui características que dificultam as ações enzimáticas e hidrolíticas. Contudo, existem polímeros que possuem características capazes de permitir que este tipo de degradação ocorra, como é o caso dos polímeros naturais (Verhoogt et al., 1994; Nicholson, 1997).

O estudo da degradação de polímeros e, em alguns casos, a busca por estratégias que minimizem os efeitos degradativos e o próprio processo de degradação, é uma área de relevante interesse em pesquisa para a ciência de polímeros e para a indústria. Pois um bom entendimento sobre os mecanismos que governam o processo de degradação, assim como as conseqüências de uma degradação parcial dos materiais poliméricos permite prever condições de processamento ideais de forma a minimizar os efeitos degradativos, bem como determinar as condições de uso que garantam ao material uma maior vida útil (Pandey et al., 2005).

## **2.2 – PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO**

O processo de degradação em polímeros ocorre basicamente através de três etapas distintas. A primeira é caracterizada pelo causador ou causadores do processo de degradação, que provocam a ruptura de ligações químicas, fazendo com que a massa molecular seja alterada, assim como, a geração de pontos reativos, denominados radicais livres, na macromolécula. Este primeiro evento é conhecido como processo de iniciação (Nicholson, 1997).

Já no segundo estágio, os radicais livres formados podem reagir com moléculas de oxigênio, ou outras moléculas reativas presentes no ar ou também com os fragmentos da própria molécula, gerados no primeiro estágio. Isto caracteriza a etapa de propagação do processo degradativo. O terceiro estágio é o de terminação que é caracterizado pela estabilização dos radicais livres formados ou formação de fragmentos ou moléculas estáveis, podendo em determinadas

condições ocorrer a geração de fragmentos voláteis, ou mesmo a formação de gases como CO<sub>2</sub>, CO, e outros dependendo da estrutura química (Nicholson, 1997).

A degradação de polímeros pode ser ocasionada por diversos fatores físicas e químicas. Como fatores físicos, é possível destacar os eventos ocasionados por processos mecânicos, térmicos, radiações de alta energia. Já a degradação causada por fatores químicos, é possível destacar a oxidação, hidrólise, entre outros. Raramente a degradação ocorre apenas por um processo, sendo eventualmente ocasionada por dois ou mais processos em conjunto, como é o caso da degradação térmica de um polímero na presença de oxigênio, denominada de termo-oxidação (Rabello, 2002).

As reações de degradação relacionadas à polímeros frequentemente envolve uma relação complexa de reações unimoleculares ou bimoleculares seqüenciais e paralelas, que muitas vezes são impossíveis de serem bem caracterizadas em um nível significativo de detalhes. Processos envolvendo a cisão dos fins de cadeia produzem gases voláteis, as cisões na cadeia principal geram a redução do peso molecular com prováveis fragmentos que podem se evaporar. A repolimerização ou reações envolvendo a formação de ligações cruzadas também resultam em complicações adicionais na interpretação do processo (Burnham e Braun, 1999).

Mecanismos envolvendo grupos laterais ou radicais como, intermoleculares ou intramolecular, substituição de hidrogênios,  $\beta$ -cisão, abstração ou adição de radicais podem gerar reações como a cisão randômica da cadeia principal ou dos fins de cadeia das macromoléculas ou mesmo a repolimerização. Porém conhecendo a estrutura do material é possível prever os prováveis mecanismos de degradação seguidos pelo polímero (Bete e Lehrle, 1998; Burnham e Braun, 1999).

### **2.2.1 – DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA**

A degradação termo-oxidativa se dá pela ação da transferência de energia térmica, que quando atinge um determinado nível causa a ruptura das ligações covalentes do polímero. Durante as cisões das macromoléculas os pontos reativos formados podem reagir com moléculas de baixa massa molecular, como oxigênio, água, entre outras moléculas, presentes no ambiente em que se encontra o polímero (Canevarolo, 2002).

Este tipo de degradação ocorre facilmente durante a utilização do polímero, quando altas temperaturas estão presentes, bem como durante o processamento (Rabello, 2000). Entretanto trata-se de um processo bastante complexo, pois envolve, após a cisão das ligações, diversas reações secundárias como esquematizado na Figura 1. Sendo estas reações responsáveis pela formação de produtos voláteis, oligômeros e resíduos da macromolécula (McNeill, 1997).

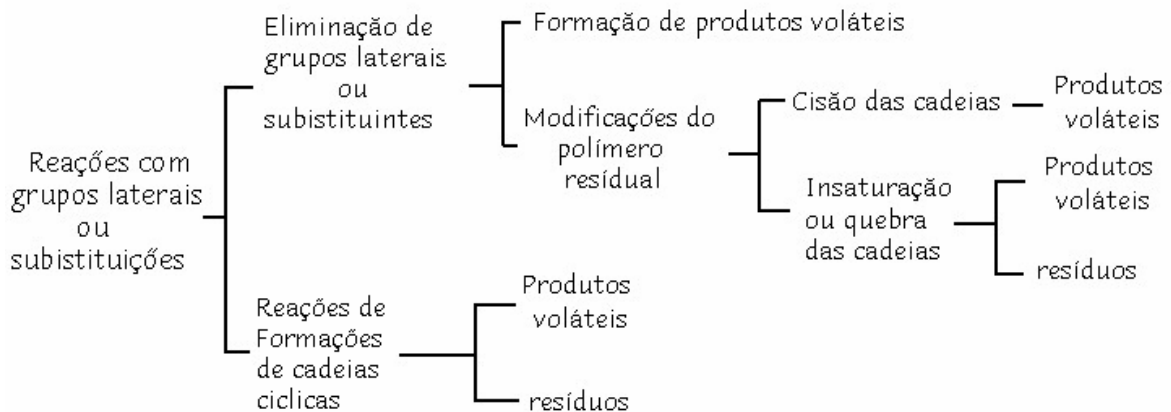


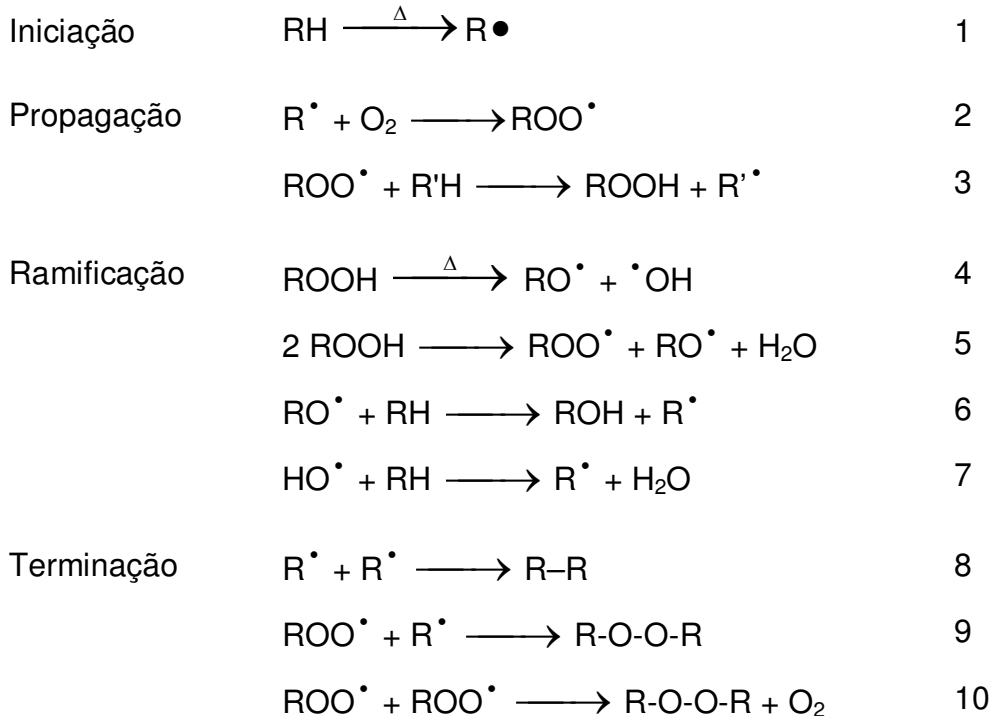
Figura 1 – Processos de degradação térmica oxidativa, mostrando os principais processos de reações, modificado de McNeill, 1997.

Segundo Nicholson (1997) a composição dos produtos voláteis e os resíduos gerados podem variar bastante, dependendo das condições termo-oxidativas e da composição do polímero degradado. Os produtos voláteis formados é uma mistura complexa de hidrocarbonetos líquidos e sólidos, espécies orgânicas oxigenadas, partículas de carbono, e em alguns casos, água. Os resíduos formados em geral são sólidos frágeis de composição variada, que na grande maioria apresentam elevado conteúdo de carbono.

Em geral as reação de termo-oxidação ocorrem pela formação de radicais livres altamente reativos, quando ocorre a cisão homolítica, e se trata de um processo de auto-oxidação, que é caracterizado como autocatálise. As reações do processo de degradação termo-oxidativa, compreendem etapas de iniciação, propagação, ramificação, e terminação, e pode ser inibida por componentes externos denominados estabilizantes. (Rabello, 2000).

A etapa de iniciação ocorre pela clivagem homolítico das ligações covalentes do polímero, podendo a mesma ocorrer na cadeia principal ou em grupos laterais. Os radicais alquila formados na cadeia polimérica, na etapa de iniciação, são

convertidos em radicais peroxi. O processo de degradação oxidativa de polímeros é descrito por um esquema de reações mostrado esquematicamente a seguir (Naskar et al., 2004).



O radical alquil obtido na iniciação,  $\text{R}\bullet$ , é altamente reativo com o oxigênio formando um radical peróxi,  $\text{ROO}\bullet$ , que reage novamente com o polímero formando hidroperóxidos,  $\text{ROOH}$ , e outro radical alquil. Os hidroperóxidos são compostos altamente instáveis e se decompõem facilmente de acordo com as reações 4 e 5, do esquema mostrado acima, dando continuidade à reações de oxidação (Rabello, 2000).

As reações terminam com o acoplamento de dois radicais livres, como mostrado no esquema acima, nas reações 8, 9 e 10, mais não necessariamente gerando produtos estáveis. Os peróxidos obtidos nas reações 9 e 10 não são estáveis e podem formar novos radicais livres. Dos produtos obtidos das reações esquematizadas acima, apenas o  $\text{ROH}$ , reação 6, e o  $\text{R-R}$ , reação 8, são estáveis. Devido ao fato das reações oxidativas gerarem na etapa de terminação moléculas instáveis em muitos casos este tipo de degradação é considerado de natureza autocatalítica (Rabello, 2000).

## 2.2.2 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS

De acordo com Rabello (2000), a degradação térmica acontece quando o processo de cisão das ligações ocorre puramente pela ação direta da temperatura e exclusivamente na ausência de oxigênio.

A degradação térmica basicamente pode ocorrer através de três mecanismos. Um deles é através do rompimento de ligações na cadeia principal ou de grupos laterais, que geram a redução de massa molecular e formação de produtos voláteis. Outro mecanismo pode ser a ocorrência de reações intra e intermoleculares durante o processo de termo degradativos. E por fim, existem situações em que ocorre a reação de despolimerização, caracterizada por uma reação em cadeia, que apresenta na etapa de terminação monômeros do polímero degradado (Bate e Lehrle, 1997).

A etapa iniciação do processo de degradação é bem similar ao termo-oxidativo, entretanto, na segunda etapa, as reações ocorrem apenas entre as macromoléculas, através dos radicais livres formados, ou entre os fragmentos geradas (Nicholson, 1997). A etapa de propagação do processo de degradação térmica é, de modo geral, mais simples na ausência de moléculas oxidativas, capazes de atacar facilmente as macromoléculas instáveis, como pode ser acompanhado pelo esquema da Figura 2 (McNeill, 1997).

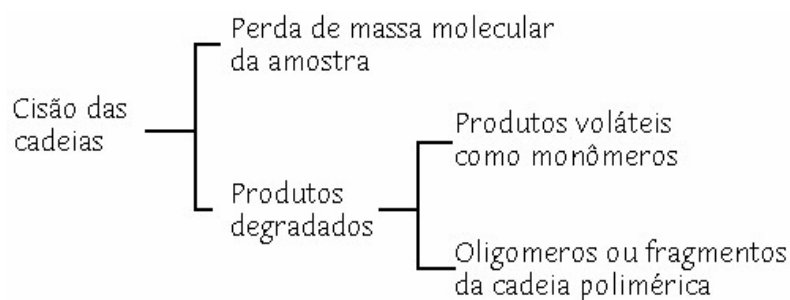


Figura 2 – Esquema dos principais processos que ocorrem na degradação térmica de um material polimérico, modificado de McNeill, 1997.

A composição dos produtos gerados depende basicamente de dois fatores, um deles é o nível de reatividade dos radicais livres formados; o outro das reações entre estes radicais livres. Assim é possível que ocorra a formação de produtos voláteis ou resíduos similares aos originados na degradação termo-oxidativa ou então fragmentos das macromoléculas, quando a ação da temperatura não é muito intensa (McNeill, 1997; Nicholson, 1997).

Entretanto a degradação térmica é um processo puramente ao acaso, a cisão dos grupos laterais, das ligações dos fins de cadeia ou da cadeia principal é um processo aleatório. Contudo estas cisões têm como ponto de partida as ligações mais fracas da macromolécula. Independente de qual grupo de átomos ocorra a cisão da ligação, os radicais livres formados possuem, em geral, natureza homolítica sendo altamente reativos podendo desestabilizar ligações, aparentemente estáveis, no decorrer do processo de degradação (McNeill, 1997; Nicholson, 1997).

### 2.2.2.1 – A DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DE LIGAÇÕES COVALENTES

Quando os polímeros são submetidos a certas condições de energia térmica, dependendo do nível desta energia, é possível que a ligação seja dissociada. A dissociação dependerá da estrutura atômica das moléculas do polímero, ou seja, tamanho dos grupos laterais, tipo de grupo funcional presente, presença de heteroátomos, dentre outros fatores estruturais. A presença destas estruturas podem enfraquecer a energia de ligação de alguns grupos atômicos, reduzindo a resistência à ação da temperatura (Bate e Lehrle, 1998; Canevarolo, 2002).

Em uma ligação covalente os átomos compartilham elétrons com probabilidade de se localizarem em uma região em torno dos núcleos que participam do compartilhamento. Como resultado da interação entre este compartilhamento de elétrons, os átomos se mantêm unidos e estáveis em uma posição denominada posição de equilíbrio ( $r_0$ ), como mostra a Figura 3, que representa o gráfico de energia potencial de ligação de uma molécula diatômica em função da distância entre os núcleos (Serway, 1996).

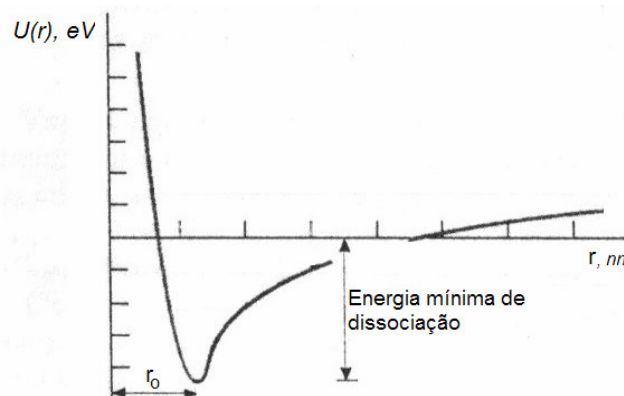


Figura 3 – Representação gráfica da variação de energia potencial de ligação em função da distância entre núcleos (Tipler, 2000).



A ligação covalente pode ser considerada como um poço de potencial quadrado finito que mantém os elétrons compartilhados aprisionados. Quando certa quantidade de energia é fornecida para o par de elétrons aprisionados eles conseguem vencer a barreira de potencial imposta pelo poço e a ligação é dissociada. Esta energia pode ser obtida através de eventos mecânicos, transferências de energia térmica ou mesmo radiações eletromagnéticas de altas energias (Tipler, 2000; Serway, 1996; Rabello, 2000).

Em termos de quantização de energia, quando uma ligação recebe quantidades discretas de energia térmica, por exemplo, seus níveis de oscilação são modificados. Isto faz com que a distância média entre os núcleos se torne maior, diminuindo a intensidade da energia de ligação, como pode ser observado no gráfico da Figura 3 para distâncias maiores que  $r_0$  (Tipler, 2000).

Em um microestado do polímero existem milhares de ligações oscilando no estado fundamental. Quando certa quantidade de energia térmica é transferida para as ligações, modificando seu nível de oscilação, os átomos ligados adquirem uma energia cinética que é transferida para os demais átomos através de colisões atômicas. Estas colisões ocorrem até que todos os átomos do microestado atinjam o mesmo nível de energia térmica, temperatura. Contudo, existem colisões a nível atômico que possuem energia cinética suficiente capaz de ser convertida em energia suficiente para dissociar as ligações da molécula no momento da colisão. O aumento da energia térmica aumenta a intensidade das oscilações, e conseqüentemente há uma redução na intensidade da energia de ligação de todo dos átomos do microestado (Tipler, 2000; Brandy e Humiston, 1986).

Quando uma colisão possui energia cinética suficiente para ser transformada em energia de dissociação, capaz de fazer com que os elétrons vençam a barreira de potencial em que estão aprisionados, tem-se uma colisão efetiva. Em alguns casos, a energia de dissociação por se tratar de uma barreira a ser vencida para quebrar a ligação química entre dois átomos, é denominada de energia de ativação para promover o processo de degradação (Brandy e Humiston, 1986).

A temperatura esta diretamente relacionada ao processo de degradação como pode se observado pela Figura 4, em que é ilustrado um gráfico entre a energia cinética de uma reação e o número de moléculas com energia mínima necessária para iniciar a reação, como por exemplo, a de dissociação térmica. Quanto maior a temperatura, maior será o número de moléculas com energia

cinética suficiente para desencadear o processo de degradação através de colisões efetivas (Brandy e Humiston, 1986).

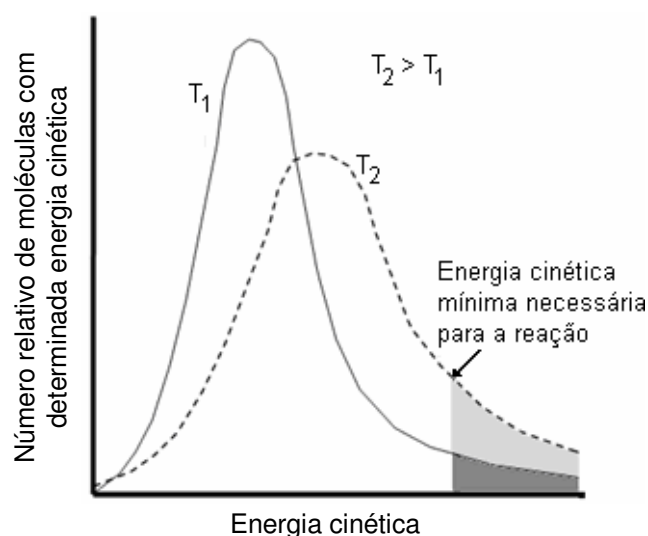


Figura 4 – Relação entre a energia cinética mínima necessária para desencadear o processo de cisão das ligações químicas e a temperatura (Brandy e Humiston, 1986).

Assim, como em uma colisão efetiva há a dissociação da ligação entre os átomos que sofreram a colisão, quando várias colisões efetivas acontecem inúmeras ligações químicas podem se dissociar, e a partir de então, são formados os radicais livres, que desencadeiam uma série de reações aleatórias como descrito anteriormente (Brandy e Humiston, 1986).

A energia de uma ligação química é, em muitos casos, aproximadamente igual àquela necessária para dissociar a ligação, como mostra a Tabela 1 que relaciona as energias de ligação com a energia de dissociação de algumas ligações químicas (Canevarolo, 2002).

Tabela 1 – Energia de dissociação e de ligação de algumas ligações químicas à temperatura ambiente de 25 °C, modificado de Rabello, 2000; e Canevarolo, 2000.

Ligação	Energia de dissociação (KJ/mol)	Energia de ligação (KJ/mol)
C–C	519	347
C–H	410	414
N–H	352	389
C–CL	326	331
C–O	268	352
C–N	222	293

Na Tabela 1 estão relacionadas as energias de dissociação e de ligação à temperatura ambiente de 25°C, seus valores podem variar de acordo com a estrutura do material, e também com a distância inter-atômica. Por exemplo, a energia de dissociação para as ligações C–C para o polietileno é de 297 KJ/mol, enquanto que para o polipropileno é de 288 KJ/mol (Rabello, 2000).

A diferença entre a intensidade de energia necessária para dissociar as ligações C–C, é associada à presença do grupo metil (CH<sub>3</sub>) presente no polipropileno que instabiliza termicamente as macromoléculas deste polímero por causar distorções eletrônicas nas ligações, como não ocorre com o polietileno que tem átomos de hidrogênio em lugar de grupos metil (Scott, 1995; Canevarolo, 2000).

### 2.3 – CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Em 1915, uma nova técnica de análise térmica foi criada pelo físico japonês Honda, que permitia medir a variação de massa que uma substância experimentava ao receber certa quantidade de calor. Atualmente, a técnica de medida criada por Honda, constitui a base de conhecimentos que constituem a análise termogravimétrica (TGA). Dez anos mais tarde, em 1925, Kujirai e Akahira engenheiros elétricos japoneses, realizaram pela primeira vez um estudo cinético dos dados de variação de massa obtido por TGA em análise da degradação térmica de materiais elétricos isolantes, com o intuito de prever sua vida térmica (Ozawa, 2000).

O objeto de estudo de um estudo cinético está relacionado com a taxa temporal em que uma dada reação ocorre, como por exemplo, na cinética química, que investiga qual a velocidade que um determinado soluto varia sua concentração em solução, quando submetido a determinados fatores. Tais fatores podem ser o calor, radiações de alta energia, pressão, dentre outros, que atuam sobre o soluto por um período de tempo que pode ser curto ou tender para o infinito (Brandy e Humiston, 1986).

Os métodos de análise térmica medem durante um programa de temperatura controlado a variação de uma ou mais propriedades físico-química. Dentre estas propriedades estão a variação de massa, medida por análise termogravimétrica, TGA; de temperatura, mediada por análise térmica diferencial, DTA; entalpia, medida por calorimetria exploratória diferencial, DSC. Estas técnicas além de fornecerem

informações cinéticas a respeito da decomposição de um material, também fornecem outras informações a respeito do comportamento do material quando submetido a um aquecimento controlado (Galwey, 2004).

Durante o processo de degradação dos materiais há uma perda gradual de massa devido ao rompimento de ligações e formação de produtos voláteis (Capart et al., 2004). Como em polímeros a perda de massa ocorre como resultado da cisão das macromoléculas é possível obter informações cinéticas a respeito da forma como esta perda de massa ocorre através da análise termogravimétrica. Assim, é possível descrever o processo de decomposição de uma substância monitorando a perda ou ganho de massa, utilizando os princípios da cinética química avaliando a perda de massa em função do tempo ou temperatura (Dollimore e O'Connell, 1998; Galwey, 2004).

A análise cinética deve obter as particularidades de uma reação extremamente complexa através de um tratamento matemático. E assim como em cinética químicas, em cinética de estado sólido existe uma taxa temporal de perda de reagentes, porém usualmente não se expressa a variação de mudança de quantidade de reagentes sob a forma de concentração, e sim sob a forma de conversão de massa, simbolizada pela letra grega  $\alpha$ , e dada pela Equação 1,

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (\text{Equação 1}).$$

Onde  $m_0$ ,  $m_f$  e  $m_t$ , são respectivamente, a massa inicial, a massa final e a massa em uma dado tempo ou temperatura da reação (Wanjun et al., 2005). Isto porque a massa do material é monitorada e não sua concentração, permitindo assim avaliar as particularidades da forma como a massa é perdida (Burnham e Braun, 1999).

Informações sobre a taxa temporal de decomposição térmica de polímeros podem ser obtidas graduando a transferência de energia térmica ou em um nível de energia térmica constante. Em ambas as condições é assumido que a taxa de conversão de massa é uma função linear da perda de massa em função do tempo e é independente da temperatura, matematicamente isto é expresso pela Equação 2,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (\text{Equação 2}).$$

Onde  $d\alpha/dt$  é a taxa de reação,  $k$  é uma constante de proporcionalidade e é dada pela expressão empírica de Arrhenius, escrita sob a forma da Equação 3, e  $f(\alpha)$  é a função de conversão que descreve a forma como ocorre o processo de degradação.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equação 3}).$$

Onde  $A$  é o valor característico da freqüência com que as colisões ocorrem,  $E_a$  é a energia de ativação necessária para romper um mol de ligações, e é conhecida como uma barreira de energia que deve ser vencida para romper essas ligações. E os parâmetros  $T$  e  $R$  são, respectivamente, a temperatura absoluta e a constante dos gases ideais, 8,31451J/mol K.

A aplicação da equação de Arrhenius esta associada com a interpretação física em que se atribui a determinação experimental dos valores de energia de ativação para uma reação e fator de freqüência, relacionado à freqüência com que as colisões capazes de dissociar ligações ocorrem (Vyazovkin e Wight, 1997; Wanjun et al., 2005).

Assim a Equação de taxa pode ser reescrita sob a forma da Equação 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha).A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Equação 4}).$$

Admitindo que durante o processo de degradação a temperatura aumente sua intensidade gradualmente temos uma taxa de aquecimento ( $\beta$ ), descrita pela Equação 5, que é o incremento de temperatura por unidade de tempo.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{Equação 5}).$$

Assim, a Equação 4 pode ser reescrita para condições não isotérmicas através da relação mostrada na Equação 6, dando origem à equação de taxa para processos dinâmicos como mostra a Equação 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{Equação 6}).$$

$$\frac{d\alpha}{dT} \beta = A \left( \exp - \frac{E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (\text{Equação 7}).$$

A Equação 7 é uma equação diferencial empregada na determinação dos métodos cinéticos diferenciais. Entretanto alguns métodos cinéticos são originados a partir da integração da equação 7, para esta finalidade o modelo de reação  $f(\alpha)$  assume sua forma integral,  $g(\alpha)$ . A integral assume a forma da Equação 8.

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_i}^{\alpha_f} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{a}{\beta} \int_{T_i}^{T_f} \exp - \frac{E_a}{RT} dT \quad (\text{Equação 8}).$$

Sendo os limites da integral o início e o final do processo de degradação (Vyazovkin e Wight, 1997; Wang et al., 2004).

### 2.3.1 – O USO DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS EM ESTUDOS CINÉTICOS

Para estabelecer uma relação entre a temperatura e a constante de velocidade,  $k$ , em estudos cinéticos é utilizada a equação 3, determinada empiricamente por Svante Arrhenius em 1889. A partir desta equação é possível determinar experimentalmente a energia de ativação envolvida em um processo de cisão de ligações química, por exemplo. Embora muito aplicada na maioria dos métodos de análise cinética, a equação de Arrhenius tem sua justificativa baseada em observações empíricas (Burnham e Braun, 1999).

Por outro lado a teoria de transição de estado, que considera o fato de reagentes e produtos de uma reação em equilíbrio com um microestado ativado intermediário, relaciona a constante de velocidade da reação pela equação,

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp - \frac{E_s}{RT},$$

bem similar à equação de Arrhenius. Onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $h$  a constante de Planck. Ao contrário da equação de Arrhenius, o fator de frequência da equação de transição de estado é dependente da temperatura.

Enquanto o surgimento da dependência da temperatura no fator de frequência mostra que a Equação 3 de fato é uma equação empírica com bases teórica qualitativa, a distinção não é importante em um sentido prático. Se for assumido que

$E_s/R$  seja igual a 25.000K, a constante de taxa da teoria de transição de estado para as temperaturas de 427°C (700K) e 477°C (750K) é respectivamente  $0,00450 \text{ s}^{-1}$  e  $0,05211 \text{ s}^{-1}$ . Se a constante de taxa da teoria de transição de estado é ajustada para a equação de Arrhenius é obtido valores de  $4,1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  para o fator de frequência e 25.725K para o termo  $E_a/R$ . Por comparação  $k_B T/h$  é  $1,5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , para uma temperatura de 452°C. A dependência da temperatura no fator de frequência é absorvida pela energia de ativação, com uma compensação no fator de frequência (Burnham e Braun, 1999).

Desta forma a equação de Arrhenius trabalha em um intervalo de temperatura de 50°C com uma precisão excedendo uma parte em um milhão. Assim, ela pode ser considerada uma aproximação adequada para situações em que a dependência da temperatura sobre o fator de frequência é algumas vezes pequena, o que fundamenta sua aplicação em estudos cinéticos (Burnham e Braun, 1999).

### 2.3.2 – O MODELO DE REAÇÃO

De acordo com a literatura uma melhor descrição do processo de degradação em cinética de análise térmica é feita com base em no mínimo três parâmetros a energia de ativação, o fator de frequência e o modelo de reação, muitas vezes designados triplé cinético (Budrugaec et al., 2005).

Muitos métodos empregados em cinética de análise térmica obtêm a energia de ativação de modo independente dos demais parâmetros que constituem o triplé cinético. E muitas vezes a determinação dos demais parâmetros é ignorada, talvez, pelas limitações impostas pelos próprios métodos cinéticos. Ou então, é considerado um modelo cinético simples, que muitas vezes pode conduzir a interpretações indevidas sobre o processo de degradação do material (Budrugaec et al., 2005).

O modelo de reação que surge na equação de taxa básica para a cinética de degradação, descrita na Equação 2, substitui o fator de concentração para as equações de taxa aplicadas à cinética química. De acordo com a determinação deste modelo é possível prever se o processo de degradação de um polímero ocorre em uma série de reações em que os reagentes são convertidos diretamente em produtos, ou então, se uma série de reações paralelas estão envolvidas entre reagentes e produtos (Wang et al., 2004).

Na Tabela 2 estão relacionados alguns dos principais modelos de reação encontrados na literatura para descrever os processos cinéticos de degradação dos materiais poliméricos. São apresentados na Tabela 2 os modelos de reação na forma derivada  $f(\alpha)$ , e na forma integral  $g(\alpha)$  (Wang et al., 2004; Vyazovkin e Wight, 1997).

Tabela 2 – Expressões para os modelos de reações cinéticas (Dollimore e O'Connell, 1998).

	$f(\alpha)=(1/k)(d\alpha/dt)$	$g(\alpha)=kt$
<b>Mecanismo de contração geométrica</b>		
R1	1	$\alpha$
R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	$3(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<b>Mecanismo de difusão</b>		
D1	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
D2	$[\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1-2\alpha/3) - (1-\alpha)^{2/3}$
<b>Mecanismos de Mampel</b>		
F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
F3	$1/2(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^{-2}$
<b>Mecanismo sigmoidal - Avrami-Erofe'ev</b>		
A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$

As equações da Tabela 2 são equações empíricas baseado em aspectos qualitativos das reações de degradação. Para o mecanismo sigmoidal o processo de degradação ocorre através da formação de núcleos, pontos reativos que vão crescendo ao longo do processo de degradação. Os mecanismos geométricos são controlados pela divisa entre fases. O modelo de Mampel descreve reações que ocorrem pela formação de núcleos randômicos em uma partícula do material. Os mecanismos de difusão ocorrem quando há a formação de um ponto reativo que se difunde pelo material em uma, duas ou três dimensões (Wang et al., 2004).

O uso das equações descritas na Tabela 2, segundo Vyazovkin e Wight (1997), proporciona condições para, de um modo geral, descrever as reações cinéticas que são basicamente interpretados através de três parâmetros, que são o



modelo de reação, a energia de ativação e a frequência de colisões efetivas, sendo estes dois últimos os parâmetros os parâmetros de Arrhenius. Estes três parâmetros são reportados na literatura como o triplé cinético, sendo de fundamental importância o seu conhecimento para uma descrição elaborada do processo de degradação. Para Maciejewski (2000) a veracidade deste fato se deve à razão destes três parâmetros estarem envolvidos na Equação 2 que descreve a equação de taxa.

### 2.3.3 – MÉTODOS DE ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A partir da equação de taxa básica (Equação 4), foram desenvolvidos diversos métodos para estudar a cinética de degradação térmica de materiais no estado sólido. Estes métodos são utilizados para obter parâmetros cinéticos que permitam compreender o processo de degradação (Vyazovkin e Wight, 1997).

De acordo com Vyazovkin e Wight (1997), os parâmetros cinéticos podem ser obtidos através dos métodos de análise cinética de forma independente. Como por exemplo, a energia de ativação envolvida em um determinado processo pode ser calculada sem que haja um conhecimento prévio do modelo de reação e do fator de frequência, os quais são posteriormente determinados de acordo com a equação de taxa (Equação 4). Para a determinação dos parâmetros cinéticos são necessários no mínimo o uso de três taxas de aquecimento para uma análise não-isotérmica e três temperaturas isotérmicas para uma análise isotérmica.

Embora sejam bastante utilizados em estudo cinético de degradação de polímeros os métodos cinéticos em sua essência, admitem que a energia de ativação não sofra variação significativa em função da fração de conversão de massa. Porém, é reportado na literatura que a energia de ativação de muitas reações de degradação varia de forma significativa em função da fração de conversão. Isto de certo modo limita tais métodos por terem sua essência fundamentada em processo de degradação em que a energia de ativação é independente da fração de conversão de massa (Vyazovkin e Wight, 1997; Budrugaec, 2005).

Segundo Budrugaec (2005), é reportado que para muitos materiais poliméricos a energia de ativação ( $E_a$ ) é dependente da fração de conversão ( $\alpha$ ) de massa. A dependência de  $E_a$  em função de  $\alpha$  é fruto de um processo de degradação complexo, envolvendo reações paralelas, consecutivas e irreversíveis.

Como consequência a determinação do triplé cinético apresenta dificuldades para ser determinado baseado na equação de taxa. Embora existam métodos que apresentam uma boa aproximação para a determinação de tais parâmetros denominados *Métodos Isoconversionais*, que determinam a energia de ativação em função da fração de conversão de massa.

De acordo Budrugaec (2005), a determinação do modelo de reação, nos casos em que há variação de energia de ativação em função da fração de conversão de massa, se torna outro problema complicado de ser solucionado. Em alguns trabalhos é assumido, sem qualquer justificativa, que a degradação térmica de polímeros é descrita por um dos modelos de reação de Mampel. Entretanto existem outros trabalhos, segundo Budrugaec (2005), que a degradação de polímeros segue um modelo de reação do sigmoidal.

Dos métodos isoconversionais para o estudo de polímeros são amplamente empregados os métodos de Friedman, Ozawa-Wall-Flynn. Segundo Maciejewski (2000) a dificuldade na determinação do modelo de reação que muitas vezes é atribuída à dependência de  $E_a$  sobre  $\alpha$ , pode ser resolvida pelo uso de métodos que envolvam múltiplas taxas de aquecimento, como é o caso do método de Coats-Redfern. Este método vem sendo sugerido como uma alternativa para a determinação do modelo de reação de processos complexos de degradação de polímeros, sendo que este não é um método não isoconversional (Maciejewski, 2000; Budrugaec, 2005).

### 2.3.3.1 – MÉTODO DE FRIEDMAN

Método isoconversional baseado na suposição de que o modelo de reação é independente do programa de aquecimento. De acordo com este método de análise cinética para uma série de experimentos realizados em diferentes taxas de aquecimento, é possível determinar o valor da energia de ativação para cada fração de conversão de massa,  $\alpha$ , pelo ajuste linear da curva de  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$ , em que a inclinação da curva é igual a  $-E_a/R$ , conforme descrito na Equação 9.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 9}).$$

Sendo  $\alpha$  a fração de conversão de massa,  $\beta$  a taxa de aquecimento,  $T$  a temperatura absoluta,  $t$  o tempo,  $R$  a constante universal dos gases ideais (Friedman, 1964; Brown et al., 2000).

Segundo Brown et al. (2000), em seu trabalho original Friedman considerava apenas a possibilidade das reações serem governadas pelo modelo de Mampel. Embora atualmente seja conhecido que algumas reações sejam descritas por outros modelos de reação. Isto devido ao fato de que uma dependência  $E_a(\alpha)$ , sugere que a reação seja governada em termos de mecanismos de reações paralelas que envolvem múltiplas etapas, como é o caso dos modelos sigmoidais, de difusão e de contração geométrica.

Conhecendo o modelo de reação apropriado, é possível determinar o fator de frequência em função da fração de conversão de massa, através da extrapolação da curva isoconversional com o eixo  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  (Brown et al., 2000).

### 2.3.3.2 – MÉTODO DE OZAWA-WALL-FLYNN

Este método é relativamente simples e permite determinar a energia de ativação a partir dos dados de perda de massa versus temperatura, obtidos pela análise termogravimétrica através de diferentes taxas de aquecimento, sem um conhecimento prévio do modelo de reação (Erceg et al., 2005). A base de cálculo para o método de O-W-F é descrito matematicamente pela Equação 10.

$$\ln \beta = \ln \left[ A \frac{f(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 10}).$$

Pelo gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$ , para cada valor de fração de conversão de massa, é possível determinar a energia de ativação pela inclinação da curva, que é igual a  $-E_a/R$ . E conhecendo o modelo de reação é determinado o fator de frequência para cada fração de conversão de massas pela intercessão da curva com o eixo  $\ln(\beta)$  (Brown et al., 2000).

### 2.3.3.3 – MÉTODO DE COATS-REDFERN

O método de Coats-Redfern é um método que envolve a utilização de múltiplas taxas de aquecimento. Embora, com este método seja possível, com apenas uma única taxa de aquecimento determinar os parâmetros cinéticos, ele não mostra ser uma alternativa confiável na determinação da energia de ativação de processos em que existe uma dependência dela em relação à fração de conversão de massa (Brown et al., 2000).

Embora a taxa de aquecimento não afete a energia de ativação para desencadear o processo de cisão das ligações, este método permite obter um único valor de energia de ativação para todo o processo de degradação. Razão pela qual o método é criticado pela literatura, pois nem todas as reações cinéticas de degradação envolvem um único valor de energia de ativação em todo o processo (Brown et al., 2000).

O método de Coats-Redfern é descrito pela Equação 11,

$$\ln\left(\beta \frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Equação 11}).$$

De acordo com este método o gráfico de  $\ln(\beta g(\alpha)/T^2)$  em função de  $1/T$ , apresenta um comportamento linear sendo o inclinação da curva igual a  $-E_a/R$ . Contudo, pelo fato deste método envolver o modelo de reação na determinação da energia de ativação (Budrugaec, 2005).

Para a determinação do modelo de reação apropriado, é utilizada a forma integral do modelo de reação, como mostra a Equação 11. A partir do gráfico  $\ln(\beta g(\alpha)/T^2)$  em função de  $1/T$ , para todos os modelos descritos na Tabela 2, o que apresentar melhor coeficiente de correlação linear corresponde ao modelo de reação apropriado que descreve o processo de degradação (Budrugaec, 2005).

### 2.3.4 – CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS E NÃO-ISOTÉRMICAS

A análise termogravimétrica, com o objetivo de estudar a cinética de degradação de materiais poliméricos, pode ser realizada em condições isotérmicas, em que uma temperatura é mantida constante durante todo o processo de

degradação. Ou em condições não-isotérmicas ou dinâmicas, em que a temperatura sofre um incremento a cada intervalo de tempo (Cavalheiro et al., 1995; Brown et al., 2000).

Segundo Maciejewski (2002), experimentos isotérmicos devem iniciar à temperatura ambiente com uma taxa de aquecimento baixa ( $10$  a  $20$   $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até a temperatura isotérmica desejada. Este procedimento é adotado para assegurar que não haja diferença de temperatura entre a atmosfera de análise e a amostra. Além do mais, estudos da cinética de degradação isotérmica não podem ser realizados em temperaturas em que a fração de conversão de massa seja rápida e que uma significativa decomposição possa ocorrer durante o estabelecimento da isotérmica.

A grande diferença entre as duas modalidades de análise experimental se encontra basicamente em relação ao tempo necessário para o processo de degradação, em condições isotérmicas dependendo do material é requerido um tempo relativamente grande comparado com o necessário para realizar experimentos não isotérmicos. Durante um longo período de tempo em condições isotérmicas é bem provável que mudanças nas condições da análise possam ocorrer, podendo interferir de forma significativa a obtenção de dados capazes de descrever de forma confiável a cinética do processo de degradação (Vyazovkin e Wight, 1997).

## 2.4 – ESTABILIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS

Em geral, polímeros saturados apresentam uma baixa estabilidade térmica, sendo que muitos estão susceptíveis à degradação térmica em temperaturas inferiores a  $300$   $^{\circ}\text{C}$  (Scott, 1995).

A estabilidade térmica é uma propriedade de fundamental importância para qualquer material polimérico. Ela é uma característica que depende da natureza dos grupos químicos presentes, que determinam a energia necessária para a dissociação das ligações nas macromoléculas. Por se tratar de uma resistência à ação da energia térmica, a estabilidade térmica está diretamente relacionada ao nível de energia térmica que as macromoléculas podem receber sem que haja um ganho suficiente de energia que seja capaz de provocar as colisões efetivas dissociando as ligações químicas entre os átomos do polímero (Raemaekers et al., 1997; Rabello, 2000).

Mothé e Azevedo (2002) definem estabilidade térmica como a capacidade que o material possui de manter suas propriedades durante algum evento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. Quando produto acabado, a estabilidade térmica depende do ambiente imposto ao material e das funções que ele possa vir a desempenhar.

Existem alguns métodos disponíveis para retardar ou até mesmo evitar o processo de degradação dos polímeros. Dentre eles estão a modificação física do polímero, as reações com grupos terminais gerando derivados estáveis, o aumentar o grau de pureza do polímero para evitar que impurezas possam agir com catalisadores e acelerarem a degradação, o controle da microestrutura para evitar a difusão de oxigênio, e a adição de substâncias que atuem como estabilizadores (Rabello, 2000).

De acordo com McNeill (1997), através da modificação física é possível alterar o comportamento de degradação térmica das fases presentes na mistura, embora nem sempre seja possível obter um material termicamente estável em relação aos componentes individuais.

#### **2.4.1 – MISTURAS FÍSICAS**

Visando a melhoria das propriedades dos polímeros já existentes, com possibilidade de obter um material com um custo reduzido, misturas físicas ou blendas entre dois ou mais polímeros vêm sendo elaboradas com o intuito de manter ou aperfeiçoar algumas propriedades desejadas, tais como dureza, biodegradabilidade, resistência termo-mecânica, entre outras (Verhoogt et al., 1994).

A interação entre os homopolímeros ou copolímeros usados na mistura pode gerar uma estrutura final homogênea, com a presença de apenas uma única fase íntima de mistura de cada componente do sistema. Em uma escala microscópica a mistura pode ser considerada miscível em equilíbrio termodinâmico (Oréfice et al., 2004; Verhoogt et al., 1994).

Por outro lado, a mistura pode apresentar uma estrutura heterogênea, que ocorre quando a mistura apresenta fases distintas dos componentes individuais. Em uma escala microscópica a mistura é considerada imiscível (Oréfice et al., 2004; Verhoogt et al., 1994). Misturas imiscíveis podem ser classificadas de acordo com o grau de intimidade dos componentes individuais da blenda em compatíveis e

incompatíveis. Blendas imiscíveis compatíveis ocorrem quando a mistura não exhibe aparência de segregação entre os componentes, ou seja, tem boa adesão entre os componentes. As blendas imiscíveis incompatíveis apresentam separação entre as fases em ambas as escalas micro e macroscópica (Verhoogt et al., 1994).

As configurações apresentadas entre as fases da mistura influenciam de maneira direta nas propriedades finais do produto polimérico obtido, assim como, a compatibilidade dos componentes, o modo de processamento e a morfologia de cada fase presente (Verhoogt et al., 1994).

Em blendas miscíveis, geralmente ocorrem alterações na cristalinidade, comparada à cristalinidade dos componentes individuais que a constituem, apesar de apresentarem uma única temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , resultado da interação entre a fase amorfa dos componentes (Verhoogt et al., 1994).

As propriedades das blendas imiscíveis são controladas pela morfologia e pelo grau de compatibilidade dos componentes individuais. A morfologia depende do grau de viscosidade, modificação das interfaces, bem como das condições de processamento. Já o grau de compatibilidade é controlado pela interação entre as interfaces dos polímeros, que podem ser modificados pela adição de compatibilizantes ou reações de processamento (Verhoogt et al., 1994).

Um método bastante conhecido para determinar a miscibilidade de uma blenda é a caracterização térmica do material. Existem duas teorias que descrevem o comportamento entre as fases das blendas através da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e temperatura de fusão cristalina,  $T_m$  (Verhoogt et al., 1994).

A teoria de Flory-Fox descreve o comportamento entre as fases através da região amorfa da mistura e é expressa pela Equação 14,

$$\frac{1}{T_{g(\text{blenda})}} = \frac{W_1}{T_{g_1}} + \frac{W_2}{T_{g_2}} \quad (\text{Equação 14 - Equação de Fox}).$$

Conhecida como Equação de Fox, onde  $T_{g(\text{blenda})}$ ,  $T_{g_1}$  e  $T_{g_2}$  são as temperatura de transição vítrea da blenda, e de cada componente polimérico individual, respectivamente, e  $W_1$  e  $W_2$  são a fração de peso de cada componente da blenda (Maekawa et al., 1999).

Quando as regiões amorfas dos polímeros presentes na mistura são miscíveis elas apresentam uma tendência a terem apenas uma  $T_g$ , intermediária entre a dos componentes puros. Caso não seja miscível a mistura pode apresentar uma

tendência a miscibilidade com uma aproximação dos valores de  $T_g$  haverá a presença de dois valores de  $T_g$ , um para cada homopolímero, quando dois polímeros imiscíveis formam a blenda (Verhoogt et al., 1994).

Já a teoria de Flory-Huggins caracteriza o nível de miscibilidade do sistema a partir da temperatura de fusão cristalina. A mistura entre um polímero semicristalino e um polímero amorfo, em geral apresenta miscibilidade quando há uma depressão da  $T_m$  da blenda em relação aos polímeros puros (Verhoogt et al., 1994).

Uma análise apropriada da depressão do equilíbrio da temperatura de fusão pode ser fornecida através do parâmetro de interação  $\chi_{12}$  entre os dois polímeros da mistura obtida pela Equação 15, que é a expressão de Nishi-Wang (Verhoogt et al., 1994).

$$\frac{1}{T_{mb}^0} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_2}{\Delta H^0 V_1} \chi_{12} \phi_1^2 \quad (\text{Equação 15 – Equação de Nishi-Wang}).$$

Na Equação 15,  $T_{mb}^0$  e  $T_m^0$  são o equilíbrio das temperaturas de fusão do polímero semicristalino na blenda e no estado puro respectivamente,  $\Delta H^0$  é o calor de fusão do polímero semicristalino,  $V_1$  e  $V_2$ , são o volume molar da unidade repetitiva do polímero amorfo e semicristalino, respectivamente,  $\phi_1$  é a fração molar do polímero amorfo e  $R$  é a constante dos gases ideais. Com esta expressão o parâmetro de interação entre as fases pode ser calculado para uma blenda polimérica miscível, desde que as temperaturas de equilíbrio sejam conhecidas (Verhoogt et al., 1994).

A maioria das blendas são produzidas a partir de solução dos polímeros em um solvente comum, que ao evaporar dá origem à blenda, esta técnica é denominada evaporação-casting. Existem alguns exemplos na literatura em que as blendas são produzidas por processos mecânicos no estado fundido sendo ejetadas em um molde ou moldadas por compressão ou mesmo extrusão. Sendo que os processos mecânicos resultam em um maior grau de mistura íntima entre as fases da mistura (Verhoogt et al., 1994).



## 2.5 – POLÍMEROS NATURAIS

Os polímeros naturais ocorrem naturalmente no meio ambiente, e apresentam propriedades compatíveis a diversos polímeros sintéticos empregados como embalagens, membranas para processos de separação, entre outras aplicações técnicas (Edgar et.al., 2001; Nicholson, 1997). Dentre estes polímeros Nicholson (1997), destaca a celulose, “starch”, borracha e os polímeros bacterianos da família dos polihidroxicanoatos.

Uma das propriedades que colocam os polímeros naturais em privilégio em relação aos polímeros sintéticos é a sua biocompatibilidade, capacidade que estes materiais apresentam de serem assimilados por tecidos vivos sem que ocorra rejeição. Assim como, a biodegradabilidade, característica que os tornam suscetíveis a se degradarem quando em ambiente apropriado em velocidade maior que os derivados do petróleo (Nicholson, 1997).

Além de serem biodegradáveis e biocompatíveis os polímeros naturais também apresentam propriedades que facilitam sua aplicação em manufatura de objetos similares a diversos polímeros sintéticos, porém de forma a minimizar os prejuízos causados pelo lixo plástico no meio ambiente. Embora a persistência deste material polimérico sintético no meio ambiente não seja o responsável pela poluição, e sim o mau uso feito pela indústria em função do custo de produção destes polímeros (Nicholson, 1997).

Porém para uma aplicação mais diversificada dos polímeros naturais ainda são necessárias pesquisas capazes de aprimorar as propriedades e o custo dos polímeros naturais para que eles se tornem competitivos aos polímeros obtidos pro via sintética é necessário (Nicholson, 1997; Ojumu et al., 2004).

### 2.5.1 – OS POLIHIDROXIALCANOATOS

No início do século passado, o cientista francês Lemoigne isolou uma substância acumulada no meio intracelular da bactéria *Bacillus magaterium* na forma de grânulos. Esta substância já havia sido observada inicialmente por Beijerinck em 1888, no meio celular de bactérias através de microscópio. Muitos anos mais tarde a substância isolada por Lemoigne foi caracterizada como um homopoliéster de hidroxiácidos do tipo 3-hidroxi-butírico (Verhoogt et al., 1994; Braunegg et al., 1998),

que apresenta a estrutura química geral esquematizada na Figura 5, sendo R um grupo metil (CH<sub>3</sub>) (Braunegg et al., 1998).

Mais de 100 poliésteres do tipo hidroxialcanoatos já foram identificadas e caracterizadas na literatura (Zinn et al., 2001). Constituindo deste modo, uma classe de polímeros bacterianos conhecida como Polihidroxialcanoatos, PHAs, que por serem de origem natural possuem características que permitem classificar este grupo de polímeros como biodegradáveis (Gonzalez et al. 2005).

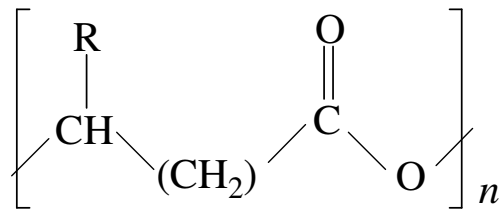


Figura 5 – Estrutura Geral dos POLIHIDROXIALCANOATOS (Braunegg et al., 1998).

Os PHAs são produzidos por uma ampla variedade de bactérias, que sintetizam e acumulam este tipo de polímero como uma fonte de reserva de carbono e energia (Koning & Lemstra, 1993), em condições limitadas de nutrientes, tais como, nitrogênio, fósforo, enxofre, oxigênio, ou magnésio, e na presença de uma fonte de carbono em abundância (Zinn et al., 2001).

A composição do substituinte (*R*) é que caracterizam a unidade repetitiva do polímero, proporcionando polímeros estruturalmente diferentes com algumas características similares (Braunegg et al., 1998). Assim eles podem ser separados em duas classes, de acordo com o número de carbonos da unidade de repetição. Na primeira estão os PHAs de cadeia curta, PHAs<sub>scl</sub>, com o número de três e cinco carbonos na cadeia principal da unidade repetitiva. Em geral estes PHAs são frágeis como consequência de sua elevada cristalinidade, gerando um material com elevados módulos (Khanna & Srivastana, 2005).

Na segunda os de cadeia média, PHAs<sub>mcl</sub>, com número de átomos de carbono por unidade repetitiva maior que seis, estes polímeros são elastômeros semi-cristalinos com baixo ponto de fusão, baixa resistência a tração e alta alongação na fratura, podendo ser utilizados como borrachas biodegradáveis (Sánchez et al., 2003).

Apesar do grande número de monômeros identificados como constituintes dos PHAs, o custo de produção faz com que apenas alguns poucos polímeros desta

classe sejam produzidos em maior quantidade, sendo assim melhor caracterizados pela literatura (Zinn et al., 2001).

O principal fator que torna os PHAs um dos polímeros mais estudados é sua biodegradabilidade. Eles são degradados tanto em ambientes aeróbicos como anaeróbicos pela ação enzimática de diversas bactérias e fungos (Braunegg et al., 1998). Eles são vistos por estes microrganismos como uma fonte de energia. Os microrganismos colonizam a superfície do polímero e secretam enzimas que quebram as ligações da cadeia polimérica. As frações de moléculas formadas são usadas pelos microrganismos como fonte de carbono. A taxa de biodegradação depende de diversos fatores tais como área superficial, temperatura, umidade, pressão, pH, dentre outros (Ojumu et al., 2004).

A aplicabilidade destes polímeros é bastante diversificada, uma delas pode ser a produção de fibras e filmes para a confecção de embalagens biodegradáveis, fabricação de garrafas, bem como utilizados em diversas áreas da agricultura e indústria alimentícia (Steinbüchel & Fächtenhusch, 1998). Na medicina, é um material com elevado potencial de aplicação. Dentre elas a utilização na síntese de matrizes de fármacos para liberação controlada de drogas ou hormônios, produção de fios de sutura cirúrgica e implantes ósseos. Na agricultura também pode ser utilizado como produtos de liberação de reguladores de crescimento de plantas ou pesticidas. Contudo o custo de produção limita as aplicações destes polímeros a usos especiais (Steinbüchel & Fächtenhusch, 1998; Serafim et al., 1997).

#### **2.5.1.1 – O HOMOPOLÍMERO DE HIDROXIBUTIRATO E COPOLÍMEROS COM HIDROXIVALERATO – PHAs DE CADEIA CURTA**

O homopolímero polihidroxibutirato (PHB) apresenta características termoplásticas (Ojumu et al., 2004). Esta propriedade permite que o PHB seja processado pelas técnicas convencionais a partir do estado fundido. Ele pode ser extrusado, técnica utilizada para obter materiais expandidos sob a forma de filmes, tubos entre outras, ou moldado (Koning & Lemstra, 1993; Rabello, 2000), sendo um material compatível para a produção de embalagens (Ojumu et al., 2004).

As cadeias poliméricas do PHB são completamente lineares e devido à sua excelente estereoregularidade, configuração espacial que os átomos da unidade repetitiva adquirem que possibilita um arranjo espacial regular, o PHB é um material altamente cristalino à temperatura ambiente. Entre 60 e 80% de sua massa em peso

esta em geral na forma cristalina, sendo um polímero duro e relativamente frágil, limitando suas aplicações (Braunegg et al., 1998; Verhoogt et al., 1994).

O grau de cristalinidade é uma característica muito importante para os polímeros, pois determina propriedades mecânicas como módulo elástico, resistência ao escoamento, dureza, entre outras. À medida que o grau de cristalinidade aumenta estas propriedades são modificadas, podendo ser indesejadas para certas aplicações (Kong & Hay, 2002; Canevarolo et al., 2002).

Para superar a fragilidade apresentada pelo PHB, e obter novos materiais baseados no PHB três aproximações vêm sendo adotadas. Uma delas é a biosíntese de copolímeros contendo unidades repetitivas de outros hidroxialcanoatos além das unidades de 3-hidroxiacetato. Como por exemplo, o poly[(R)-3-hidroxiacetato-co-(R)-3-hidroxiacetato), poly[(R)-3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato), poly[(R)-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) e poly[(R)-3-hidroxiacetato-co-(R)-3-hidroxiacetato), dentre diversos outros copolímeros sintetizados pelas bactérias de acordo com a fonte de carbono disponível. Com a variação das estruturas químicas das unidades repetitivas os copolímeros produzidos apresentam uma variedade de temperaturas de fusão, cristalinidade e propriedades mecânicas, apenas variando a porcentagem de unidades repetitivas de cada copolímero (Saad & Seliger, 2004).

A segunda aproximação é a preparação de blendas miscíveis de PHB com outros polímeros biodegradáveis. A terceira é utilizar caminhos químicos e biológicos para produzir copolímeros em bloco (Saad & Seliger, 2004).

Quando a fonte de alimentação de determinadas bactérias é uma mistura de ácido propiônico com glicose elas sintetizam um copolímero denominado poli(hidroxiacetato-co-hidroxiacetato), P(HB-HV), de forma randômica (Gagnon et al., 1992), em que as unidades repetitivas de HB e HV são distribuídas ao longo da macromolécula de forma aleatória (Canevarolo, 2002).

As cadeias de P(3HB-*mol*HV) possuem conformação cristalina. As propriedades deste copolímero variam com a porcentagem do conteúdo de hidroxiacetato, 3HV. A temperatura de fusão mínima do copolímero é de aproximadamente 80°C, isso para um conteúdo de 30% em mol de 3HV, abaixo desta proporção a rede cristalina de P(3HB) é dominante, em quanto que, acima desta proporção as unidades de 3HB estão incrustadas em uma matriz cristalina de P(3HV) (Braunegg et al., 1998).

O hidroxivalerato, HV, é uma unidade repetitiva constituinte dos PHAs que possui como radical R um grupo etílico ( $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ) (Braunegg et al., 1998). Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades do PHB e copolímeros com HV.

Tabela 3 – Propriedades do PHB e copolímeros P(HB-HV) com diferentes porcentagens de hidroxivalerato, modificada de Verhoogt et al. (1994).

<i>Propriedade</i>	<i>Polihidroxibutirato (PHB)</i>	<i>P(3HB-%molHV)</i>	
		<i>4%</i>	<i>20%</i>
<i>Temperatura de fusão cristalina (°C)</i>	175	157	102
<i>Cristalinidade (%)</i>	80	69	39
<i>Temperatura de transição vítrea (°C)</i>	4	2	-8
<i>Alongamento na ruptura (%)</i>	6	–	–
<i>Resistência à tração (MPa)</i>	40	36	22
<i>Módulo elástico (GPa)</i>	1,7	8	10

A baixa cristalinidade e temperatura de transição vítrea conferem ao P(3HB-%molHV) melhores propriedades mecânicas, tais como módulo elástico, resistência à tração, que melhoram com o aumento da porcentagem de hidroxivalerato, o que o torna um termoplástico melhor que o homopolímero P(3HB) (Braunegg et al., 1998).

De acordo com Nguyen et al. (2002), os Poli(3-hidroxialcanoatos) são termicamente instáveis quando presentes em temperaturas próximas ao ponto de fusão. Para o PHB a instabilidade ocorre entre 160 e 180°C e para os copolímeros com HV a instabilidade se situa em temperaturas acima de 160°C, esta temperatura varia em função da concentração de HV no copolímero bem como da massa molecular do copolímero (Gonzalez et al., 2005; Lehrle et al., 1995).

O processo de degradação do homopolímero de hidroxibutirato tem início próximo de sua temperatura de fusão, entre 160 e 180°C, havendo a possibilidade de sofrer redução na massa molecular quando mantido em temperaturas abaixo da  $T_m$ . Isso faz do PHB um material com muitas limitações para aplicações que requeiram as técnicas convencionais de processamento por serem susceptíveis a se degradarem durante as etapas de processamento (Gonzalez et al., 2005).

O processo de degradação térmica do homopolímero PHB é bem caracterizado na literatura. A degradação térmica do PHB ocorre quase que

exclusivamente pela cisão randômica das cadeias, por um mecanismo envolvendo um estado de transição de ligações do sexto membro do anel, como esquematizado na figura 6. E de certo modo é similar para os copolímeros (Lehrle et al., 1995).

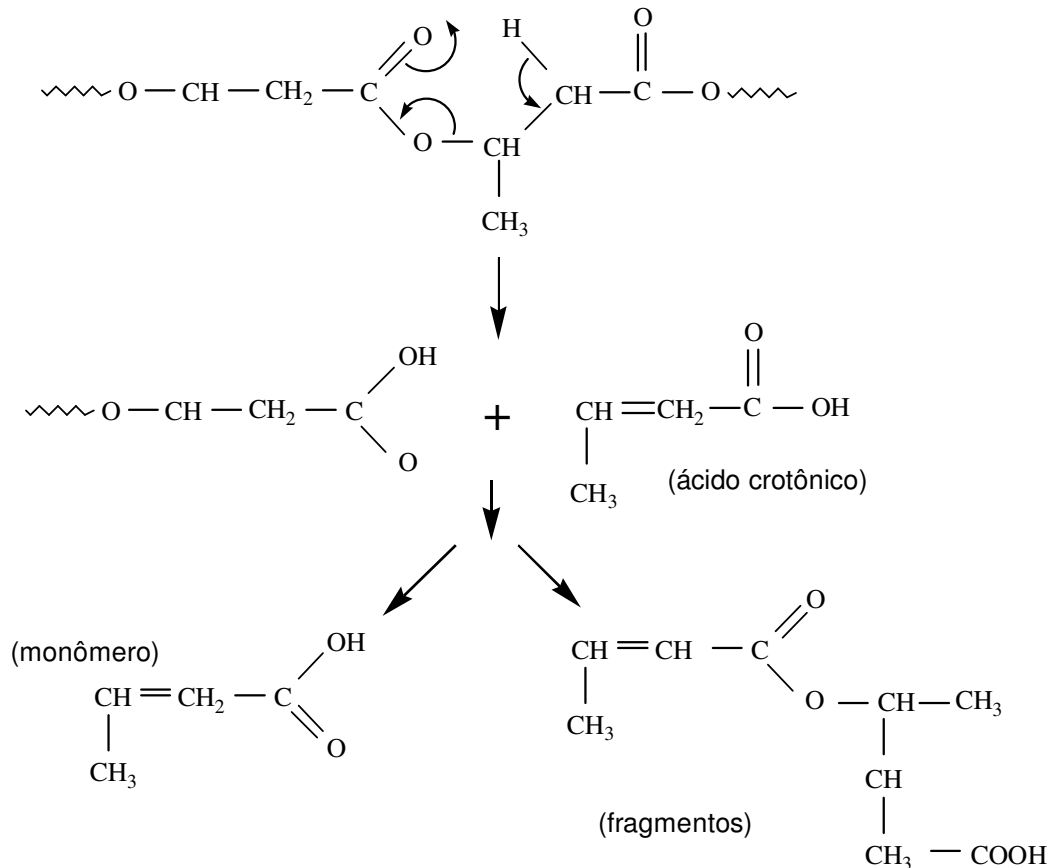


Figura 6 – Cisão esquemática de uma cadeia polimérica de polihidroxiacetato de butirato modificado de Lehrle et al., 1995; Gonzalez et al., 2005.

Gonzalez e seus colaboradores concluíram que a composição e produção dos produtos de degradação dependem da faixa de temperatura em que se encontra o PHB. Assim, entre 170°C e 200°C, eles identificaram que água é produzida como uma consequência da condensação de hidroxila e grupos ácidos originalmente presentes como grupos de fim de cadeia das macromoléculas. Entre 200 e 300°C, monômeros de ácido crotonico, di, tri ou tetra monômeros de HB, foram identificados nos produtos de degradação. Oligômeros como tetramonômeros não são voláteis nesta temperatura, ficando como resíduos junto ao polímero. Acima de 300°C eles identificaram propeno e dióxido de carbono como principais produtos de degradação (Gonzalez et al., 2005).

Devido a baixa estabilidade térmica e elevada cristalinidade dos PHAs<sub>SCL</sub>, misturas físicas vêm sendo formuladas para modificar estas características, apresentado como uma alternativa para diversificar as áreas de aplicação destes polímeros (Verhoogt et al., 1994).

## 2.5.2 – ÉSTERES DE CELULOSE

A celulose, conhecida quimicamente como poli[ $\beta$ -(1-4)-D-glucopirano], é um dos polímeros naturais mais abundante na natureza, sendo encontrada na parede celular de plantas, e possui a estrutura química geral mostrada na figura 7. É um polissacarídeo que apresenta elevado grau de cristalinidade e de grupos hidroxila (Kiran et al., 1998). A partir da celulose é possível obter através de reações químicas com os grupos hidroxila, OH, da unidade repetitiva, polímeros derivados com características similares aos materiais plásticos convencionais (Canevarolo, 2002).

Existem duas razões para a produção e utilização em maior escala de derivados de celulose. Uma delas é que a celulose é pouco solúvel nos solventes comuns e se decompõe antes mesmos de atingir o estado fundido. Em segundo as propriedades físicas, como por exemplo, o parâmetro de solubilidade que podem ser modificados através da substituição dos grupos hidroxilas por outros grupos funcionais (Edgar et al., 2001).

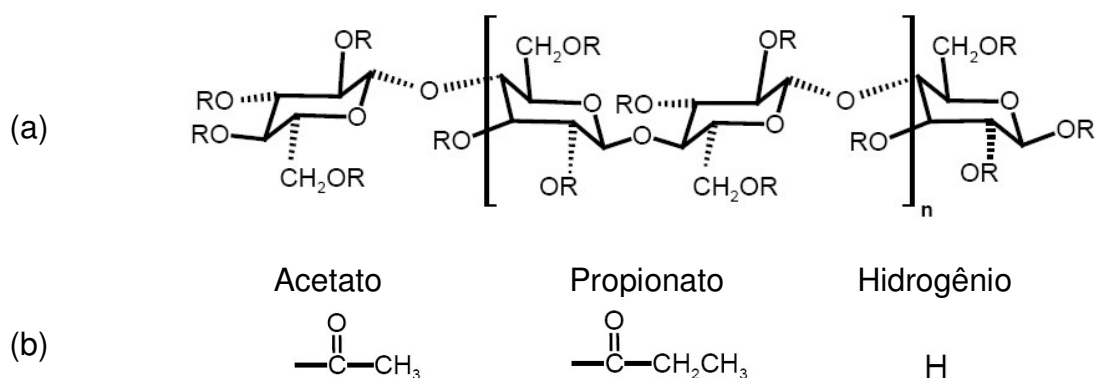


Figura 7 – (a) Representação esquemática da unidade repetitiva da celulose, sendo os radicais **R** átomos de hidrogênio. (b) Representação estrutural dos radicais, **R**, na estrutura química de acetato propionato de celulose (Gardner et al., 2004).

Os derivados de celulose, como os ésteres de celulose obtidos pela reação de substituição dos grupos hidroxilas por grupos ésteres, podem controlar as características estruturais, químicas e físicas do polímero derivado de acordo com o grau de substituição. A substituição de grupos hidroxilas por grupos acetato e propionato dão origem ao acetato propionato de celulose (CAP), como mostra a Figura 7 (Edgar et al., 2001; Gardner et al., 2004).

Os ésteres de celulose como propionato de celulose, acetato propionato de celulose, butirato acetato de celulose, entre outros, são bastante utilizados na fabricação de produtos de papel, fibras, filmes e membranas, e por apresentarem características termoplásticas são usados na fabricação de embalagens (Kiran et al., 1998). Em geral os ésteres de celulose são materiais semi-cristalinos, sendo a porcentagem de cristalinidade dependente do grau e tipo de grupo funcional que substitui os grupos hidroxilas (Edgar et al. 1998).

O derivado da celulose acetato propionato de celulose tem sido produzido nos últimos anos para uma grande variedade de aplicações. As propriedades funcionais deste polímero diferem da celulose devido ao grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos acetato e propionato na unidade repetitiva da celulose. Em função da substituição dos grupos hidroxilas o CAP apresenta uma resistência térmica moderada comparada à celulose (Yu e Gray, 1998; Edgar et al., 2001).

### **2.5.3 – MISTURAS ENTRE PHAs<sub>SCL</sub> E CAP**

O polihidroxibutirato tanto como homopolímero com formando copolímeros, apresenta muitas limitações para serem utilizados como termoplásticos. Dentre estas limitações podem ser citadas a sua instabilidade térmica e a sua alta fragilidade devido à elevada cristalinidade. Em função destas limitações a preparação e caracterização de blendas com PHB vêm nos últimos anos ganhando um interesse significativo de pesquisa (Maekawa et al., 1999).

O homopolímero PHB tem sido misturado com polímeros como poliacetato de vinila, polioxido de etileno, poliálcool de vinil, formando blendas parcialmente biodegradáveis, ou então blendas completamente biodegradáveis quando misturado com policaprolactona, ou derivados da celulose, como propionato de celulose, propionato acetato de celulose, butirato acetato de celulose, entre outros (Maekawa et al., 1999).



Scandola et al. (1992) em sua revisão descreve que a miscibilidade entre as blendas de PHB e Acetato Propionato de Celulose, CAP, é boa em uma proporção de 5 a 60% de PHB. Nesta faixa de conteúdo de PHB a interação entre a fase amorfa é homogênea, exibindo um único valor de  $T_g$ , que decresce linearmente à medida que o conteúdo de PHB é aumentado.

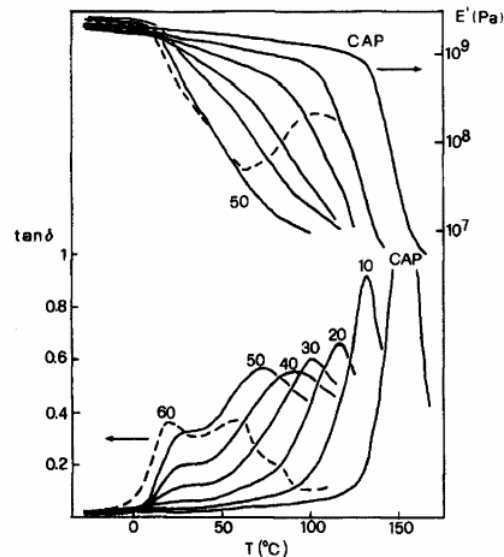


Figura 8 – Análise dinâmico mecânica para a blenda de PHB/CAP com porcentagem em massa de PHB de 10-60% (Scandola et al., 1992).

A boa interação entre as fases é mostrada no gráfico de análise dinâmico mecânica na Figura 8, em que a tangente de  $\delta$ , que representa a temperatura de transição vítrea da blenda de PHB com acetato propionato de celulose, mostra uma tendência a apresentar um único pico o que indica que a parte amorfa da mistura possui um grau de miscibilidade elevado (Scandola et al., 1992).

O decréscimo do módulo de armazenamento nas misturas comparado ao CAP puro reforça a idéia de que este sistema apresenta miscibilidade. Em geral o módulo de armazenamento cai bruscamente quando é atingido a transição vítrea, como é observado para o CAP. Para as misturas esta queda é reduzida até a proporção de 50/50%w dos polímeros. Entretanto, com 60% de PHB é observada uma relaxação de tensão devido à transição vítrea deste polímero, com queda do módulo de armazenamento, e posterior elevação devido às cadeias de CAP ainda terem movimentos restritos. Isto mostra a má miscibilidade entre as fases da mistura para porcentagens maiores de PHB (Scandola et al., 1992; Cassu e Felisberti, 2005).

### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

O estudo cinético de degradação térmica foi realizado a partir de misturas físicas formuladas entre acetato propionato de celulose e polihidroxicanoatos de cadeia curta. A Tabela 4 relaciona as propriedades fornecidas pelos fabricantes dos polímeros utilizados.

Tabela 4 – Características dos polímeros utilizados para a formulação das misturas físicas.

	Polímero	Procedência	M <sub>w</sub> (Da) <sup>(1)</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>(2)</sup>	
	Acetato propionato de celulose	CAP <sup>(3)</sup>	Aldrich	15.000	188
PHAS <sub>SCL</sub>	Poli(hidroxi)butirato	PHB	PHB Industrial	640.000	172
	Poli(hidroxi)butirato -8%-Valerato)	P(HB-8HV)	Aldrich	92.000	–
	Poli(hidroxi)butirato -14%-Valerato)	P(HB-14HV)	Aldrich	153.000	131
	Poli(hidroxi)butirato -22%-Valerato)	P(HB-22HV)	Aldrich	188.000	133

(1) Massa molecular média;

(2) Temperatura de fusão;

(3) Grau de deshidroxilação do CAP em massa: 0,6% de acetato, e 42,5% de propionato;

#### 3.2 – OBTENÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

As misturas foram obtidas a partir de soluções de 1m/m em 70%clorofórmio/30%octanol com os PHAS<sub>SCL</sub> e o acetato propionato de celulose. As soluções foram levadas a um sistema de refluxo para a solubilização completa dos polímeros por 12 horas a uma temperatura de aproximadamente 50 °C.

Após a completa solubilização dos polímeros foram preparadas as misturas para a obtenção de filmes com massa média aproximada de 1,2g. As misturas PHAS<sub>SCL</sub>/CAP foram preparadas nas proporções (v/v) de 5% e 10% de PHAS<sub>SCL</sub> e 95% e 90% de CAP, respectivamente. A partir dessa solução foram obtidos filmes densos através do processo de evaporação do solvente em atmosfera controlada.

As misturas, em solução, foram agitadas por 12 horas e em seguida descansaram por mais 12 horas. Após este período elas foram despejadas em

placas de petri de vidro, e levadas para estufa de baixo vácuo, para que a atmosfera ficasse saturada com solvente. Foram mantidas a uma temperatura entre 40 e 45 °C, até que todo solvente evaporasse por, em média, 36 a 48 horas.

### **3.3 – ESTUDO DA MISCIBILIDADE ENTRE AS FASES**

#### **3.3.1 – CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA**

O grau de miscibilidade da região amorfa das blendas formuladas foi avaliado através do comportamento termo-mecânico através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA). A análise de DMA mede de forma separada o comportamento mecânico sob o efeito de tempo e temperatura da fase cristalina e amorfa do polímero (Lucas et al., 2001). Este ensaio permite a determinação da temperatura de relaxação da transição vítrea do polímero devido à análise em separado das modificações microscópicas da fase amorfa.

Das misturas obtidas, a caracterização do grau de miscibilidade pela fase amorfa, foi realizada através de corpos de prova retangulares com dimensões de 22,5 x 8,2 x 0,21 mm ( $\pm 10\%$ ). A mesma análise foi realizada também com os filmes de 100%CAP. As análises foram realizadas em um TA Instruments DMA 2980 multi-freqüência, com clamp tipo garra, freqüência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 4 °C/min, na faixa de temperatura de -90 a 210 °C, utilizando nitrogênio como gás de resfriamento.

#### **3.3.2 – CARACTERIZAÇÃO POR FTIR**

A absorção de radiação pelas moléculas de uma substância causa transições no estado rotacionais e vibracionais dos átomos ou grupos atômicos. Essas vibrações fornecem informações a respeito das ligações químicas dos constituintes atômicos, isto porque cada ligação absorve comprimento de onda específico para alterar seus estados roto-vibracionais. Através desta radiação absorvida é possível identificar as ligações presentes, grupos químicos entre outras características estruturais particulares do polímero.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permite detectar a presença de ligações secundárias entre as macromoléculas em uma mistura pela formação de pontes de hidrogênio, ou até mesmo a formação de

ligações de natureza primárias. Isto faz desta técnica uma ferramenta útil para a caracterização do nível de miscibilidade entre as fases presentes na mistura através de ligações químicas formadas após a preparação das misturas. Isto porque as ligações de hidrogênio entre as macromoléculas contribuem para um melhor nível de interação entre as fases em uma mistura.

Para o estudo do grau de interação entre os componentes das blendas, foi utilizado um Espectrofotômetro de Infra-Vermelho com Transformada de Fourier Prestige 21 produzido pela Shimadzu, disponível no SEPOL/LAMAV/CCT/UENF. Os espectrogramas foram obtidos a partir dos filmes à temperatura ambiente de 24 °C e umidade entre 40 e 35%, subtraindo o background do meio. Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.5 – MEDIDA DA VARIAÇÃO DE MASSA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

A estabilidade térmica, medida através do perfil de perda de massa sob o efeito de transferência de calor, foi estudada utilizando um sistema de análise termogravimétrica SDT 2960 – TA instruments, disponível na UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. A partir dos dados de perda de massa em função do tempo e temperatura foram obtidos os parâmetros cinéticos que descrevem o processo de degradação térmica.

Os filmes das misturas formuladas, assim como os dos polímeros puros, foram cortados em pequenos pedaços para melhorar a distribuição de calor. As análises dinâmica e isotérmica foram realizadas para cada filme, sendo que para as dinâmicas foram realizadas quatro análises e para as isotérmicas apenas três. As duas modalidades de análise foram realizadas em placas de platina contendo  $10 \pm 0,3$  mg de massa, em atmosfera inerte de hélio, com um fluxo de 100 ml/min.

O gás Hélio foi utilizado como atmosfera inerte para evitar a ocorrência de reações de oxidação após a iniciação da degradação dos polímeros. Isto porque, o Hélio contém menos impurezas que o Nitrogênio, que não foi utilizado com gás de arraste por conter determinada quantidade de impurezas. As impurezas presentes na atmosfera de degradação poderiam promover a oxidação do polímero durante a análise mascarando os dados de variação de massa. Além do mais o hélio possui uma condutividade térmica de  $17,77 \times 10^{-2}$  J/smK, menor que a do nitrogênio bastante utilizado nestes experimentos. Isto pode evitar que a energia térmica transferida para

a amostra por radiação seja perdida para a atmosfera de análise, o que poderia mascarando os resultados retardando os eventos térmicos.

### **3.5.1 – ANÁLISE DINÂMICA**

Para a obtenção de parâmetros cinéticos com boa precisão, foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, nas condições experimentais descritas no item anterior. As taxas de aquecimento foram determinadas dentro de um intervalo de temperaturas em que nenhum evento térmico pudesse ser mascarado por uma rápida degradação do material, embora, não exerçam influência direta na determinação dos parâmetros cinéticos taxas intermediárias às utilizadas.

### **3.5.1 – ANÁLISE ISOTÉRMICA**

As análises isotérmicas foram realizadas utilizando três temperaturas isotérmicas diferentes com intervalos de 10°C entre elas. Para os PHAs<sub>SCL</sub> foram utilizadas as temperaturas isotérmicas de 230, 240 e 250 °C. Para as misturas e para o CAP as temperaturas isotérmicas foram de 250, 260 e 270°C. As temperaturas isotérmicas foram selecionadas de acordo com as análises dinâmicas, em média 10°C abaixo da temperatura equivalente a 5% de perda de massa.

Para evitar a não homogeneização de calor nas amostras, quando atingida a temperatura isotérmica, foi realizado um aquecimento dinâmico de 20°C/min, até a temperatura de degradação isotérmica.

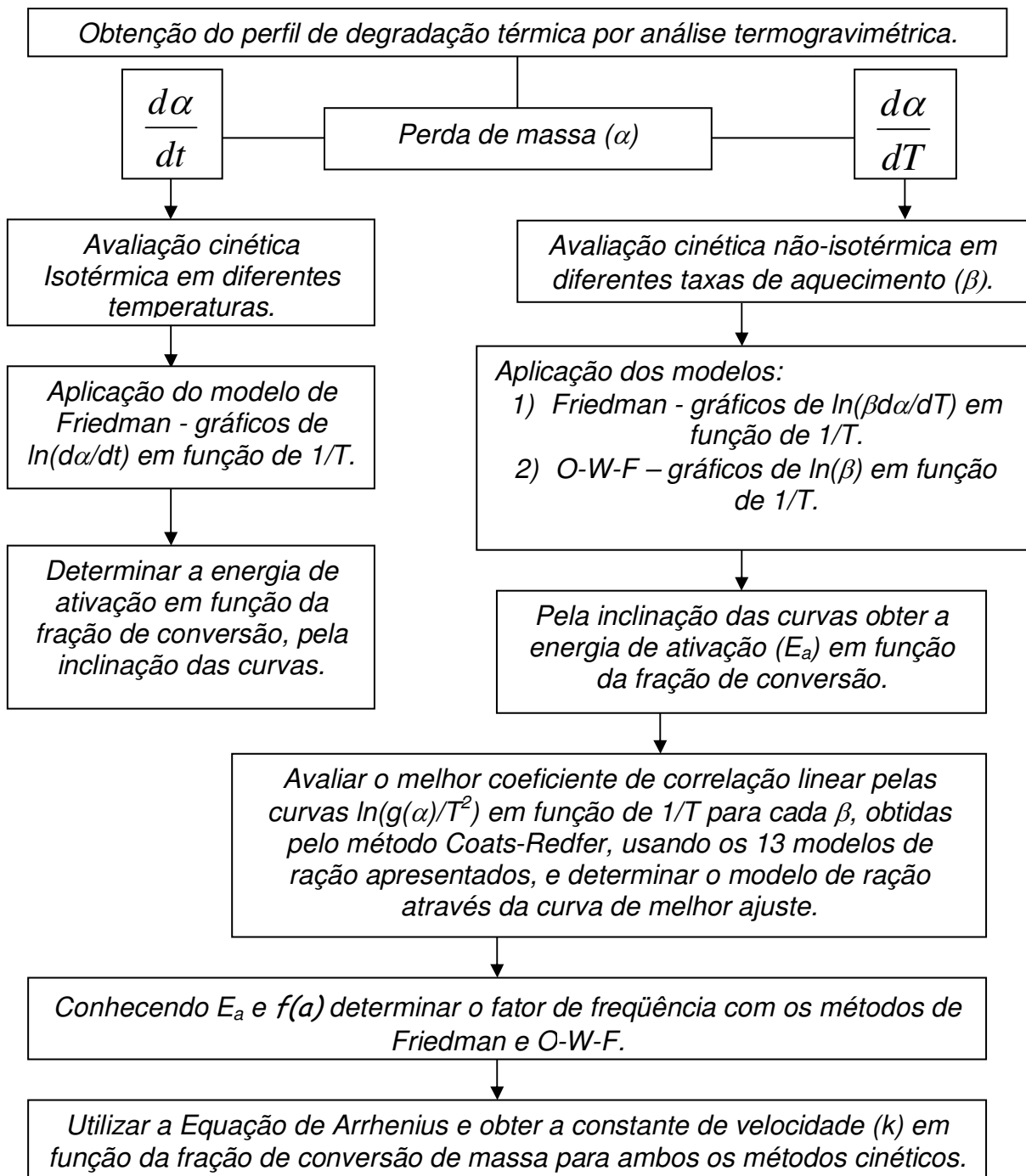
## **3.6 – ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

A análise termogravimétrica registra a variação de massa que as amostras sofreram em função da temperatura quando submetidas a um aquecimento controlado, originando os dados não-isotérmicos ou dinâmicos. Quando a variação de massa é registrada em função do tempo em uma temperatura fixa, são gerados os dados isotérmicos.

Tanto nas análises isotérmicas quanto nas dinâmicas a derivada da curva de variação de massa, para a região em que é registrada a perda de massa, foram utilizadas para a obtenção dos parâmetros cinéticos através dos métodos

isoconversionais de Friedman, Ozawa-Wall-Flynn. O método de Coats-Redfern foi aplicado para a determinação do modelo de reação. Isto porque os outros dois métodos apresentam restrições quanto à determinação do modelo de reação.

O fluxograma, mostrado abaixo, resume a utilização dos métodos cinéticos empregados para a obtenção dos parâmetros cinéticos necessários para a descrição da estabilidade térmica dos polímeros estudados.



## **4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 – BLENDA OBTIDAS**

Os filmes densos nas composições de 100%CAP/0%PHAs<sub>scl</sub>, 95%CAP/5%PHAs<sub>scl</sub>, 90%CAP/10%PHAs<sub>scl</sub> e 0%CAP/100%PHAs<sub>scl</sub>, foram obtidos pelo método de evaporação de solvente “casting”.

Após a evaporação do solvente os filmes 0%CAP/100%PHAs<sub>scl</sub> apresentaram um aspecto opaco com coloração branca, isto provavelmente devido ao grau de cristalinidade característica destes polímeros na temperatura ambiente. Os filmes também mostraram um comportamento frágil sendo quebradiços.

O filme 100%CAP/0%PHAs<sub>scl</sub> apresentou um aspecto translúcido, resultado de semi-cristalinidade característica deste polímero. Contudo, devido à sua temperatura de transição vítrea ser elevada (Scandola et al., 1992) este filme apresentou um comportamento rígido, sendo facilmente fraturado.

Para as misturas de 95%CAP/5%PHAs<sub>scl</sub> e 90%CAP/10%PHAs<sub>scl</sub>, após a evaporação do solvente, os filmes apresentaram-se menos translúcido que o filme de CAP puro, isto devido a presença de PHAs<sub>scl</sub> nas misturas. Em relação ao comportamento rígido apresentado pelo CAP individual, foi possível observar uma redução no comportamento rígido das misturas. Os filmes com conteúdo de PHAs<sub>scl</sub> de 10% apresentaram uma flexibilidade melhor que os de 5% e 0%, sendo menos frágil. Isto mostra que a adição de polihidroxialcanoatos de alguma maneira contribui para uma maior mobilidade das cadeias de CAP, o que provavelmente indica que os PHAs<sub>scl</sub> atuam de forma a permitir uma melhor mobilidade das cadeias nas blendas, comportamento similar ao de lubrificantes.

### **4.2 – ESTUDO DA MISCIBILIDADE ENTRE AS FASES**

#### **4.2.1 – CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA**

Os filmes densos obtidos neste trabalho pela técnica de evaporação de solvente, foram avaliados por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), como o objetivo de investigar o nível de interação entre as fases formadoras dos filmes a nível molecular.

Informações a respeito do comportamento dinâmico-mecânico das misturas formadas entre CAP e PHAs<sub>scl</sub>, são bastante limitadas na literatura. Alguns trabalhos mostram a possibilidade de misturas com boa interação entre as fases até um determinado conteúdo de PHB. Com relação aos copolímeros pouca informação é encontrada, apenas é mencionada a possibilidade de sistemas formulados com CAP apresentarem certo grau de miscibilidade dependendo do conteúdo de hidroxivalerato (Scandola et al., 1992).

O trabalho realizado por Scandola et al. (1992) apresenta um estudo dinâmico-mecânico de blendas de CAP/PHB e CAB/PHB em diferentes composições, mostrando que estas misturas exibem um comportamento miscível, dentro de uma determinada faixa de composições. As misturas foram feitas em um misturador mecânico e moldadas por injeção em temperaturas entre 190 e 235 °C, isto para evitar a degradação térmica do PHB. Contudo não foi analisada a massa molecular das misturas para verificar o efeito de degradação causado pelo processamento termo-mecânico das misturas.

Buchanan et al. (1992) estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de misturas de acetato butirato de celulose (CAB) e P(HB-10%HV), que foram obtidas em um reômetro mecânico em uma temperatura de 190 a 195 °C. Eles observaram que este sistema também apresenta tendência a miscibilidade. Porém uma medida de massa molecular por cromatografia por permeação em gel foi realizada nos filmes obtidos, e segundo os autores há uma redução na massa molecular dos copolímeros devido à processos degradativos durante o processamento, o que mostra a baixa estabilidade térmica dos PHAs<sub>scl</sub> quando submetidos às técnicas convencionais de processamento.

Apesar de a técnica de preparação empregada não permitir a obtenção de misturas com o mesmo grau de miscibilidade entre as fases, como ocorre quando elas são obtidas a partir do estado fundido por processos mecânicos, os resultados obtidos apresentaram-se satisfatórios. As misturas apresentaram uma tendência a miscibilidade entre as fases CAP e PHAs<sub>scl</sub>.

A técnica de DMA oferece condições para avaliar as transições termodinâmicas de primeira ordem como fusão e cristalização em condições de aquecimento, bem como, transições de pseudo segunda ordem como a transição vítrea e as relaxações secundárias associadas movimentos localizados nas fases amorfas e cristalinas (Cassu e Felisberti, 2005).



O comportamento entre ambas as fases em uma mistura analisado por DMA permite avaliar o grau de miscibilidade das fases através da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Em um diagrama de DMA a  $T_g$  é caracterizada por uma queda no módulo de armazenamento e um pico na curva de tangente de delta em função da temperatura (Cassu e Felisberti, 2005).

A transição vítrea é um processo endotérmico e ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente para superar as barreiras necessárias à rotação das ligações e movimentos longos da macromolécula. Nestas condições o polímero passa do estado vítreo, caracterizado por mobilidade limitada, para um estado de maior mobilidade (Cassu e Felisberti, 2005).

A Figura 9 mostra o módulo de armazenamento em função da temperatura para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>. Como característica de polímeros semicristalinos há uma queda do módulo de armazenamento das blendas com o aumento de temperatura. A Figura 9 mostra para efeito de comparação o módulo de armazenamento para o homopolímero CAP que sofre um menor decréscimo na intensidade do módulo de armazenamento, isto devido a uma menor cristalinidade.

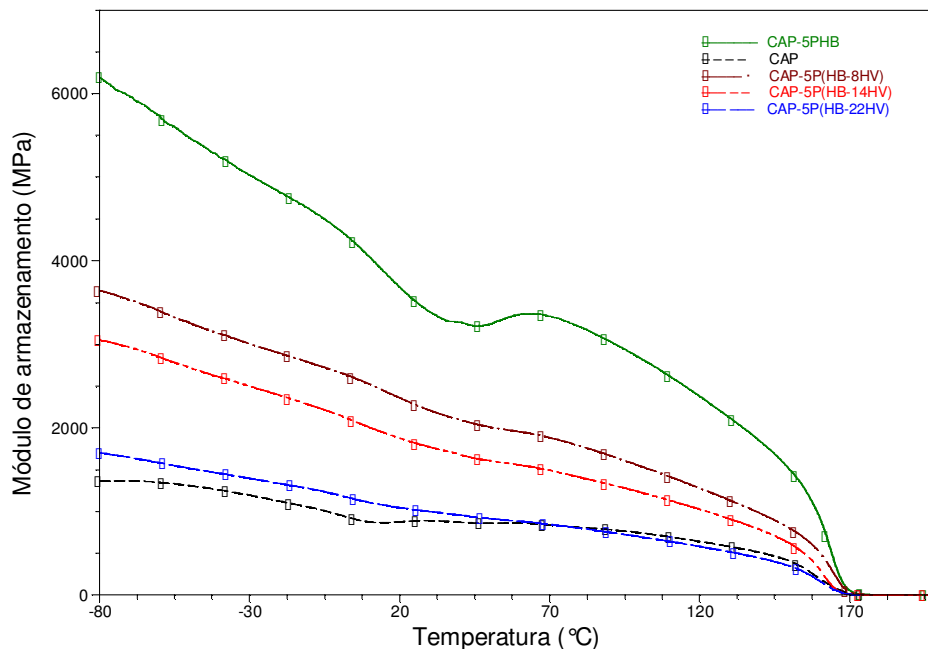


Figura 9 – Gráfico do módulo de armazenamento para as blendas de acetato propionato de celulose com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.

Como característica de polímeros completamente amorfos o módulo de armazenamento decresce muito pouco com o aumento de temperatura e uma queda

brusca na região de transição vítrea, como é observado para o CAP que apresenta um comportamento semelhante. A presença de cristalinidade nas misturas devido à presença de PHAs<sub>scl</sub>, é observada pela queda mais acentuada na intensidade do módulo de armazenamento, que de acordo com as características intrínsecas dos poliésteres bacterianos há a indução de formação de regiões cristalinas durante o armazenamento.

O módulo de armazenamento do acetato propionato de celulose mostra um comportamento interessante entre -5 e 30 °C, nesta faixa de temperatura ocorre uma suave depressão na intensidade do módulo. Este comportamento é manifestado sempre que ocorrem as relaxações de tensão secundárias, que são características a movimentos localizados de grupos funcionais ou de regiões localizadas nas macromoléculas.

O que se observa no módulo de armazenamento para o CAP é observado como uma suave mudança de linha base na mesma faixa de temperatura, como é apresentado na Figura 10, que mostra o gráfico de tangente de delta em função do aquecimento para as misturas de CAP/5%PHAs<sub>scl</sub> e para o CAP.

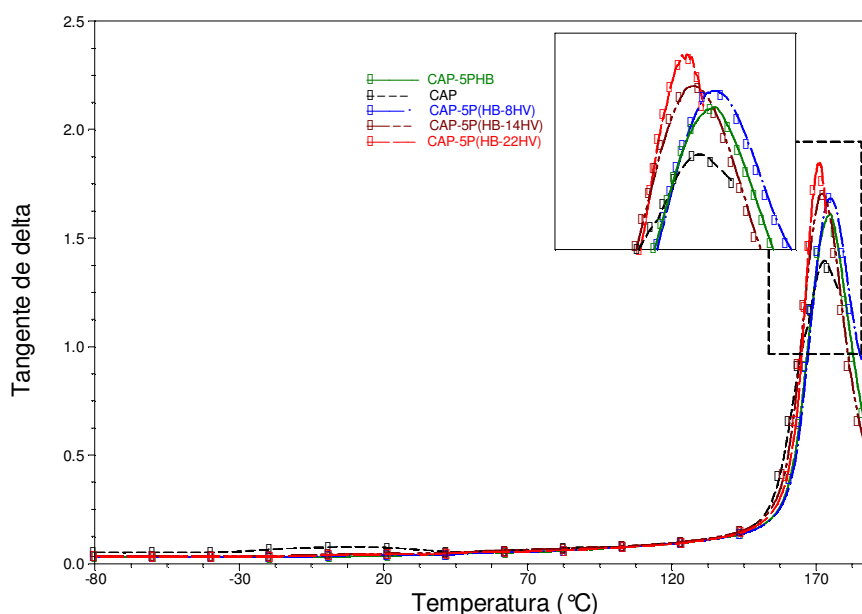


Figura 10 – Gráfico da tangente de delta para as blendas de acetato propionato de celulose com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.

Conforme mostra a Figura 10, não é observado uma elevação na intensidade da curva de tangente de delta para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub> que apresenta um pico intenso na região de transição vítrea característica aos PHAs<sub>scl</sub>.

O comportamento observado em relação ao módulo de armazenamento do CAP é visto como uma suave mudança de linha base na mesma faixa de temperatura na curva de tangente de delta, conforme é apresentado na Figura 10.

A mistura de CAP/5%PHB mostra uma queda intensa na faixa de temperatura de -5 a 40 °C para o módulo de armazenamento, que volta a elevar a sua intensidade até atingir 70 °C, como mostra a Figura 9. A provável justificativa para este comportamento é a tendência que o PHB tem de se cristalizar acima da temperatura de transição vítrea, que esta entre -4 e 10 °C, provocando uma depressão acentuada do módulo de armazenamento (Scandola et al., 1992).

Na Figura 10, é observado um deslocamento no pico da curva de tangente de delta muito suave para as misturas em relação ao CAP puro, além de um aumento em sua intensidade devido a presença dos PHAs<sub>scl</sub>. Não é detectada nenhuma alteração na intensidade do módulo de armazenamento e tangente de delta para as misturas de CAP/5%PHAs<sub>scl</sub> na região de transição vítrea dos PHAs<sub>scl</sub>. Para as misturas com os copolímeros de hidroxibutirato com 14 e 22 % de hidroxivalerato é observado um deslocamento suave da temperatura de transição vítrea para temperaturas inferiores à T<sub>g</sub> de CAP, enquanto que, para as misturas com 5 % de PHB e com o copolímero de 8% de hidroxivalerato é observado um deslocamento suave para temperaturas acima da T<sub>g</sub> de CAP. Este comportamento pode ser atribuído à interação entre as fases na mistura que modificam o comportamento térmico em relação aos componentes individuais da blenda.

Para as misturas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub> são apresentados os gráficos de módulo de armazenamento em função da temperatura e da tangente de delta em função da temperatura nas figuras 11 e 12 respectivamente.

Um comportamento similar ao apresentado para as misturas com 5% de PHAs<sub>scl</sub>, em relação à queda na intensidade do módulo de armazenamento em função do aumento de temperatura, é observado para as misturas com 10% PHAs<sub>scl</sub>. Contudo, é possível notar uma mudança de linha base para todas as misturas, na Figura 11, acima de -5°C. Esta mudança pode ser causada pelas relaxações secundária de CAP, isto porque a provável recristalização do PHB geralmente ocorrem acima de 20°C (Scandola et al., 1992). Entretanto, também é possível que a mudança seja causada pela transição vítrea dos PHAs<sub>scl</sub>.

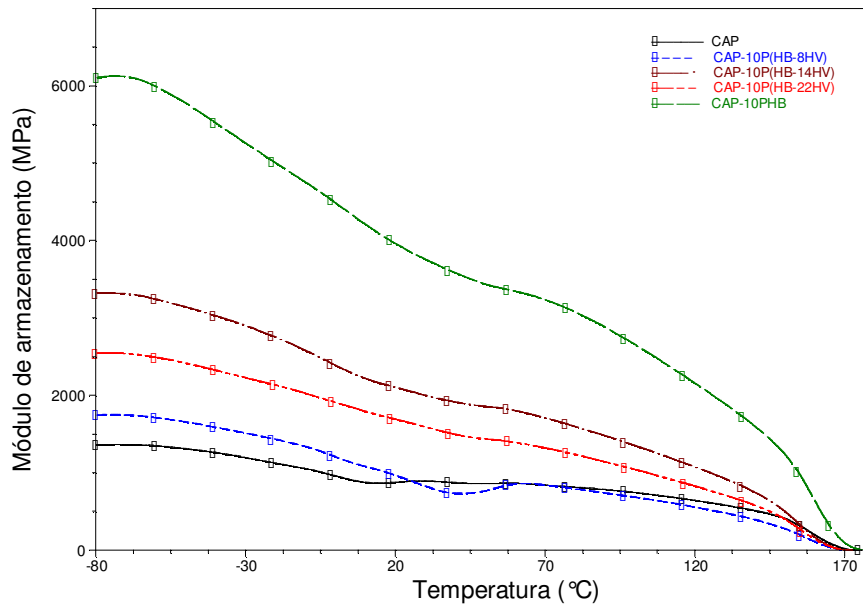


Figura 11 – Gráfico do módulo de armazenamento para o CAP e suas blendas com 10% de PHAS<sub>ScI</sub>.

Na Figura 12, são observadas mudanças na intensidade da tangente de delta para as misturas de CAP com 10% de PHAS<sub>ScI</sub>, em temperaturas acima de -20 °C. Como é característico das relaxações de transições vítrea um pico de tangente de delta é observado no termograma. Porém é apenas observada uma elevação da tangente de delta para as misturas como mostra a Figura 12, e de menor intensidade que a elevação da tangente de delta de CAP. Assim a elevação provavelmente não é causada pela transição vítrea dos PHAS<sub>ScI</sub>.

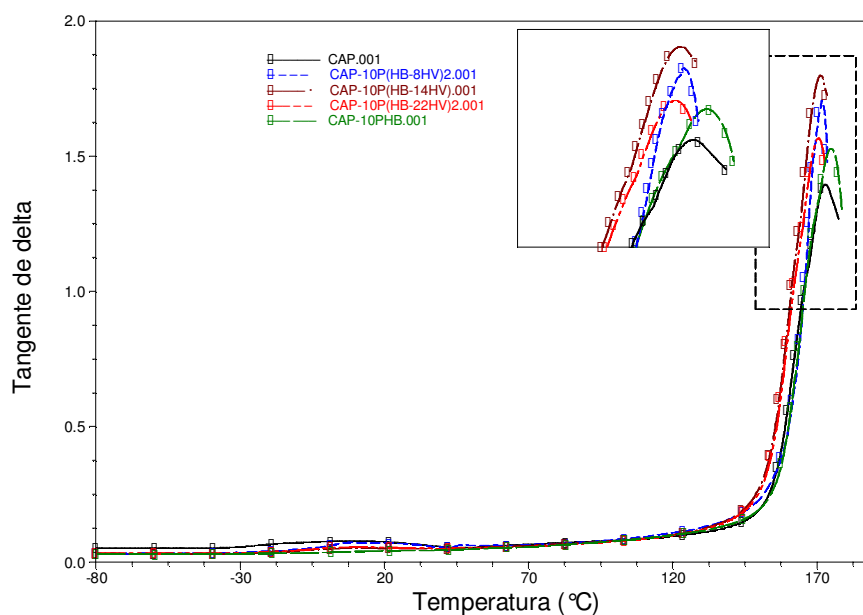


Figura 12 – Gráfico da tangente de delta para o CAP e para as suas misturas com 10% de PHAS<sub>ScI</sub>.

Na figura 12 é observado um deslocamento do pico de tangente de delta para temperaturas menores que a de CAP, contudo, para a mistura com 10% de PHB é observado um deslocamento suave do pico de tangente de delta para maior temperatura em relação ao CAP individual.

De modo geral é observado para as misturas de CAP e PHAs<sub>scl</sub> um mudança no pico de tangente de delta para temperaturas suavemente menores mostrando que estes sistemas são parcialmente miscíveis.

Apesar das informações a respeito das misturas estudadas serem reportadas para blendas obtidas a partir de misturas mecânicas, as misturas obtidas pela técnica de solvente “casting” apresentam uma miscibilidade parcial e mostram resultados bastante compatíveis aos já apresentados na literatura para as proporções de 10 e 5% em peso de PHAs<sub>scl</sub> (Scandola et al., 1992).

#### **4.2.2 – CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER**

Segundo Gonzalez et al. (2004) a espectroscopia de infravermelho é uma técnica que permite identificar o grau de interação entre as fases dos componentes presentes em uma blenda, através das ligações de hidrogênio formadas entre os componentes. Estas ligações apresentam um importante papel na compatibilidade e ou miscibilidade das misturas poliméricas, pois contribuem para reduzir a tensão superficial entre as fases (Gonzalez et al., 2004).

Como o objetivo desta seção é avaliar a existência da formação de ligações de hidrogênio, foram apresentados apenas os espectros de infravermelho das misturas com 10% de PHAs<sub>scl</sub>. Isto porque, os espectrogramas de infravermelho forma obtidos diretamente a partir dos filmes, devido às características morfológicas dos filmes de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>, que aparentemente apresentaram-se mais espessos que os filmes de com 10% de PHAs<sub>scl</sub>, não foi possível a obtenção de espectros bem resolvidos para este filmes. Para obter um bom espectro seria necessário a utilização de pastilhas de brometo de potássio, que são feitas a partir do polímero em solução. Isto modificaria as características das misturas obtidas e utilizadas nas demais análises.

Os filmes de CAP/10%PHAs<sub>scl</sub> por conterem maior conteúdo de polihidroxicanoatos podem servir qualitativamente como parâmetro de comparação

para menores quantidades do polímeros bacterianos para determinar o nível de miscibilidade das misturas por FTIR.

O espectro da região do infravermelho para os PHAs de cadeia curta possuem os grupos funcionais bem caracterizados na literatura. Os espectrogramas para os PHAs<sub>scl</sub> dos filmes obtido são apresentados nas Figuras 13, 14, 15 e 16, respectivamente para o polihidroxibutirato, polihidroxi(butirato-8%mol-valerato), polihidroxi(butirato-14%mol-valerato), e polihidroxi(butirato-22%mol-valerato). A partir destes espectros é possível identificar as principais bandas que caracterizam o homopolímero e copolímeros de PHAs<sub>scl</sub>.

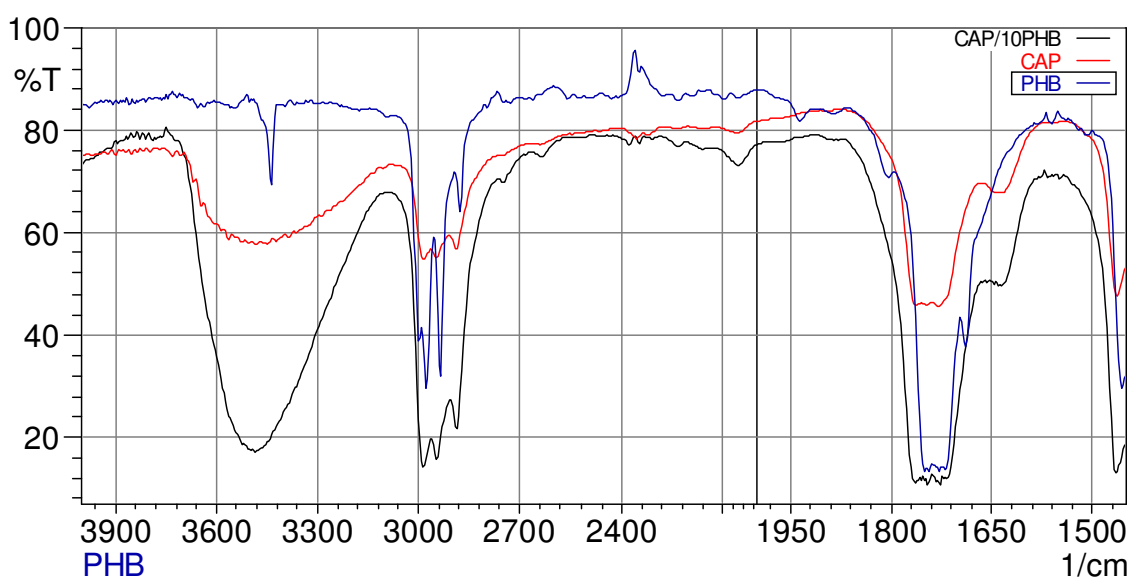


Figura 13 – Espectro de infravermelho para os filmes de PHB, CAP e mistura de CAP10%/PHB.

Para os PHAs de cadeia curta a banda na região de  $1750\text{ cm}^{-1}$ , caracteriza o absorção de infravermelho para o estiramento das ligações C=O, a carbonila, que é característico desta classe de polímeros, presente no grupo funcional éster. As bandas nas regiões de  $2870$  e  $2970$ , e  $2850$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$ , caracterizam o estiramento das ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente, presentes nestes polímeros. Próximo de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , uma banda característica do estiramento O-H é observado e característico dos fins de cadeia dos PHAs<sub>scl</sub>.

Na Figura 13 é apresentado o espectro de infravermelho para o acetato propionato de celulose. Como se trata de um derivado de celulose, uma banda larga na região entre  $3750$  e  $3000$ , e pouco resolvida aparece sendo responsável pelo

estiramento das hidroxilas, OH, presentes em CAP. Na região próxima a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , a presença de uma banda característica da presença de carbonilas, dos grupos funcionais de acetato e propionato. Há também o surgimento das bandas nas regiões de  $2950$ , e  $2850$  e  $2990\text{ cm}^{-1}$ , que caracterizam o estiramento das ligações  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente.

Tanto o CAP como o  $\text{PHAs}_{\text{scl}}$  possuem estruturas químicas que geram bandas características a grupos funcionais muito similares como  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$  e OH. Assim, para as misturas não são observadas grandes alterações para os espectros de infravermelho. Isto pode ser visto através das Figuras 13, 14, 15 e 16, que mostram os espectros de infravermelho das misturas e para efeito de comparação o do CAP e do polihidroxialcanoato de cadeia curta presente na mistura, conforme indicado no espectro. A única banda que mostrou grande modificação quando comparada aos polímeros puros foi a banda que surgiu na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , característica de estiramento alterações no estiramento O-H de CAP e na região de  $1700\text{ cm}^{-1}$  da carbonila dos  $\text{PHAs}_{\text{scl}}$ , provavelmente devido a ligações de hidrogênio.

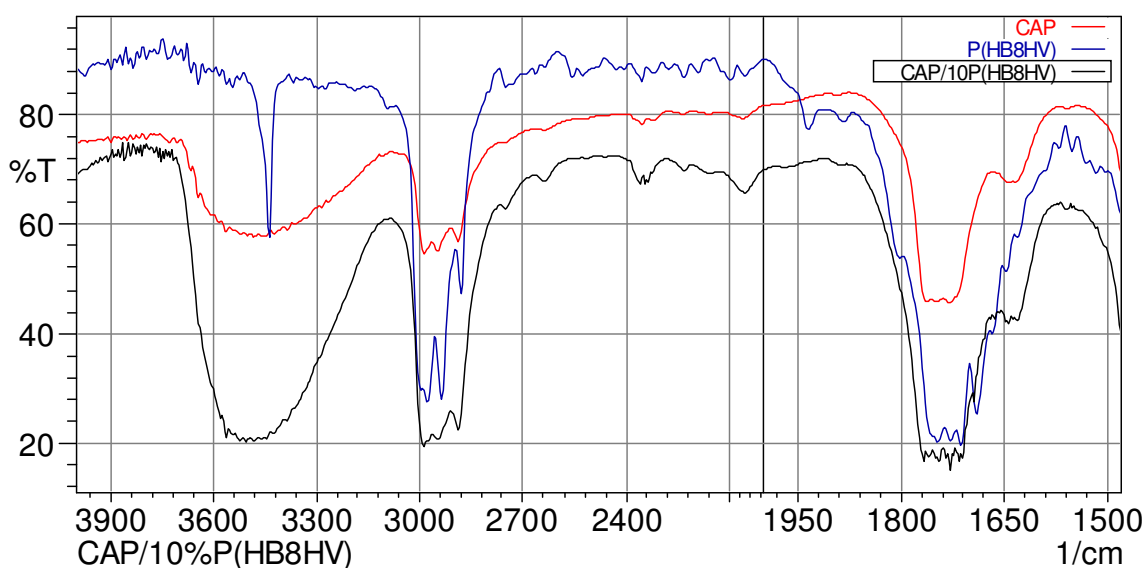


Figura 14 – Espectro de infravermelho para os filmes de P(HB-8HV), CAP e mistura de CAP10%/P(HB-8HV).

As Figuras 17, 18, 19 e 20 mostram que a banda que surge próximo a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , para as misturas é levemente deslocada para maiores números de onda, especificamente para  $3500\text{ cm}^{-1}$ , além da baixa resolução desta banda para as misturas assim como para o CAP. A baixa resolução pode estar atribuída a grande

quantidade de grupos absorvendo diferentes comprimentos de onda muito próximos, dificultando a resolução desta banda. E o deslocamento é provavelmente devido à presença de ligações de hidrogênio entre as carbonilas dos PHAs<sub>scl</sub> e as hidroxilas de CAP.

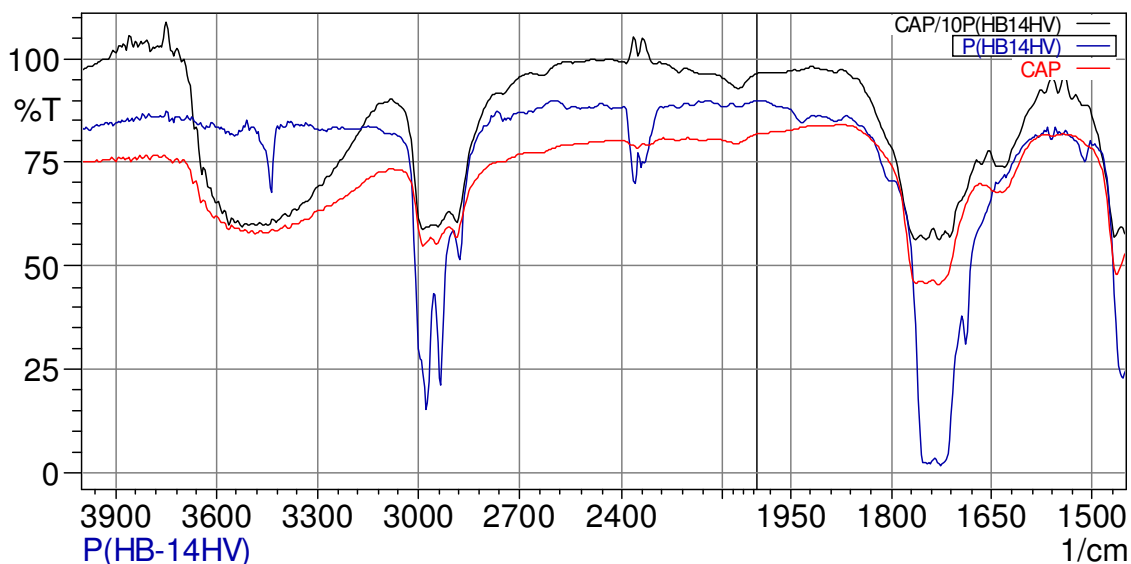


Figura 15 – Espectro de infravermelho para os filmes de P(HB-14HV), CAP e mistura de CAP10%/P(HB-14HV).

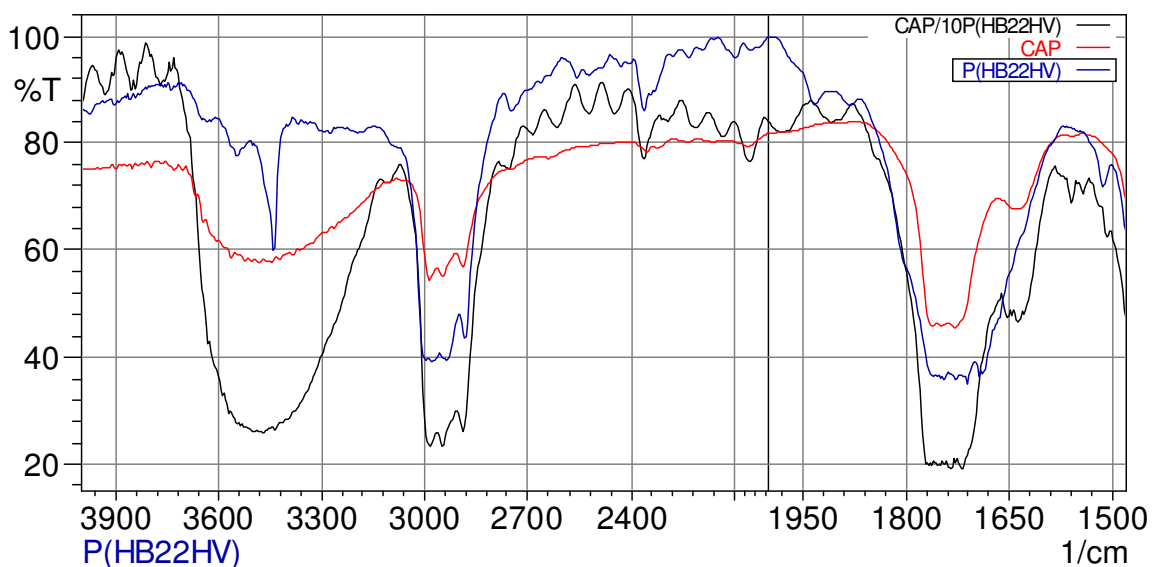


Figura 16 – Espectro de infravermelho para os filmes de P(HB-22HV), CAP e da mistura de CAP/10%P(HB-22HV).

Como só há mudança de composição para as misturas de CAP/5%PHAs<sub>scl</sub>, é provável que os grupos presentes no espectro de infravermelho destas misturas



seja similar ao apresentado pelas misturas de CAP/10%PHAs<sub>scl</sub>, com variação nas regiões de 3500 e 1700 cm<sup>-1</sup>, que pode ser atribuída tanto à presença de grupos álcool no finde cadeia dos PHAs<sub>scl</sub>, como das hidroxilas de CAP ou de possíveis ligações de hidrogênio entre estes grupos e as carbonilas dos PHAs<sub>scl</sub>, devido, à alteração das bandas nas misturas.

As misturas formuladas mostram uma tendência a miscibilidade, resultado de uma interação íntima entre as fases, o que indica que haverá uma mudança significativamente melhor nas características das misturas comparada à dos polímeros individuais.

### **4.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

#### **4.3.1 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA NÃO-ISOTÉRMICA**

A variação de massa em aquecimento programado não-isotérmico dos polímeros da família dos polihidroxialcanoatos de cadeia curta, do acetato propionato de celulose, assim como das misturas formadas entre CAP e 5 e 10 % de PHAs<sub>scl</sub>, foi avaliado para investigar o comportamento do perfil de degradação térmica. Os termogramas de variação de massa foram obtidos nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, na faixa de temperatura de 25°C, aproximadamente, a 900°C, em uma atmosfera de Hélio.

A Figura 17 (a) mostra a curva de perda de massa para o acetato propionato de celulose (CAP). É possível observar no termograma que o processo de degradação ocorre em duas etapas. O primeiro iniciando por volta de 270°C, e terminando por volta de 360°C, faixa de temperatura em que tem início a segunda etapa de degradação, que termina acima de 600°C. Dos dois estágios, o primeiro merece maior atenção de estudo, pois neste estágio ocorre o início do processo de degradação e também tem-se a perda de grupos funcionais e quebras de ligações importantes para a estrutura do CAP. No segundo estágio o material já se encontra em um estado de degradação bastante avançado, e provavelmente a maior parte da massa degradada são fragmentos carbonizados da cadeia principal (Nicholson, 1997).

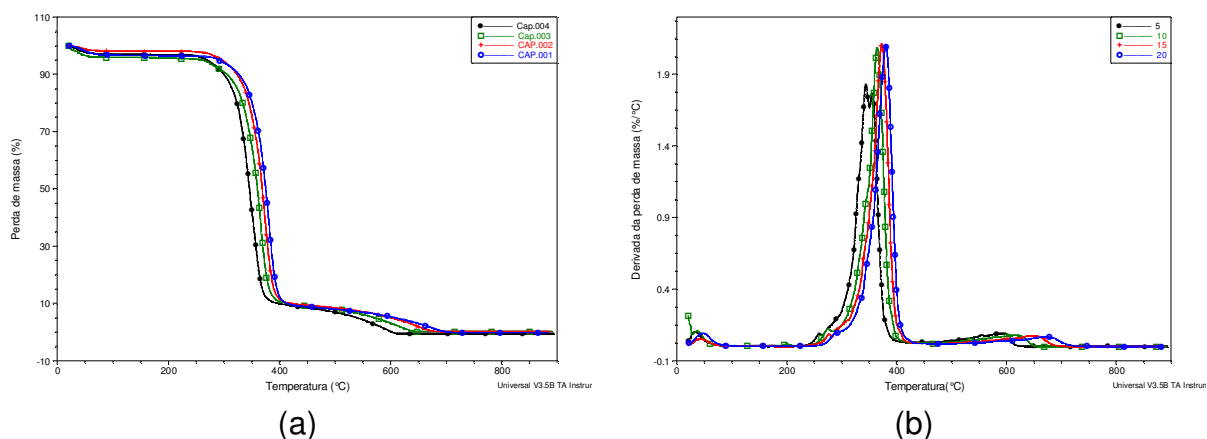


Figura 17 – Gráfico (a) de perda de massa e (b) derivada de perda de massa, para o Acetato propionato de celulose.

O CAP apresentou um faixa de temperatura de degradação relativamente alta, entre 270 e 600 °C, aproximadamente, sendo dividida em dois estágios distintos, indicando que este polímero possui um processo de degradação complexo envolvendo não só reações de cisão da cadeia principal, mas também perda de grupos funcionais, e reações entre os fragmentos formados. A faixa de degradação do primeiro estágio é de aproximadamente 100 °C, isto indica que o processo de degradação é lento e os mecanismos de reação neste estágio são complexos.

A derivada da curva de perda de massa é mostrada na Figura 17 (b) para o CAP. Através dela é possível perceber que, para baixas taxas de aquecimento, na mesma etapa de degradação, um pico primário e um secundário de temperatura de máxima taxa de degradação ( $T_{max}$ ) aparece para 10 e 5 °C/min. Contudo, para as taxas de 15 e 20 °C/min a curva de DTG além de não serem simétricas, não apresenta o mesmo comportamento, sugerindo que o pico primário possa ter sido mascarados devido à taxa de aquecimento ser relativamente alta, não permitindo sua distinção. Quando a taxa de aquecimento em experimentos não isotérmicos é baixa a homogeneização de calor na amostra é mais eficiente e a taxa de reação é mais lenta, fazendo com que os picos de DTG sejam mais bem resolvidos (Cavaleiro et al., 1995). Isto provavelmente contribuiu para o surgimento de picos duplos de  $T_{max}$  para o mesmo estágio de degradação.

O segundo estágio de degradação do CAP mostrado no diagrama de variação de massa da Figura 17(a) não é exibido sobre a forma de um pico de máxima Taxa de degradação na curva de DTG mostrada na Figura 17(b). Alvarez e Vázquez (2004) estudaram o perfil de degradação térmica do acetato de celulose e

observaram o comportamento similar ao apresentado pelo CAP, dois estágios de degradação e apenas um pico de DTG para uma amostra de acetato de celulose de massa molecular de 30.000Da, em atmosfera de nitrogênio com aquecimento de 10°C/min. Eles observaram uma temperatura de máxima taxa de degradação de 365°C bem próxima à mostrada para o CAP, 364°C, para a mesma taxa de aquecimento, embora a massa molecular e os grupos funcionais que substituem as hidroxilas sejam diferentes, o perfil de degradação térmica é semelhante. Entretanto, eles não observaram picos duplos de na  $T_{max}$  para o acetato de celulose. O surgimento de picos duplos em uma mesma etapa provavelmente indica a existência de uma perda acentuada de grupos químicos distintos em temperaturas deferentes.

Na curva de análise termogravimétrica, TG, a temperatura inicial,  $T_i$ , em que o processo de decomposição tem início, é uma temperatura em que a variação de massa acumulada atinge uma magnitude detectável pela termobalança. A temperatura final,  $T_f$ , é a temperatura em que a variação de massa acumulada atinge seu valor Máximo de degradação, correspondendo ao término do processo de degradação. A diferença entre essas duas temperaturas,  $T_f - T_i$ , é chamada de intervalo de reação, e quanto menor for este intervalo, mais simples e mais rápida é o processo de degradação do material (Mothé e Azevedo, 2002).

Segundo Cavalheiro et al. (1995) existe uma influência da taxa de aquecimento na degradação térmica dos materiais, que modifica as temperaturas de início e de máxima taxa de degradação. Entretanto, isto não é uma característica do material e sim do analisador termogravimétrico que com taxas de aquecimento menores faz com que a homogeneização do calor transferido por radiação à amostra seja mais eficiente. Isto de certo modo antecipa os eventos térmicos, e em geral, as temperaturas características de início e máxima taxa de degradação, são registrados em temperaturas menores para menores taxas de aquecimento, ou seja, os eventos térmicos acontecem em temperaturas menores.

O perfil de degradação térmica do PHB, em diferentes taxas de aquecimento é mostrado na Figura 18 (a). A degradação térmica deste polímero ocorre em um único estágio de degradação, tendo início por volta de 230°C e terminando, com a completa degradação do polímero, em torno de 270°C. O intervalo de reação do homopolímero é de 20°C. Isto mostra que os mecanismos de degradação do PHB são mais simples que o de CAP, além das curvas de DTG, para diferentes taxas de

aquecimento, mostrada na Figura 18 (b) apresentar picos com intensidade elevada e boa simetria.

Erceg et al. (2005) estudaram o perfil de degradação térmica em condições não-isotérmicas do PHB em atmosfera de nitrogênio, e observaram uma única etapa de degradação com perda de massa rápida, ocorrendo entre 200 e 300 °C. Sendo que, esta faixa de temperatura de degradação é dependente da taxa de aquecimento utilizada pelos autores, que utilizaram a temperatura de início do processo de degradação, a de menor taxa de aquecimento, e a temperatura do final para a de maior taxa de aquecimento, exibindo uma faixa de 100 °C como intervalo de reação para a degradação térmica do PHB. Embora os autores não tenham comentado, analisando o termograma apresentado no trabalho, é possível extrair que para uma taxa de aquecimento de 10 °C/min a faixa de temperatura de degradação esta entre 250 e 290 °C. Os resultados observados pelos autores são similares ao apresentado pelo polihidroxibutirato fornecido pela PHB Indústria, que apresentou uma faixa de degradação em temperaturas intermediárias à encontrada pelos autores.

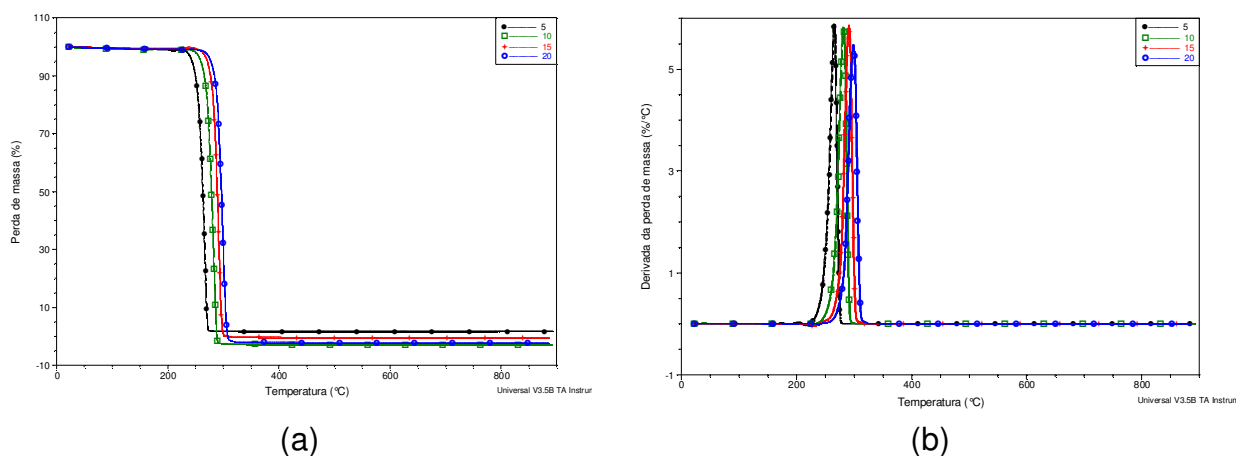


Figura 18 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o PHB.

Para os copolímeros as curvas de TG são apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21 (a) para os conteúdos de 8, 14 e 22 % de hidroxivalerato, respectivamente. As curvas da derivada de perda de massa são apresentadas nas Figuras 19, 20 e 21 (b) para os conteúdos de 8, 14 e 22 % de hidroxivalerato, respectivamente.

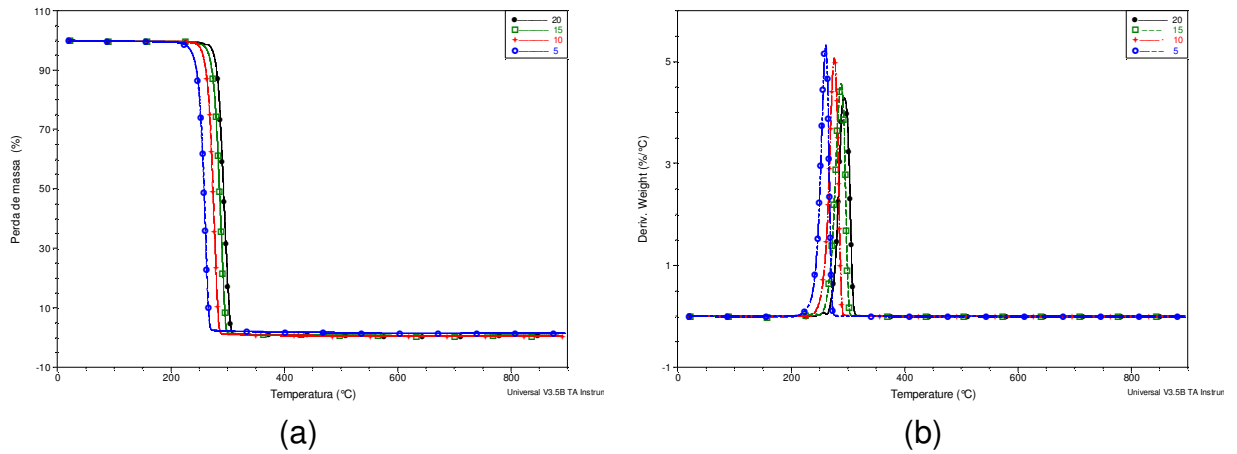


Figura 19 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o P(HB-8HV).

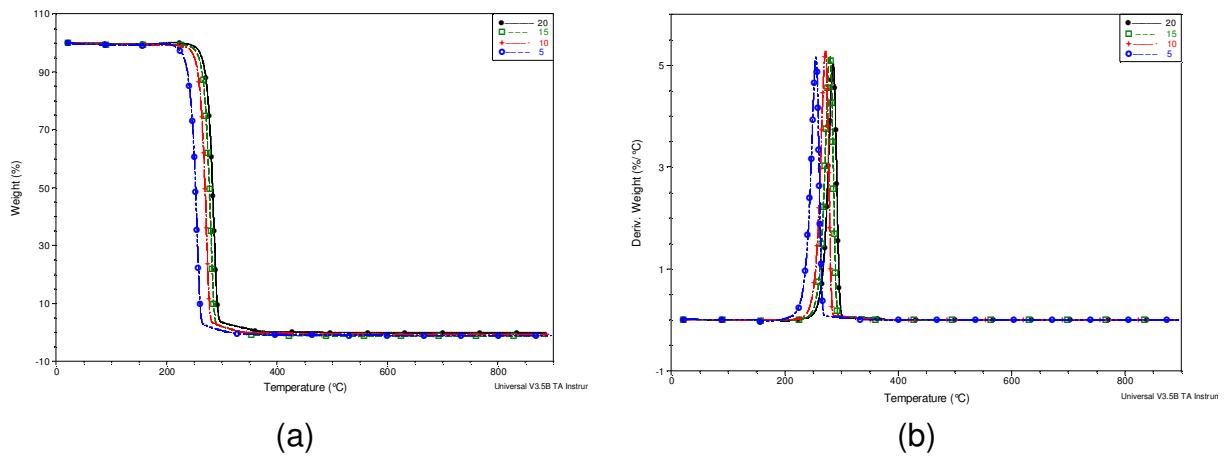


Figura 20 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o P(HB-14HV).

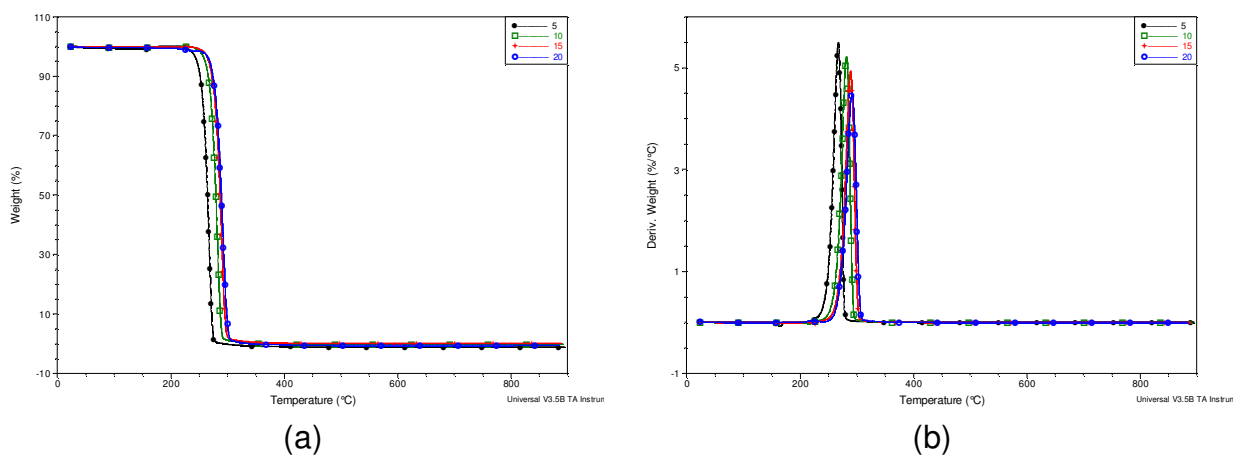


Figura 21 – Gráfico de (a) perda de massa e (b) derivada de perda de massa, em relação à temperatura para o P(HB-22HV).

O comportamento de perda de massa para os copolímeros é similar ao apresentado pelo PHB, sendo caracterizado por um único estágio de degradação. Com um estreito intervalo de reação, apresentando picos de DTG bem simétricos.

Fraga et al. (2005) estudaram a estabilidade térmica do copolímero de hidroxibutirato com 8% de hidroxivalerato, em atmosfera de nitrogênio, observando um único e rápido estágio de degradação, que com a taxa de aquecimento de 10°C/min mostra uma temperatura de máxima taxa de degradação de 280°C. Relativamente próxima à apresentada pelo copolímero P(HB-8%HV) analisado neste trabalho, 276°C aproximadamente.

As temperaturas de início e de fim do processo de degradação, respectivamente temperaturas “on-set” e “off-set”, são apresentadas na Tabela 5, para os PHAs<sub>scl</sub> e o CAP, nas diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 5 – Temperatura “on-set” e “off-set”, para os PHAs<sub>scl</sub> e CAP, em diferentes taxas de aquecimento.

Copolímeros Taxa de aquecimento	Temperatura “on-set” (°C)				Temperatura “off-set” (°C)			
	5	10	15	20	5	10	15	20
PHB	255,2	270,4	280,3	287,3	270,3	286,7	296,4	304,8
P(HB-8HV)	249,2	264,9	274,3	280,6	266,3	282,9	295,4	303,3
P(HB-14HV)	242,3	259,9	267,5	272,8	260,7	277,6	285,6	291,5
P(HB-22HV)	255,4	269,8	276,3	278,8	272,8	287,6	295,5	298,9
CAP	309,6	311,1	332,2	379,7	608,6	637,8	674,3	699,9

É possível observar o estreito intervalo de reação dos PHAs<sub>scl</sub> comparado ao intervalo de CAP, para as diferentes taxas de aquecimento. Entretanto os copolímeros apresentam intervalos de temperaturas, em geral, superiores ao apresentado pelo homopolímero PHB. Não é observado uma tendência de comportamento com a adição do conteúdo de HV, apenas uma melhora do intervalo de reação que produz uma queda na intensidade da taxa de perda de massa dos copolímeros, como pode ser observado pela Tabela 5.

Na tabela 6 é apresentado a temperatura de máxima taxa de degradação ( $T_{max}$ ) para os PHAs<sub>scl</sub> e o CAP.

Tabela 6 – Temperatura de máxima taxa de degradação em graus Celsius, para os polímeros individuais, nas taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 15 e 20 °C/min.

$\beta$	CAP	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)
5	(343,5) 355,1	265,6	260,5	254,7	267,4
10	364,3	281,3	276,1	271,1	280,9
15	373,1	290,8	287,2	278,9	288,7
20	379,9	298,5	292,4	284,8	291,1

Conforme observado no termograma da Figura 17(b) um pico duplo de  $T_{max}$  surge na primeira etapa de degradação de CAP para a menor taxa de degradação sendo observada duas temperaturas de máxima taxa de degradação. Os PHAs<sub>scl</sub> mostram uma menor  $T_{max}$  comparada ao CAP. Entretanto, apesar de os copolímeros apresentarem um intervalo de reação maior que o PHB, a  $T_{max}$  dos copolímeros é menor em relação à do homopolímero, sendo que o adição de hidroxivalerato tende a reduzir a  $T_{max}$  para os conteúdos de 8% e 14% de HV para temperaturas menores e 22% para temperaturas maiores que as demais polímeros, porém inferiores ao PHB, conforme mostra a Tabela 6. Isto mostra que a adição de hidroxivalerato não segue um comportamento tendencioso.

Para as misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>, e o perfil de variação de massa apresenta três estágios de degradação, o primeiro para os PHAs<sub>scl</sub> e os demais para o CAP.

O perfil de perda de massa para estas misturas de CAP com 10% de PHB, P(HB-8HV), P(HB-14HV) e P(HB-22HV), são mostrados nas Figuras 22, 23, 24 e 25 (a), respectivamente.

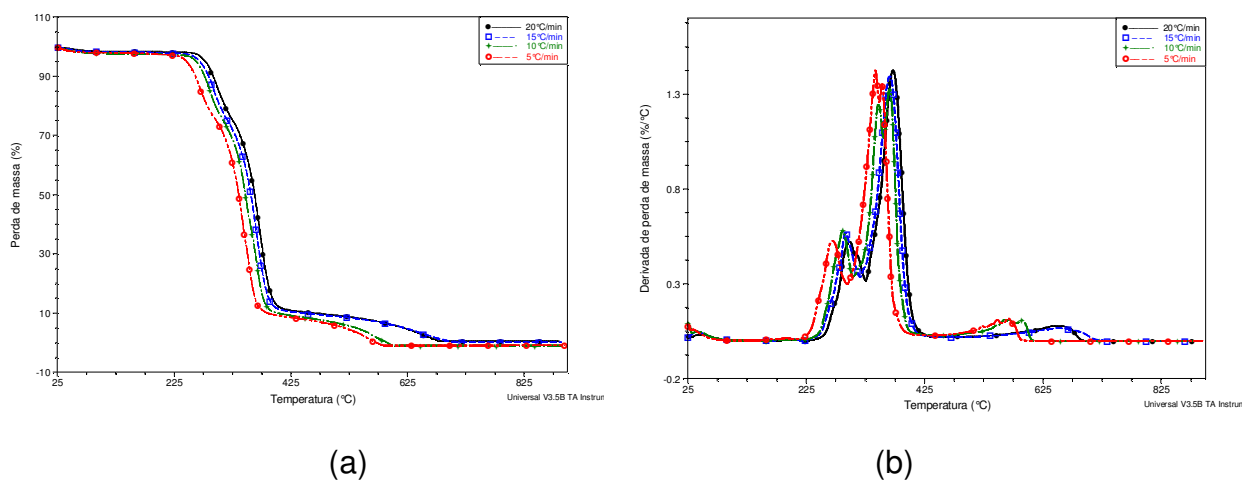


Figura 22 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%PHB.

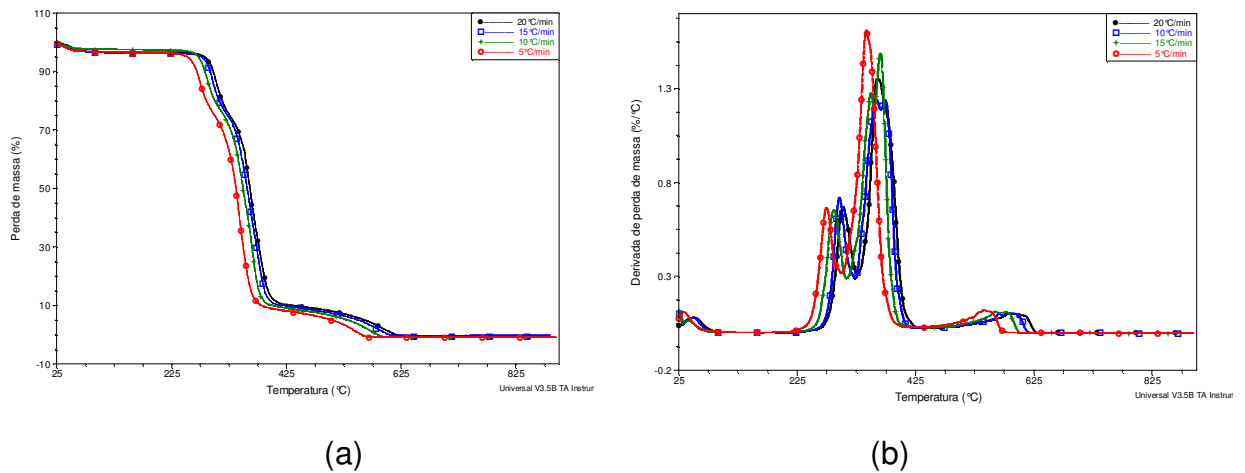


Figura 23 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%P(HB-8HV)

A derivada das curvas de perda de massa para as blends de CAP com 10% de PHAs<sub>Scl</sub> são apresentadas nas figuras 22, 23, 24 e 25 (b), respectivamente para as misturas de CAP com 10% de PHB, P(HB-8HV), P(HB-14HV) e P(HB-22HV).

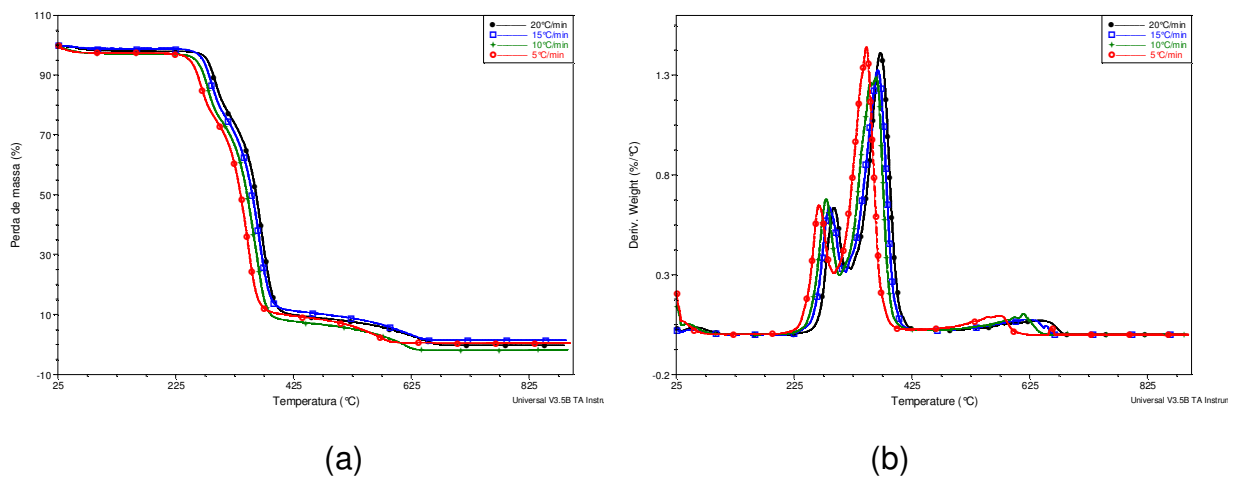


Figura 24 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%P(HB-14HV).

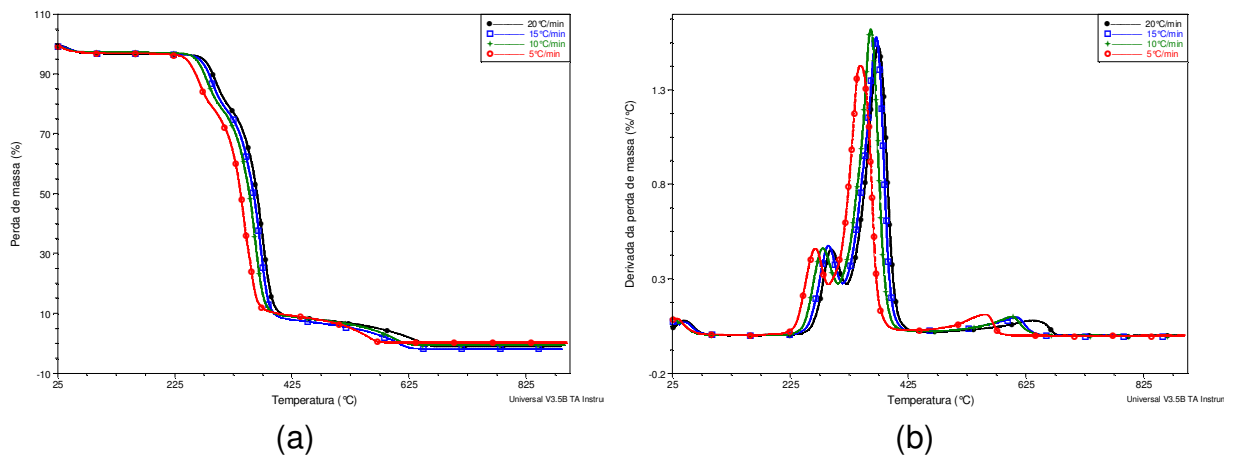


Figura 25 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/10%P(HB-22HV).



Analisando as curvas de DTG para as blendas com 10% de PHAs<sub>scl</sub>, é possível observar que para algumas blendas há o surgimento de picos duplos no estágio de degradação característico ao CAP nas misturas, para baixas taxas de aquecimento, em particular 10 e 5 °C/min. Estes resultados mostram que a interação entre as fases conduz a mecanismos de reação complexos envolvendo reações entre as fases presentes, isto porque algumas misturas não exibem T<sub>max</sub> dupla para o estágio de degradação de CAP. É possível notar que a simetria regular dos picos de DTG para os PHAs<sub>scl</sub> puros é perdida nas misturas.

Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas “on-set” e “off-set” do processo de degradação térmica das blendas de CAP/10%PHAs<sub>scl</sub>. É possível observar que a temperatura “on-set” nas blendas é modificada pela adição do conteúdo de hidroxivalerato nos copolímeros. Embora em uma mistura física seja esperado que a interação entre as fases modifique a temperatura “on-set”, em relação aos polímeros individuais, que exibem comportamentos térmicos distintos. Isto não foi observado para as misturas de CAP/10%PHAs<sub>scl</sub>. Em relação ao primeiro estágio responsável pela degradação dos PHAs<sub>scl</sub> na mistura, a temperatura de início do processo de degradação foi relativamente melhorada para as taxas de aquecimento de 10, 15 e 20 °C/min. Para a taxa de 5 °C/min a temperatura “on-set” mostrou-se inferior nas blendas quando comparadas aos polímeros puros. Isto ocorre porque em baixas taxas de aquecimento a absorção de calor pela amostra é mais homogênea, devido ao incremento de temperatura ser mais lento, provocando o início do processo de degradação em temperaturas mais baixas.

Tabela 7 – Temperatura “on-set” e “off-set”, para as blendas de 10%PHAs<sub>scl</sub> com CAP, em diferentes taxas de aquecimento.

<i>Copolímeros</i>	<i>Temperatura “on-set” (°C)</i>				<i>Temperatura “off-set” (°C)</i>			
	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>	<i>5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>
<i>CAP/10%PHB</i>	247,7	265,5	271,1	276,4	584,1	596,2	694,6	677,7
<i>CAP/10%P(HB-8HV)</i>	259,1	271,5	283,4	288,5	561,9	589,8	605,4	616,5
<i>CAP/10%P(HB-14HV)</i>	250,4	261,9	275,5	266,8	592,2	629,8	668,8	649,1
<i>CAP/10%P(HB-22HV)</i>	246,9	259,9	269,8	276,1	570,8	620,1	626,1	662,4

O Perfil de degradação térmica para as misturas de CAP/5%PHAs<sub>scl</sub>, exibe três estágios de degradação, um para os PHAs<sub>scl</sub> e dois para o CAP, similar às misturas com 10% de PHAs<sub>scl</sub>. O perfil de variação de massa para as misturas de CAP/5%PHAs<sub>scl</sub>, são mostrados nas Figuras 26, 27, 28 e 29 (a), respectivamente para 5% de PHB, P(HB-8HV), P(HB-14HV) e P(HB-22HV).

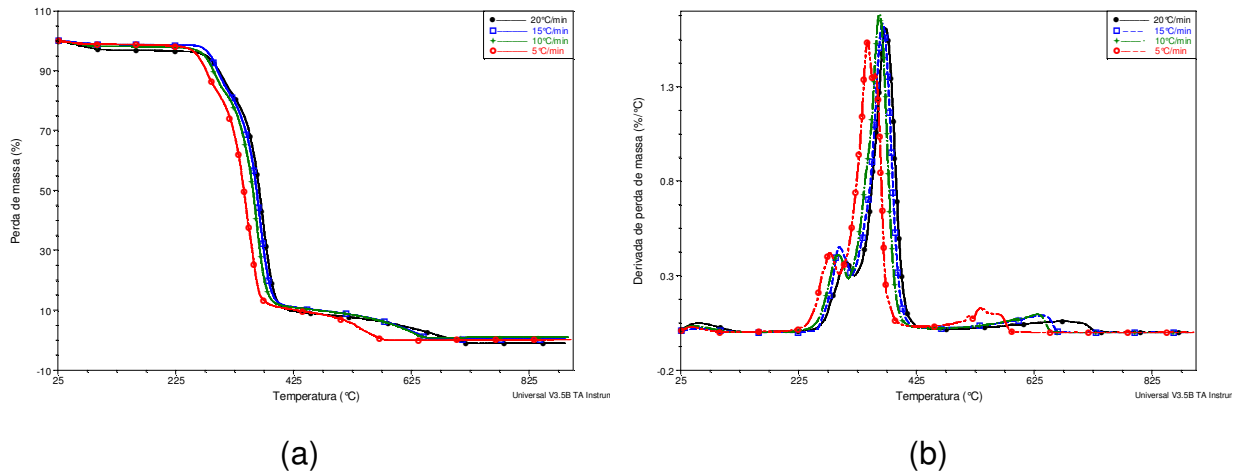


Figura 26 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/5%PHB.

Comportamento dos picos das curvas de DTG para as misturas com 5% de PHAs<sub>SCL</sub> é similar ao apresentado pelas misturas com 10 de PHAs<sub>SCL</sub>. Picos largos e com baixa simetria, indicando que o processo de degradação também é complexo para uma menor quantidade de PHAs<sub>SCL</sub>. As curvas de DTG para estas misturas são apresentadas nas Figuras 26, 27, 28 e 29 (a), respectivamente para CAP com 5% de PHB, P(HB-8HV), P(HB-14HV) e P(HB-22HV).

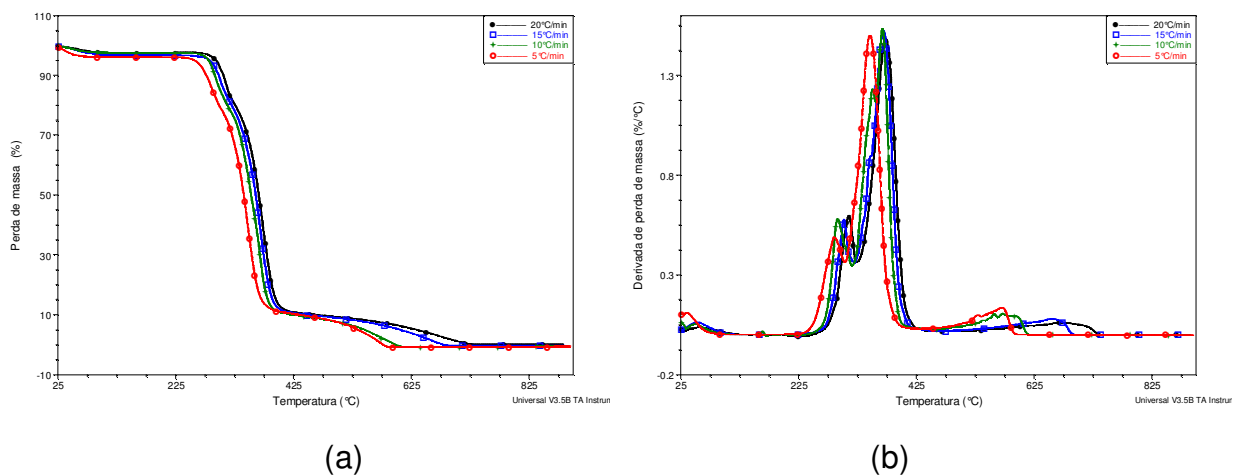


Figura 27 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/5%P(HB-8HV).

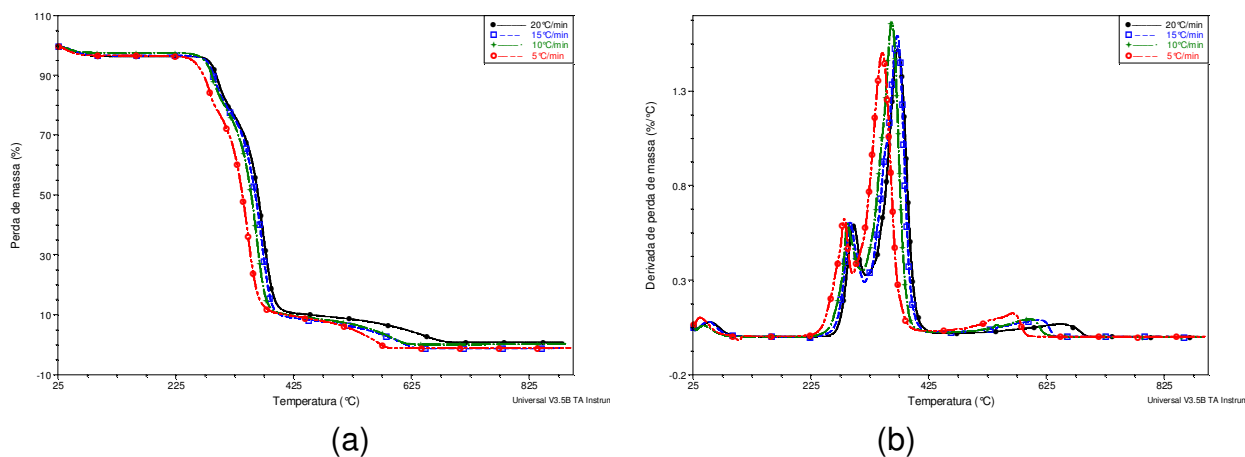


Figura 28 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP-5%P(HB-14HV).

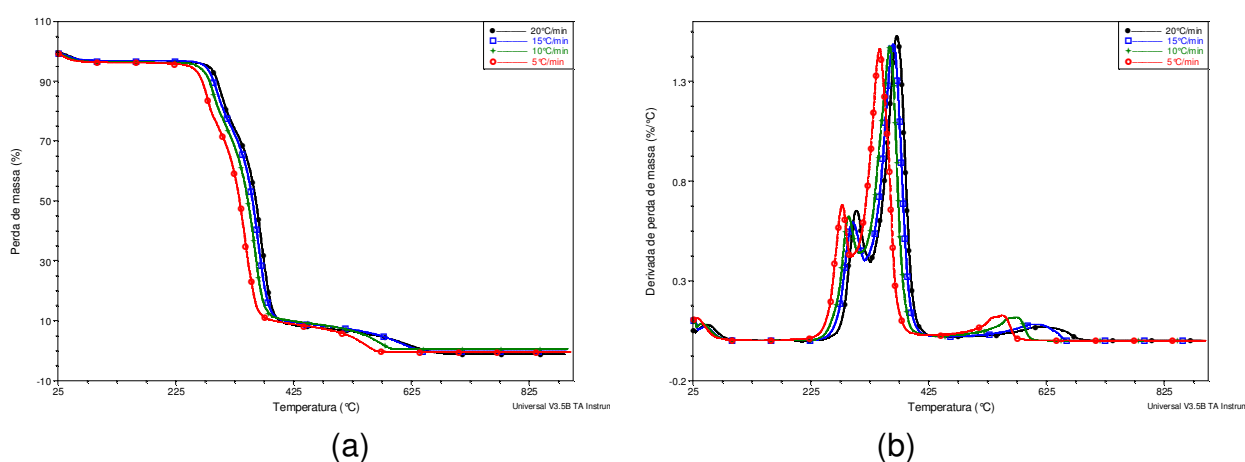


Figura 29 – Gráfico de (a) TG e (b) DTG para a blenda de CAP/5%P(HB-22HV).

A Tabela 8 apresenta as temperaturas “on-set” e “off-set” para as blendas com 5% de PHAs<sub>SCL</sub>. É observado um comportamento diferente ao apresentado pelas misturas com 10% PHAs<sub>SCL</sub>. Para todas as taxas de aquecimento ocorre um aumento da temperatura “on-set” com a adição de hidroxivalerato nos copolímeros. As formulações das misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>SCL</sub> mostram uma redução da temperatura “on-set” para valores inferiores, quando comparada aos PHAs<sub>SCL</sub> puros, polímero que se degrada primeiro.

Tabela 8 – Temperatura “on-set” e “off-set”, para as blendas de 5%PHAs<sub>SCL</sub> com CAP, em diferentes taxas de aquecimento.

Copolímeros Taxa de aquecimento	Temperatura “on-set” (°C)				Temperatura “off-set” (°C)			
	5	10	15	20	5	10	15	20
CAP/5%PHB	256,9	269,7	277,3	280,7	567,5	643,7	654,9	714,8
CAP/5%P(HB-8HV)	265,2	277,6	286,2	293,7	581,4	603,2	678,3	716,9
CAP/5%P(HB-14HV)	264,6	273,3	277,8	282,6	581,8	615,2	629,9	678,1
CAP/5%P(HB-22HV)	262,3	272,4	277,8	285,5	565,1	588,9	639,4	662,4

Na Tabela 9 são apresentadas as  $T_{max}$  para as misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

Tabela 9 – Temperatura de máxima taxa de degradação em graus Celsius, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min, para as misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

Misturas de acetato propionato de celulose com					
	$\beta$	5%PHB	5%P(HB-8HV)	5%P(HB-14HV)	5%P(HB-22HV)
1ª etapa	5	276,6	284,9	281,3	277,7
	10	289,5	290,6	286,8	289,2
	15	292,6	301,4	291,1	295,8
	20	305,2	309,5	296,8	302,3
2ª etapa	5	(356,4) 342,0	344,9	345,6	341,8
	10	361,5	(348,1) 366,5	361,6	359,3
	15	366,8	368,5	370,9	364,3
	20	372,4	372,2	371,9	370,7
	$\beta$	10%PHB	10%P(HB-8HV)	10%P(HB-14HV)	10%P(HB-22HV)
1ª etapa	5	268,4	273,9	266,5	266,8
	10	286,6	286,6	278,5	277,6
	15	291,1	295,8	284,1	289,5
	20	298,6	301,0	291,5	293,2
2ª etapa	5	(344,7) 365,5	341,3	346,5	(342,2) 353,9
	10	(340,2) 353,5	(346,7) 364,9	(351,7) 363,5	361,2
	15	365,6	359,8	366,2	370,8
	20	370,8	362,1	370,9	374,1

Como já discutido anteriormente, há o surgimento de picos duplos para o segundo estágio de degradação, responsável pela degradação da fase CAP nas misturas, na tabela eles são apresentados entre parênteses para o primeiro e fora para o segundo pico do mesmo estágio.

O comportamento da  $T_{max}$  para a primeira etapa de degradação nas misturas é similar ao apresentado para os PHAs<sub>scl</sub> puros, uma tendência de queda suave da  $T_{max}$  é observado para as misturas com o aumento do conteúdo de HV nos copolímeros.

Comparando os valores da Tabela 9 com os valores da tabela 6, que mostram as temperaturas de máxima taxa de degradação dos polímeros estudados. É possível observar que, a diferença entre a  $T_{max}$  das misturas e a  $T_{max}$  dos polímeros puros, são significativas. Para os PHAs<sub>scl</sub> é observada uma melhora na temperatura de máxima taxa de degradação, de 2 a 17 °C, dependendo da composição das misturas e do conteúdo de HV nos copolímeros. Enquanto, que para a temperatura

de máxima taxa de degradação do CAP é observada uma queda nesta temperatura de -3 a -11 °C dependendo da composição da mistura e do conteúdo de HV nos copolímeros.

É possível destacar que a formulação das misturas mostram uma leve melhora na estabilidade dos PHAs<sub>scl</sub> quando misturados com CAP, embora uma suave queda na  $T_{max}$  do CAP é observada. Este comportamento é resultado da interação entre as fases durante o processo de degradação.

#### 4.3.2 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA ISOTÉRMICA

O perfil de degradação isotérmica para os filmes dos polímeros puros e para as blendas de CAP com 5 e 10% de PHB, P(HB-8HV) e P(HB-14HV), foi avaliado pela técnica de análise termogravimétrica.

Para os polihidroxialcanoatos de cadeia curta foram selecionadas três temperaturas isotérmicas com base nos dados não-isotérmicos. As temperaturas isotérmicas para os PHAs<sub>scl</sub> foram de 230, 240 e 250 °C. Para o CAP, as temperaturas isotérmicas não foram as mesmas utilizadas para os PHAs<sub>scl</sub>, devido ao perfil de degradação destes polímeros serem diferentes, assim foram usadas as temperaturas de 250, 260 e 270 °C. Estas temperaturas também foram utilizadas para as misturas.

A dificuldade para a realização dos experimentos isotérmicos é o tempo necessário para uma completa degradação do material. Para o CAP, nas temperaturas selecionadas, a degradação completa necessitaria de um período de tempo extremamente elevado, como pode ser observado pela Figura 30, que mostra a variação de massa em condições isotérmicas para o CAP. Contudo, durante um processo de degradação muito longo é possível que mudanças no ambiente de análise ocorram conduzindo a erros experimentais, que podem mascarar o processo degradativo. Afim de evitar tal erro experimental o tempo máximo de degradação isotérmica para o CAP e para as misturas foi de aproximadamente 350 minutos.

Para os PHAs<sub>scl</sub> o processo de degradação ocorreu em um período de tempo relativamente curto. O P(HB-8HV), por exemplo, na temperatura isotérmica de 250 °C, a completa degradação do polímero foi atingida com 900s, enquanto que o CAP, mantido na mesma temperatura por um período de 21000s (350 min) não foi observado sua completa degradação.

A 250 °C, em condições isotérmicas, foi observado que 24% em massa de CAP foram degradadas termicamente, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 30. Para a maior temperatura isotérmica utilizada para o CAP, 270 °C, foi observado uma taxa de conversão de massa de 64%.

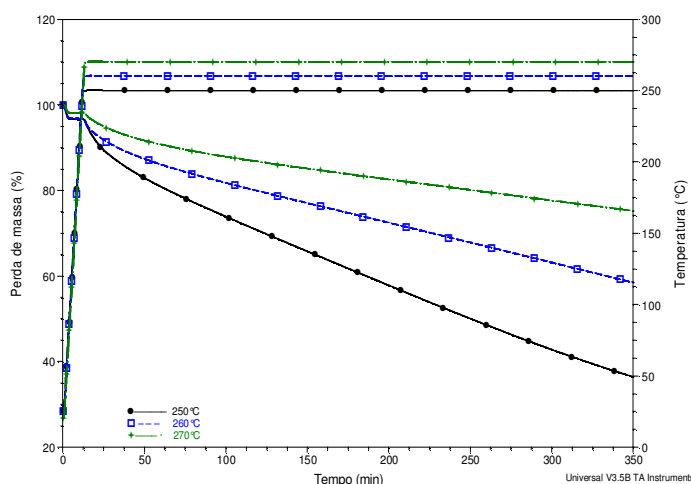


Figura 30 – Gráfico de degradação isotérmica para o CAP, nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.

Embora as temperaturas de degradação isotérmica utilizadas para a degradação do CAP sejam relativamente baixas para este polímero, que apresentam temperatura “on-set” de degradação não-isotérmica entre 309 e 379 °C, como mostrado na Tabela 5. Estas temperaturas foram utilizadas para avaliar comparativamente a degradação térmica das misturas em relação ao CAP puro e aos PHAs<sub>scl</sub>, que nas misturas em temperaturas maiores poderiam se degradar antes mesmos que fosse atingida a temperatura isotérmica.

Na Figura 31 são apresentados os termogramas de degradação isotérmica para os PHAs<sub>scl</sub>. Nas temperaturas de 230, 240 e 250 °C, a degradação dos polihidroxicanoatos ocorre de forma rápida, em contraste com o que acontece com o CAP, sendo mais rápida com o aumento da temperatura isotérmica.

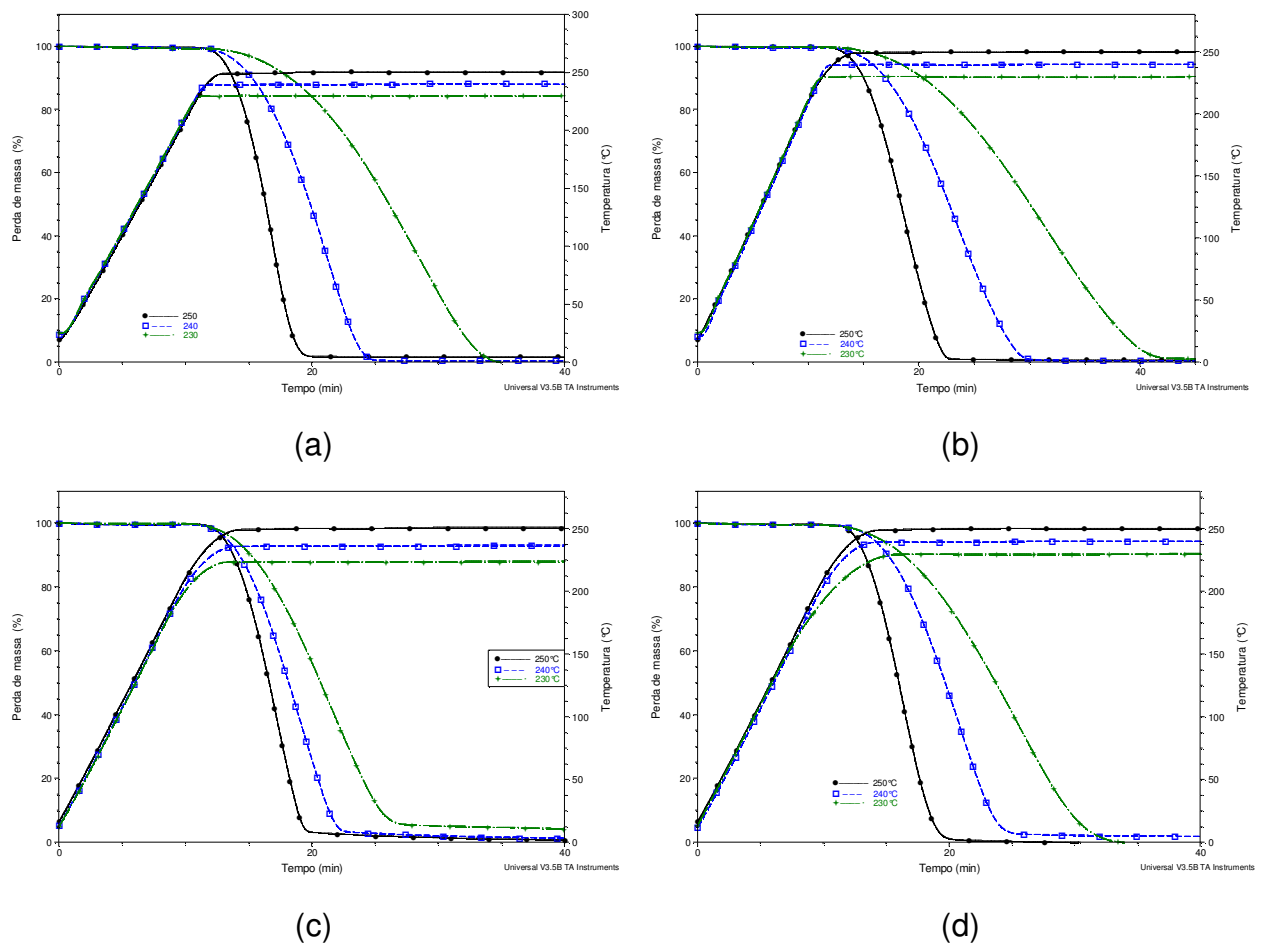


Figura 31 – Gráfico de perda de massa para a degradação isotérmica dos PHAs<sub>ScI</sub>, (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV) e (d) P(HB-22HV), nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.

Assim com em condições não-isotérmicas, em condições isotérmicas os PHAs<sub>ScI</sub> mostram uma rápida degradação. Kopinke et al. (1996) descreveram que a degradação isotérmica em 270 °C do PHB mostra uma taxa de perda de massa que aumenta ainda mais sua intensidade após atingir a temperatura isotérmica.

Os termogramas de perda de massa para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>ScI</sub>, são mostrados na Figura 32 para as misturas com (a) PHB, (b) P(HB-8HV) e (c) P(HB-14HV). É possível observar que no início de degradação ocorre para todas as temperaturas uma rápida perda de massa entre 30 e 40 minutos, responsável pela degradação dos PHAs, e em seguida uma lenta e quase linear perda de massa é observada para os CAP.

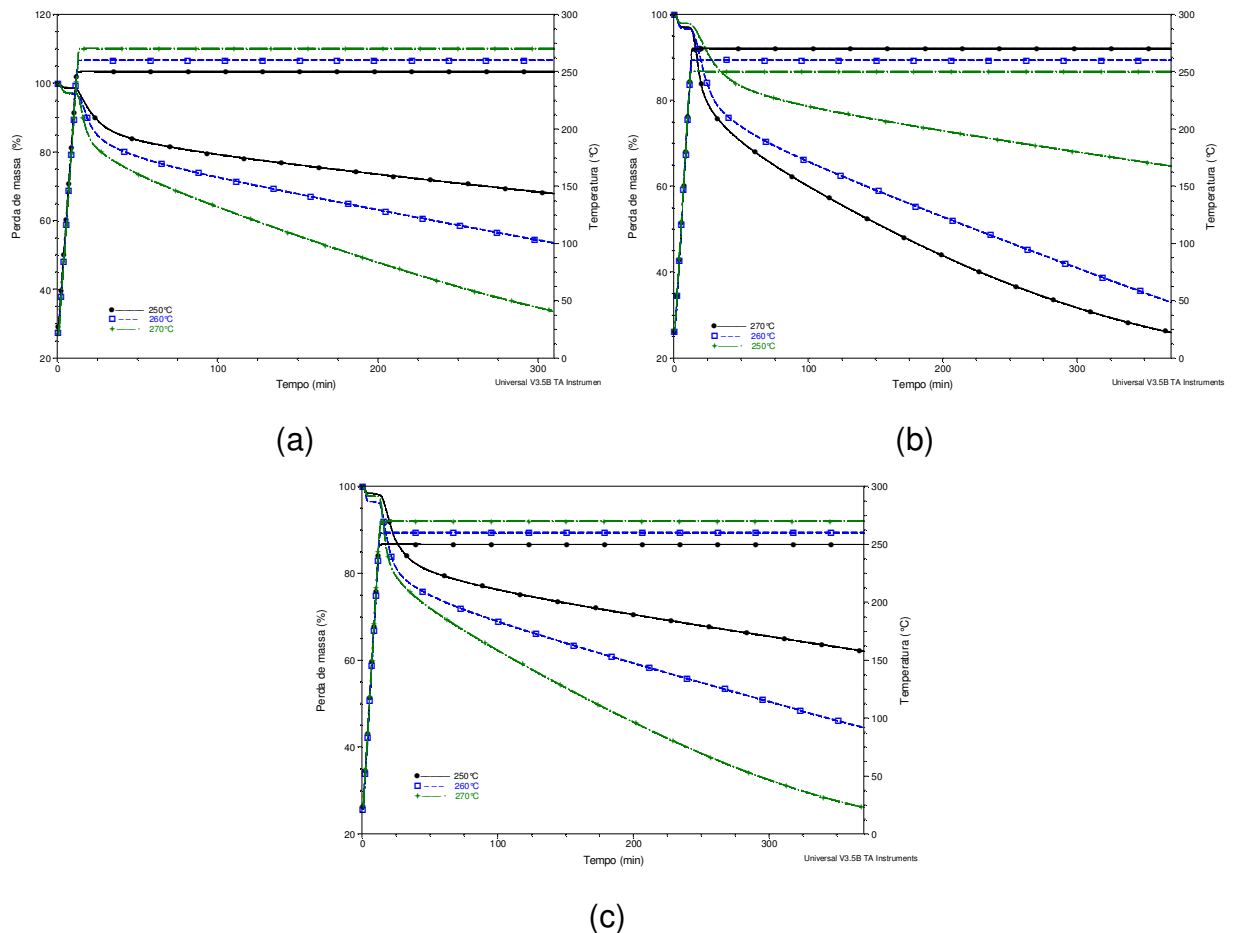


Figura 32 – Gráfico de perda de massa para degradação isotérmica das blendas, (a) CAP-5%PHB, (b) CAP-5%P(HB-8HV) e (c) CAP-5%P(HB-14HV), nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.

Os termogramas de perda de massa são apresentados na Figura 33 para as misturas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV) e (c) P(HB-14HV). Uma acentuada perda de massa seguida por uma lenta e linear perda é exibido para estas misturas, comportamento similar ao apresentado para as misturas com 5% de PHAs<sub>Scl</sub>.

Como descrito na literatura não há uma relação clara entre a temperatura de fusão e a temperatura de degradação dos polímeros (Canevarolo, 2000). Isto fica claro quando é comparado o perfil de degradação isotérmico dos PHAs<sub>Scl</sub> e do CAP, que possui um temperatura de fusão de aproximadamente 188 °C, relativamente maior que a dos PHAs<sub>Scl</sub>. Entretanto, os PHAs<sub>Scl</sub> apresentaram um processo de degradação mais rápida que o CAP, ou seja, são mais instáveis à ação da temperatura, tanto para as análises isotérmicas como não-isotérmicas. Tal diferença de estabilidade é simplesmente devido às diferenças estruturais destes polímeros.



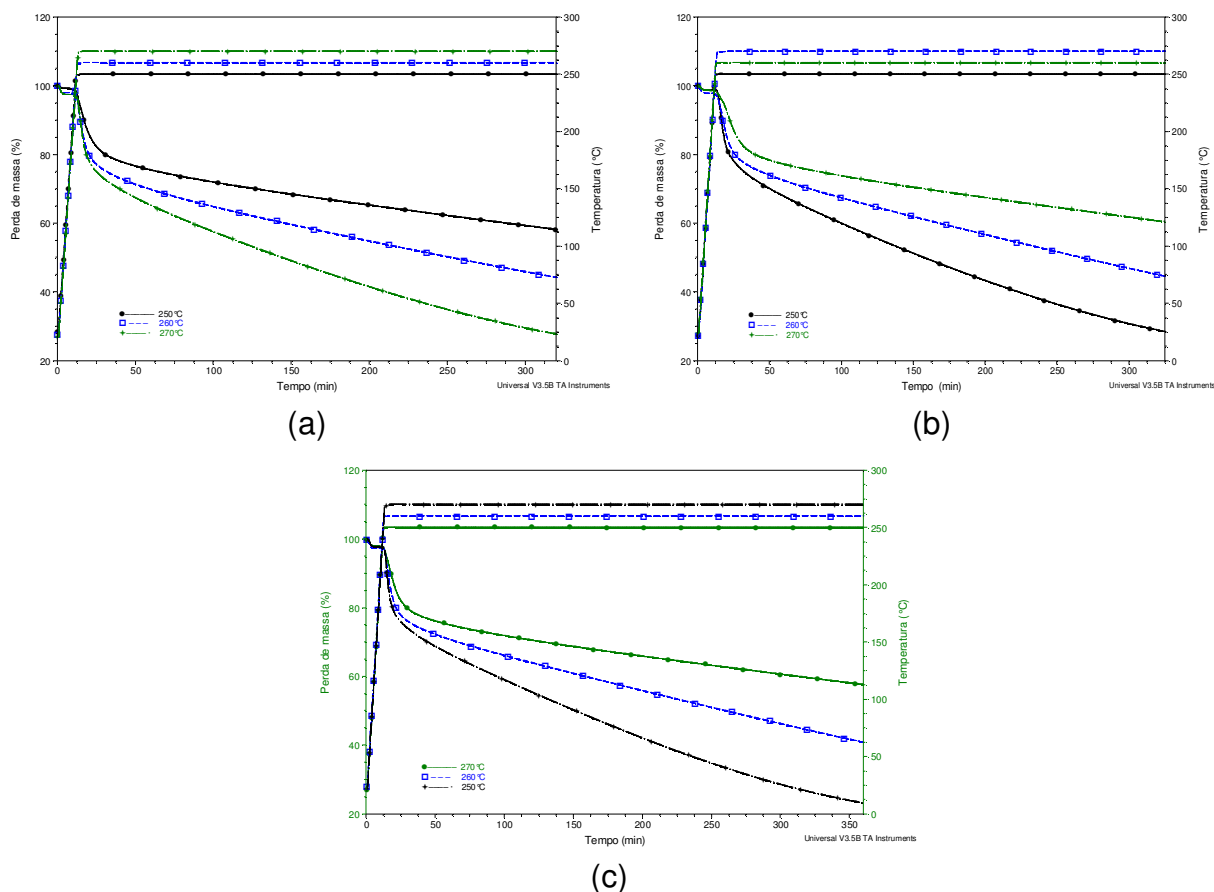


Figura 33 – Gráfico de perda de massa para a degradação isotérmica das blendas (a) CAP-10%PHB, (b) CAP-10%P(HB-8HV) e (c) CAP-10%P(HB-14HV), nas temperaturas de 250, 260 e 270 °C.

#### 4.4 – ESTUDO CINÉTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA

Apenas com a análise do perfil de perda de massa não é possível prever informações a respeito da estabilidade térmica das misturas em relação aos polímeros puros, com a finalidade de avaliar uma possível melhora na estabilidade térmica de cada polímero presente na mistura. Assim torna-se necessário um estudo cinético dos perfis de degradação, tanto na forma dinâmica como isotérmica, para se obter informações mais seguras a respeito da estabilidade térmica destes materiais.

Assim, um estudo cinético da degradação não-isotérmica das blendas e também dos polímeros puros, utilizando os métodos isoconversionais de Friedman e de Ozawa-Wall-Flynn foi realizado. Bem como, um estudo cinético da degradação isotérmica para as blendas e para os polímeros puros utilizando o método isoconversional de Friedman. De acordo com Saikrasun e Wongkalasin (2005), o

estudo cinético da degradação não-isotérmica e isotérmica são complementares e necessários, para proporcionar uma descrição completa do processo de degradação térmica. Pois apresentam condições experimentais distintas, e que, entretanto devem oferecer resultados semelhantes, por se tratar do mesmo material.

#### 4.4.1 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA NÃO-ISOTÉRMICA

A partir dos gráficos termogravimétricos foram obtidos os gráficos de fração de conversão de massa ( $\alpha$ ), que é a porcentagem relativa de perda de massa, em função da temperatura absoluta. Para cada gráfico de perda de massa foi ajustada a taxa de aquecimento para o processo de decomposição utilizando a inclinação da curva de temperatura em função do tempo.

Dos gráficos de  $\alpha$  em função de  $1/T$ , foram obtidos os valores da derivada de perda de massa em relação à temperatura ( $d\alpha/dT$ ) na faixa de 5 a 90% de conversão de massa, em intervalos de 5%. Estes dados foram utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos aplicando os métodos de Friedman e Ozawa-Wall-Flynn e também na determinação do modelo de reação aplicando o método de Coats-Redfern.

##### 4.4.1.1 – MÉTODO DE FRIEDMAN

Este método permite calcular a energia de ativação para cada fração de conversão de massa,  $\alpha$ , no intervalo de reação. De acordo com este método o gráfico do logaritmo natural da taxa de aquecimento vezes a derivada da conversão de massa em função da temperatura absoluta, permite o cálculo da energia de ativação pela inclinação da curva para um dado valor de  $\alpha$ , sendo a inclinação igual a  $(-E_a/R)$ , conforme descrito pela Equação 9.

O Método de Friedman, em sua versão original, admitia a possibilidade de que o processo de degradação seguia somente o modelo de reação de Mampel, e que um único valor de energia de ativação estaria envolvido em todo o processo. Entretanto, com o avanço das pesquisas em cinética de polímeros, foi possível observar que a energia de ativação, em geral, varia em função da fração de conversão de massa, não exibindo um valor constante em todo o curso da reação. O

que sugere que o processo de degradação envolve um mecanismo de reações complexas com múltiplos estágios e quebra de ligações com diferentes níveis de energia. Assim um processo degradativo em que  $E_a = E_a(\alpha)$  não seria necessariamente descrito através do modelo de reação de Mampel, mas sim um dos outros modelos de reação apresentados na Tabela 2 (Friedman, 1964; Brown et al., 2000).

O gráfico isoconversional para o acetato propionato de celulose é apresentado nas Figuras 34.

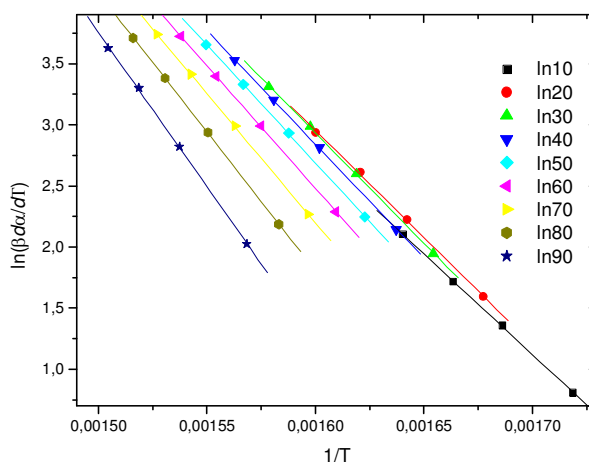


Figura 34 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  em função do inverso da temperatura absoluta para cada fração de conversão, para o CAP.

As curvas isoconversionais obtidas pelo método de Friedman para o CAP não apresentaram um comportamento regular, porém com o avanço do processo de degradação as curvas foram se distanciando umas das outras de forma regular. Isto mostra que a energia de ativação varia para diferentes frações de conversão.

Para os PHAs<sub>scl</sub>, as curvas apresentam uma grande irregularidade em todo o processo de degradação, como pode ser observado através dos gráficos isoconversionais da Figura 35 para os PHAs<sub>scl</sub>. Este comportamento mostra que o processo de degradação destes polímeros ocorre com quebras de ligações de diferentes níveis de energia ao longo do processo de degradação.

Na Figura 35 (a) é possível perceber pelo gráfico isoconversional do PHB que para conversões de 10 e 20%, um distanciamento grande entre as curvas isoconversionais aparece quando comparadas com as demais curvas. Este mesmo comportamento é seguido pelos copolímeros como mostram os gráficos de

isoconversão mostrados nas Figuras 35 (b), (c) (d), respectivamente para o P(HB-8HV), P(HB-14HV) e P(HB-22HV). É possível observar que a irregularidade apresentada para o PHB puro é modificada com o incremento de HV para os copolímeros.

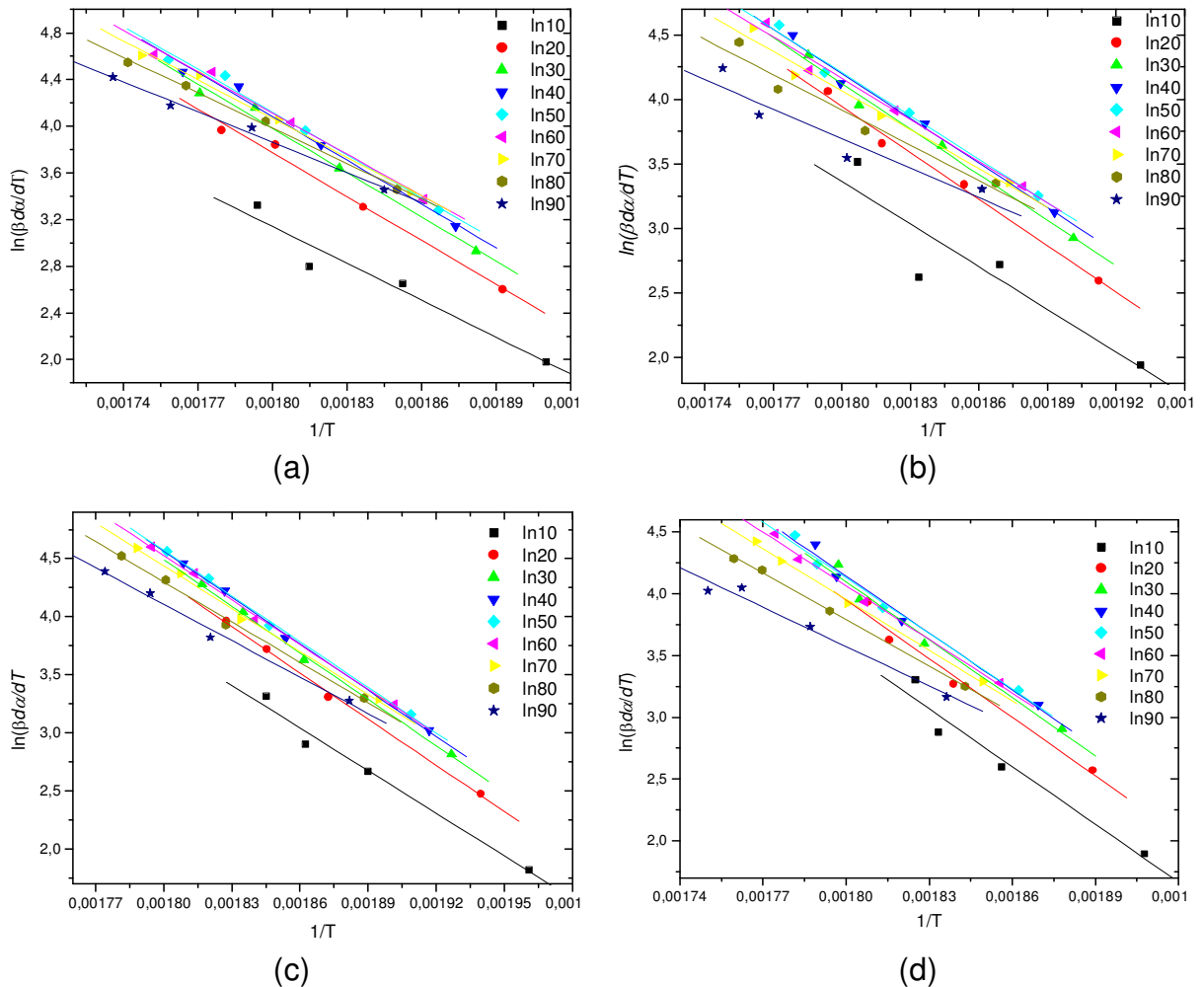


Figura 35 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV) e (c) P(HB-22HV).

Segundo Fraga et al. (2005) a degradação do PHB ocorre quase que exclusivamente por cisão randômica das cadeias. Em seu trabalho, Fraga et al., estudaram a degradação térmica em atmosfera de nitrogênio para o copolímero P(HB-8HV), aplicando o método de Friedman, eles observaram comportamento similar para os gráficos isoconversionais para o início do processo de degradação.

O início do processo de degradação do PHB acontece pela cisão do grupo éster, conforme mostrado na Figura 6, envolvendo um anel de seis membros como

estado de transição, com cisão de uma dupla ligação C=O, um ligação simples C–O e uma ligação C–H. Esta reação é aleatória, nos grupos ésteres, ao longo das macromoléculas. Após as cisões ocorre a formação de oligômeros e de fragmentos de baixa massa molecular que são voláteis, como dímeros, trímeros, e ácido crotônico, que são os principais produtos gerados na degradação do PHB. Os fragmentos formados possuem em seus fins de cadeia grupos carboxílicos e vinílicos. A variação de energia de ativação no início do processo de degradação pode ser atribuída à quebra de ligações nos fins de cadeia, que depois já instabilizadas necessitam de menores níveis de energia para as cisões dos grupos ésteres (Kopinke et al., 1996, Aoyagi et al., 2002).

A Figura 36 mostra o comportamento da energia de ativação em função da fração de conversão de massa, entre 5 e 90%, para o CAP e os PHAs<sub>Scl</sub>.

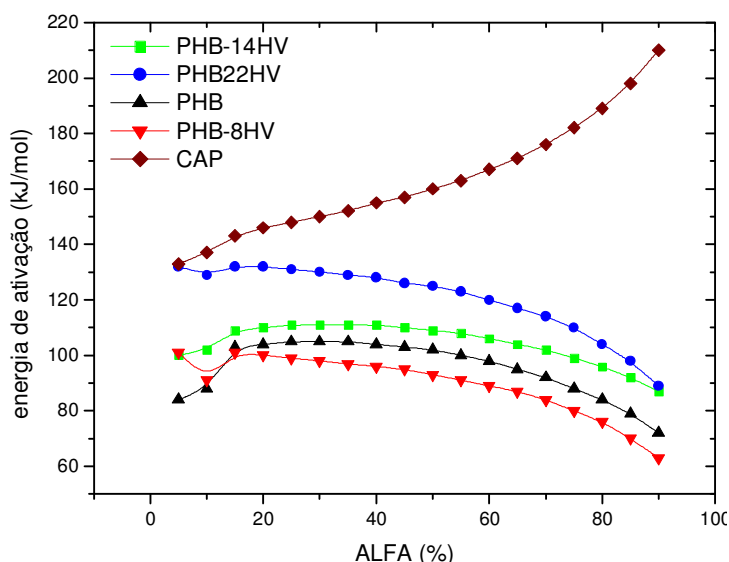


Figura 36 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para os PHAs e o CAP, obtido pelo método de Friedman.

Gongwer et al. (1997) estudaram os produtos resultantes da degradação do butirato acetato de celulose (CAB) por espectroscopia de infravermelho. Eles observaram que para o CAB uma grande variedade de reações competitivas e paralelas envolvendo tanto a cadeia principal como os grupos funcionais estariam presentes na degradação do derivado de celulose. Os principais produtos de degradação observados foram oligômeros, ácido acético e ácido butírico, CO e CO<sub>2</sub>, os dois últimos provavelmente da cisão das ligações CO e OCO na cadeia principal. Bem como descarbonilação e descarboxialção dos grupos funcionais. As possíveis

reações envolvendo a degradação de CAB são também possíveis para o CAP, pois são derivados da celulose com estruturas bem similares tendo apenas a diferença do grupo funcional butirato para o CAB por propionato para o CAP.

Como observado nas curvas termogravimétricas, a degradação do CAP é um processo complexo, e envolve a quebra de ligações com diferentes níveis de energia de ativação, que aumentam à medida que a reação avança. Provavelmente o início do processo de degradação ocorre pelo rompimento das ligações mais fracas dos grupos funcionais ésteres nas laterais da cadeia, seguida das ligações CO e OCO da cadeia principal, que por estarem na cadeia principal, necessitariam de energias maiores para sofrerem as cisões.

Comportamento oposto ao do CAP, que requer maiores níveis de energia de ativação para maiores frações de conversão de massa, é observado para os PHAs<sub>scl</sub>. Eles necessitam de menores níveis de energia a medida que as reações de cisão das cadeias acontece no decorrer do processo degradativo. Para os PHAs<sub>scl</sub> há uma redução no valor de energia de ativação no decorrer do processo de degradação, mostrando que após a cisão dos grupos ésteres, os fragmentos formados são mais instáveis à ação da temperatura, o que resulta em uma rápida degradação em maiores temperaturas.

No gráfico apresentado na figura 36 é possível observar que o início do processo de degradação para os PHAs<sub>scl</sub>, entre 5 e 15% de conversão de massa, apresentam um comportamento irregular como foi observado nas curvas isoconversionais da figura 35. O P(HB-8HV) apresenta um comportamento inferior ao PHB, tendo os demais copolímeros um comportamento superior ao do PHB.

As tabelas 10 e 11, relacionam o valor da energia de ativação para os polímeros puros de PHAs<sub>scl</sub> e CAP, respectivamente, obtidos pelo método de Friedman.

Fraga et al. (2005) encontrou para o P(HB-8HV) utilizando o método de Friedman, que a energia de ativação para uma fração de conversão de massa entre 10 a 90% seria em média de  $111 \pm 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , valor relativamente próximo ao observado para o filme obtido com o P(HB-8HV) da Aldrich.

Tabela 10 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para os PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	PHB		P(HB-8HV)		P(HB-14HV)		P(HB-22HB)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
5	84	0,9828	91	0,8363	100	0,9950	132	0,9501
10	88	0,9428	101	0,9207	102	0,9823	129	0,9546
15	103	0,9921	101	0,9927	109	0,9979	132	0,9745
20	104	0,9903	100	0,9921	110	0,9981	132	0,9772
25	105	0,9892	99	0,9915	111	0,9983	131	0,9793
30	105	0,9885	98	0,9909	111	0,9984	130	0,9813
35	105	0,9882	97	0,9902	111	0,9985	129	0,9833
40	104	0,9882	96	0,9895	111	0,9984	128	0,9852
45	103	0,9885	95	0,9887	110	0,9984	126	0,9873
50	102	0,9890	93	0,9876	109	0,9982	125	0,9894
55	100	0,9899	91	0,9861	108	0,9980	123	0,9916
60	98	0,9910	89	0,9840	106	0,9978	120	0,9939
65	95	0,9924	87	0,9808	104	0,9974	117	0,9962
70	92	0,9939	84	0,9760	102	0,9969	114	0,9983
75	88	0,9955	80	0,9684	99	0,9961	110	0,9996
80	84	0,9967	76	0,9557	96	0,9951	104	0,9990
85	79	0,9961	70	0,9335	92	0,9935	98	0,9934
90	72	0,9904	63	0,8918	87	0,9911	89	0,9743
Média	95±10		90±10		104±7		120±13	

Tabela 11 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para o CAP.

Alfa (%)	5	10	15	20	25	30	35	40
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	133	137	143	146	148	150	152	155
r <sup>2</sup>	0,9889	0,9998	0,9987	0,9993	0,9995	0,9997	0,9998	0,9998
Alfa (%)	45	50	55	60	65	70	75	80
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	157	160	163	167	171	176	182	189
r <sup>2</sup>	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
Alfa (%)	85	90						
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	198	210						
r <sup>2</sup>	0,9998	0,9997						
Média	163±21							

O Método de Friedman foi aplicado para investigar o processo cinético de degradação para as blendas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>, as curvas isoconversionais são apresentadas nas Figuras 37 e 38 respectivamente.

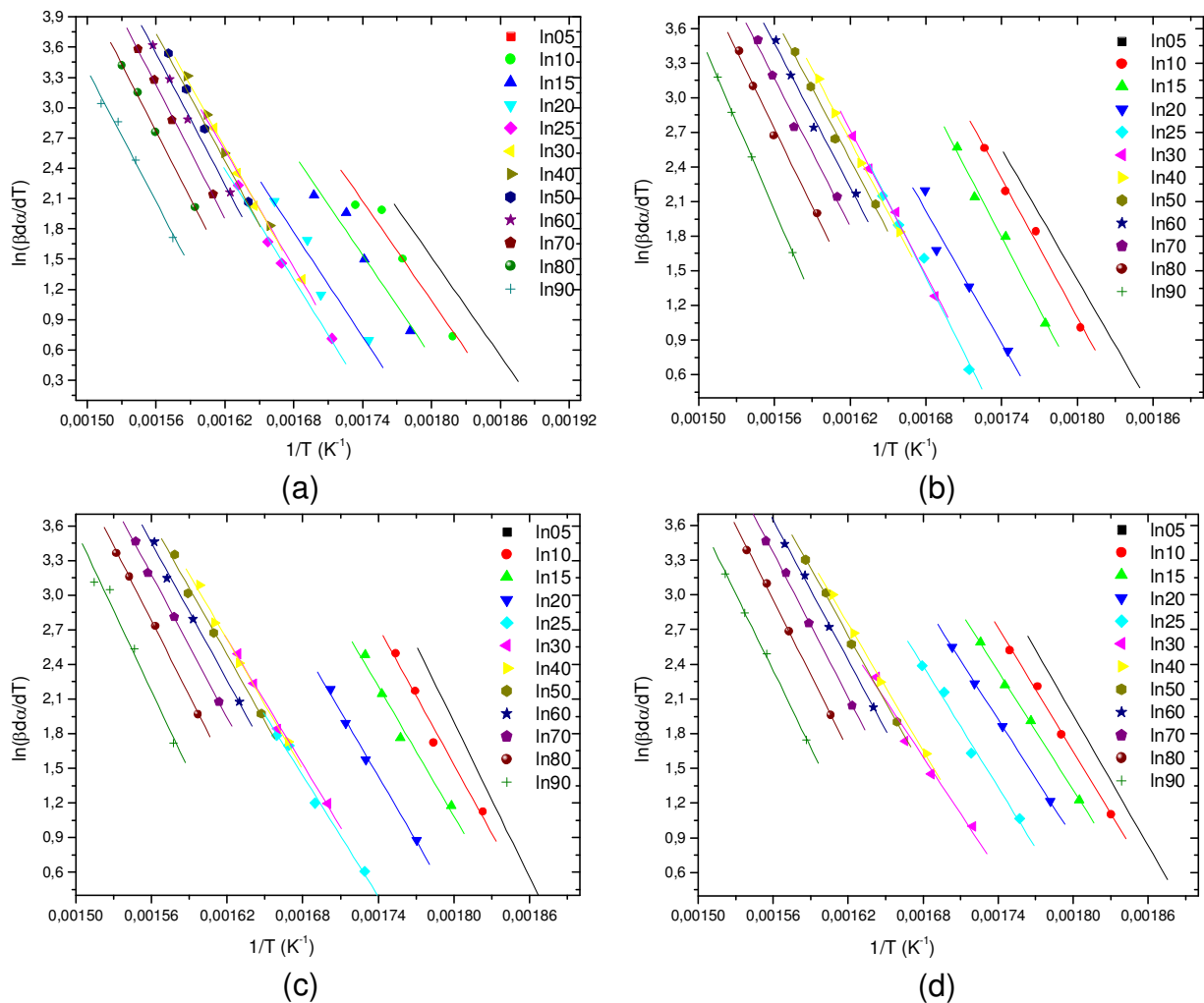


Figura 37 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (d) P(HB–22HV).

Das curvas apresentadas na Figura 37, para as blendas com 5% de PHAs, é possível perceber que o início do processo de degradação, na faixa de 5 a 25% de conversão de massa, apresenta uma irregularidade muito grande entre as curvas de isoconversão. E em particular para a blenda de CAP/5%P(HB-22HV) esta irregularidade é menos acentuada. É possível observar que a interação entre as fases modificam os mecanismos de degradação em relação aos polímeros puros para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.



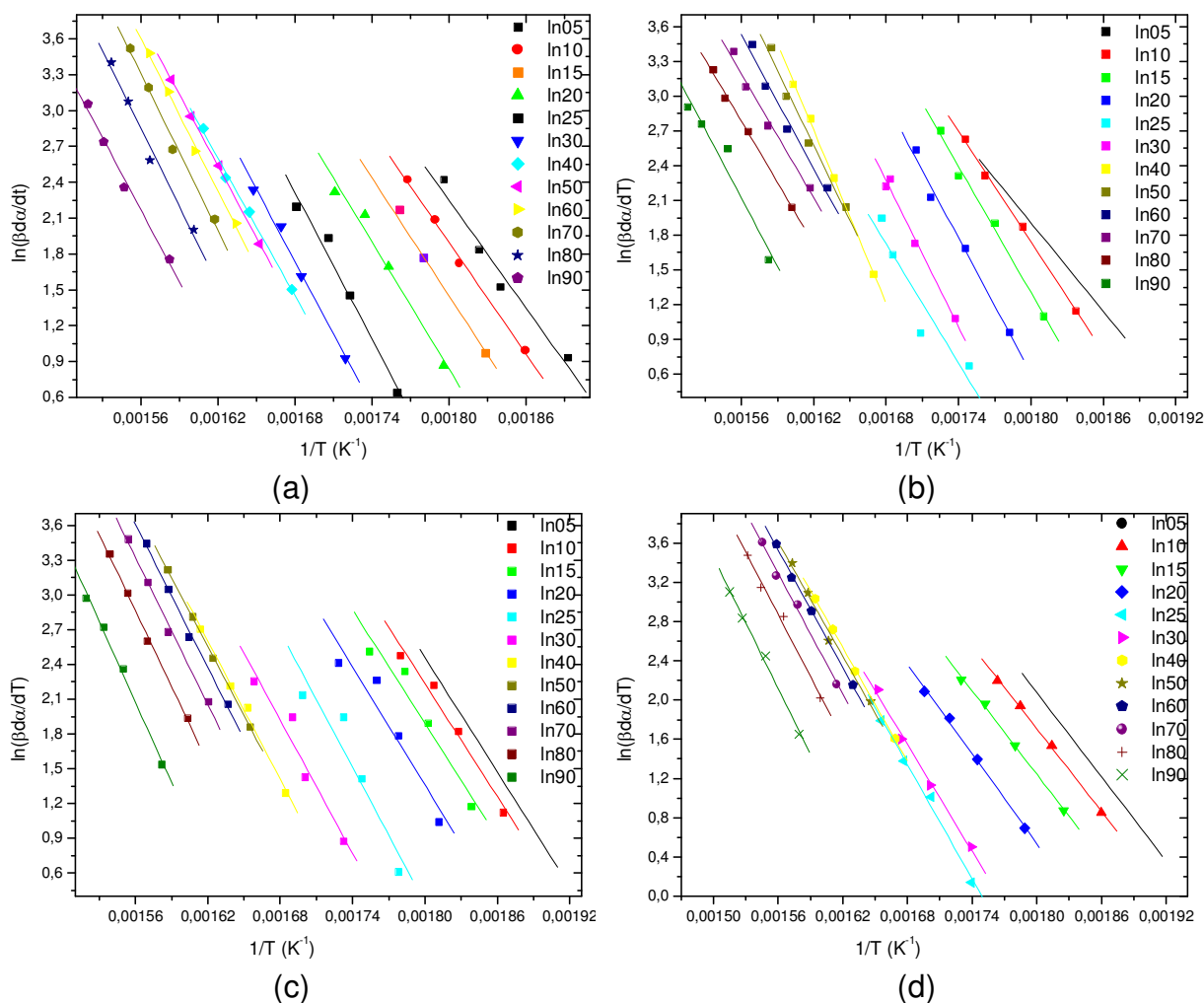


Figura 38 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta d\alpha/dT)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (d) P(HB–22HV).

Já para as blendas com 10% de  $PHAS_{scl}$ , cujo as curvas de isoconversão são apresentadas na Figura 38, esta irregularidade é atenuada em comparação com as misturas de 5%. Isto mostra que para quantidades maiores de  $PHAS_{scl}$  misturadas ao CAP o processo de degradação apresenta menores variações nos níveis de energia de ativação.

Para ambas as proporções de  $PHAS_{scl}$  nas misturas, é provável de se esperar que o processo de degradação seja governado pelo polímero de maior quantidade, no caso o CAP, daí o processo de degradação apresentar certa complexidade devido ao fato de os polímeros poderem interagir entre si através dos radicais livres formados. Isso se torna visível ao comparar os gráficos apresentados nas Figuras 39 e 40, respectivamente para as misturas de CAP com 5 e 10% de  $PHAS_{scl}$ , que

mostram a variação de energia de ativação em função da fração de massa convertida.

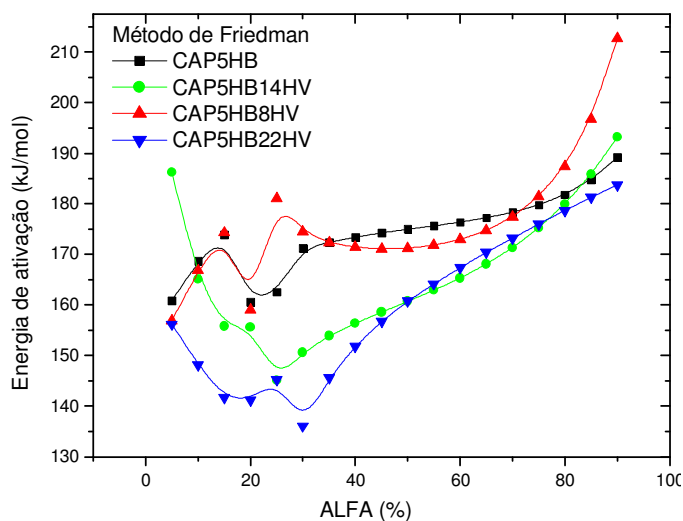


Figura 39 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>, obtido pelo método de Friedman.

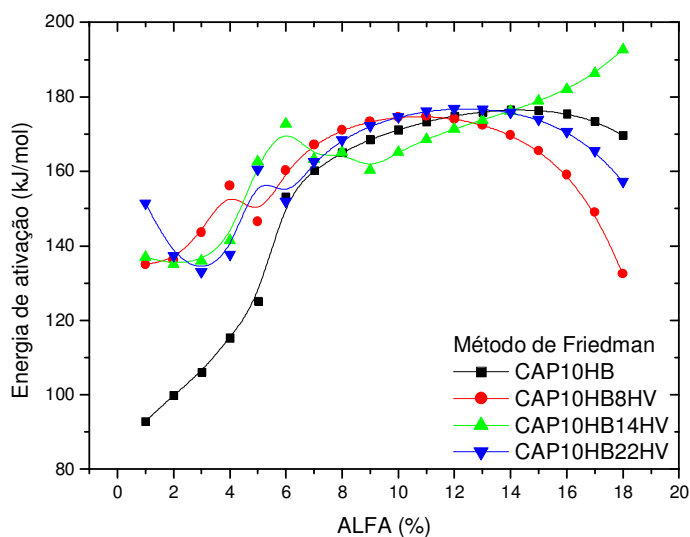


Figura 40 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub>, obtido pelo método de Friedman.

O início do processo de degradação para ambas as blendas apresenta uma variação de energia de ativação muito grande, isso é provocado pelo fato de que entre 5 e 35 % de conversão de massa ocorre o início da degradação dos PHAs<sub>scl</sub>, e em seguida o início do processo de degradação do CAP, sendo que nesta região é

provável que a degradação de ambos os polímeros da mistura ocorram simultaneamente. Resultando assim na variação da Energia de ativação em função desta faixa de conversão de massa.

Nas tabelas 12 e 13, são sumarizados os valores de energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de 5 e 10% respectivamente. É possível notar que em média a energia de ativação para romper um mol de ligações é maior para as blendas do que para os polímeros puros de PHAs<sub>scl</sub>. Isto mostra que o CAP atua de forma positiva para uma melhora no nível de energia necessário para desencadear o processo de degradação.

Como houve uma variação muito significativa da Energia de ativação em função da fração de conversão de massa, em particular no início do processo de degradação, é provável que a degradação das blendas seja governada pelo mesmo mecanismo que o CAP ocorrendo por uma série de reações paralelas e consecutivas, resultando em uma variação muito ampla de energia de ativação. Sendo assim, não é possível aplicar o método original de Friedman, com um modelo de reação de primeira ordem.

Tabela 12 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as misturas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	10%PHB		10%P(HB-8HV)		10%P(HB-14HV)		10%P(HB-22HB)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
5	92	0,77294	135	0,9681	137	0,9979	151	0,8686
10	99	0,80423	136	0,9995	135	0,9761	137	0,9257
15	106	0,80926	144	0,9969	136	0,9468	133	0,9400
20	115	0,81425	156	0,9960	142	0,9187	138	0,9377
25	125	0,80759	146	0,9668	162	0,8944	161	0,9520
30	153	0,99792	160	0,9987	173	0,9508	152	0,9744
35	160	0,99944	167	0,9990	163	0,9867	163	0,9907
40	165	0,99988	171	0,9958	165	0,9926	168	0,9964
45	168	0,99996	173	0,9923	160	0,9988	172	0,9986
50	171	0,99984	174	0,9894	165	0,9997	175	0,9994
55	173	0,99960	174	0,9878	169	0,9979	176	0,9993
60	174	0,99918	174	0,9875	171	0,9956	177	0,9989
65	176	0,99852	172	0,9887	173	0,9938	177	0,9983
70	176	0,99744	169	0,9912	176	0,9932	176	0,9977
75	176	0,99560	165	0,9940	179	0,9940	174	0,9973
80	175	0,99237	159	0,9941	182	0,9965	171	0,9971
85	173	0,98643	149	0,9827	186	0,9993	165	0,9966
90	169	0,97498	132	0,9314	193	0,9940	157	0,9937
Média	153±30		159±15		159±22		162±14	

Tabela 13 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>SCL</sub>.

Alfa (%)	5%PHB		5%P(HB-8HV)		5%P(HB-14HV)		5%P(HB-22HB)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
5	161	0,9745	157	0,9623	186	0,9699	156	0,9595
10	169	0,9871	167	0,9918	165	0,9791	148	0,9955
15	174	0,9830	174	0,9862	156	0,9769	142	0,9987
20	161	0,9872	159	0,9383	156	0,9953	141	0,9999
25	163	0,8945	181	0,9822	145	0,9878	145	0,9876
30	171	0,9955	175	0,9966	151	0,9956	136	0,9768
35	172	0,9991	172	0,9998	154	0,9944	146	0,9955
40	173	0,9978	171	0,9985	156	0,9928	152	0,9985
45	174	0,9949	171	0,9960	159	0,9918	157	0,9990
50	175	0,9918	171	0,9932	161	0,9915	161	0,9989
55	176	0,9892	172	0,9907	163	0,9920	164	0,9986
60	176	0,9875	173	0,9888	165	0,9933	167	0,9983
65	177	0,9870	175	0,9879	168	0,9952	170	0,9981
70	178	0,9879	177	0,9881	171	0,9974	173	0,9981
75	180	0,9905	181	0,9896	175	0,9991	176	0,9983
80	182	0,9946	187	0,9925	180	0,9991	179	0,9986
85	185	0,9989	197	0,9965	186	0,9940	181	0,9991
90	189	0,9979	213	0,9995	193	0,9755	184	0,9987
Média	174±8		176±13		166±13		160±15	

Como uma das alternativas apresentadas pela literatura o método de Coats-Redfern será aplicado para determinar o modelo de reação mais apropriado para o processo de degradação dos polímeros puros e para as misturas.

#### 4.4.1.2 – MÉTODO DE OZAWA-WALL-FLYNN

O método de Ozawa-Wall-Flynn (O-W-F), é um método isoconversional que permite determinar a energia de ativação em função da fração de conversão de massa. Segundo este método, que é aplicado para uma série de experimentos não-isotérmicos com diferentes taxas de aquecimento, a partir do gráfico do logaritmo natural da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta, para cada fração de conversão de massa, da origem a uma curva linear, cuja inclinação é  $(-E_a/RT)$ , de acordo com a Equação 10.

Na Figura 41 é apresentado o gráfico isoconversional para o CAP. Para a região entre 10 e 30% de conversão de massa resultados similares aos observados pela aplicação do método de Friedman são obtidos, um distanciamento entre as

curvas, o que também é caracterizado por quebras aleatórias de ligações com diferentes níveis de energia, como já havia sido observado no método de Friedman.

Particularmente para o CAP, polímero que apresentou maior irregularidade no processo de degradação, para o método de O-W-F, é possível perceber pelo gráfico da Figura 41, que a irregularidade das curvas de isoconversão permanece até 40%, sendo que à medida que o processo de cisão das ligações acontece as curvas vão se tornando mais regulares, em relação ao espaçamento entre elas. Isto mostra que com o avanço do processo de degradação ligações com níveis de energias muito similares são rompidas.

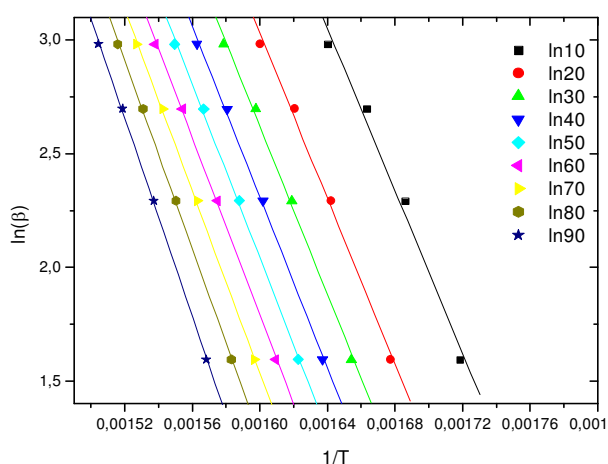


Figura 41 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para o CAP.

Na Figura 42 são mostrados os gráficos de isoconversão para os PHAs<sub>scl</sub>. O comportamento observado para as curvas isoconversionais para estes polímeros, aplicando o método O-W-F, não mostrou comportamento diferente do apresentado pelo o método de Friedman. O início do processo de degradação é caracterizado por uma irregularidade no distanciamento entre as curvas de isoconversão.

Na Figura 43 é apresentado o gráfico de variação da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para os polímeros puros. O comportamento das curvas é similar aos apresentados no gráfico da Figura 36, embora para os PHAs<sub>scl</sub> o comportamento não seja muito parecido. Contudo, é possível perceber que, assim como para a aplicação do método de Friedman, a energia de ativação obtida pelo método de O-W-F varia em função da fração de conversão.

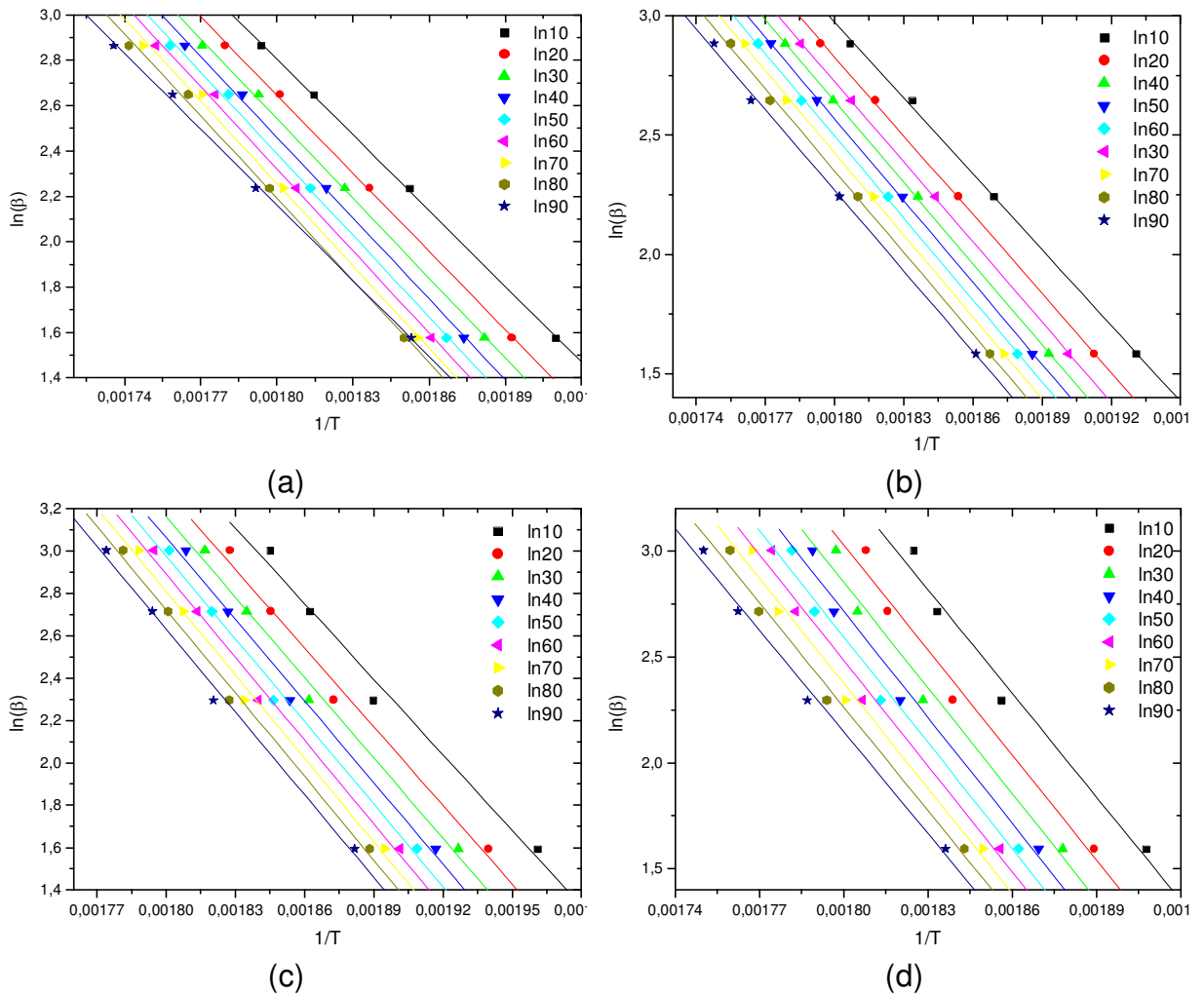


Figura 42 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (c) P(HB–22HV).

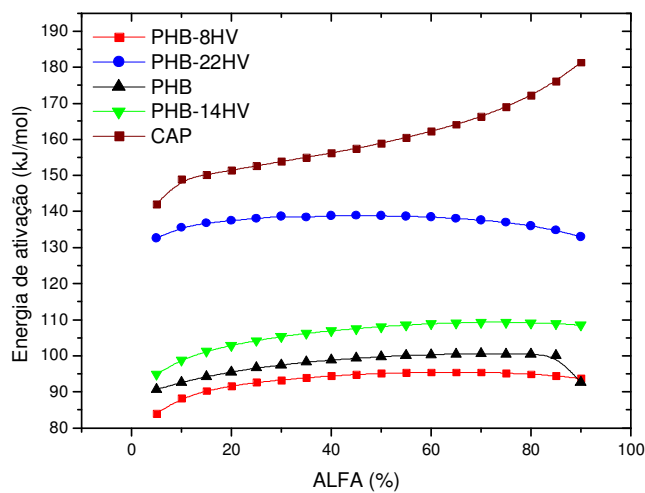


Figura 43 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 5% de PHA<sub>SCL</sub>, obtido pelo método de O-W-F.

Nas tabelas 14 e 15, estão relacionados os valores da energia de ativação em função da fração de conversão. Assim como observado pelo método de Friedman para os PHAs<sub>scl</sub>, o P(HB-22HV) é o polímeros que possui níveis de energia de ativação mais elevados e o P(HB-8HV) mais inferiores. Isto demonstra um comportamento intermediário apresentado para os copolímeros desta classe de polímeros, de acordo com as proporções de hidroxivalerato.

Tabela 14 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de O-W-F para os PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	PHB		P(HB-8HV)		P(HB-14HV)		P(HB-22HB)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
5	91	0,9994	84	0,9972	95	0,9795	133	0,9812
10	93	0,9996	88	0,9989	99	0,9841	135	0,9787
15	94	0,9995	90	0,9995	101	0,9864	137	0,9783
20	96	0,9993	92	0,9997	103	0,9879	138	0,9784
25	97	0,9990	93	0,9998	104	0,9891	138	0,9787
30	97	0,9988	93	0,9998	105	0,9899	139	0,9796
35	98	0,9986	94	0,9998	106	0,9906	138	0,9791
40	99	0,9983	94	0,9998	107	0,9912	139	0,9802
45	99	0,9981	95	0,9998	108	0,9918	139	0,9808
50	100	0,9979	95	0,9997	108	0,9922	139	0,9815
55	100	0,9977	95	0,9996	109	0,9926	139	0,9823
60	100	0,9976	95	0,9995	109	0,9929	138	0,9832
65	101	0,9975	95	0,9994	109	0,9932	138	0,9842
70	101	0,9974	95	0,9993	109	0,9935	138	0,9853
75	101	0,9974	95	0,9991	109	0,9937	137	0,9866
80	100	0,9974	95	0,9989	109	0,9939	136	0,9882
85	100	0,9975	94	0,9986	109	0,9940	135	0,9900
90	93	0,9985	94	0,9981	108	0,9941	133	0,9923
Média	98±3		93±3		106±4		137±2	

Erceg e seus colaboradores (2005), realizaram um estudo cinético da degradação térmica do PHB, eles encontraram através de tratamento matemático dos dados de termogravimétrica pelo método de O-W-F que a energia de ativação para a degradação do PHB varia entre 131 a 135 KJ.mol<sup>-1</sup>. Relativamente superior à encontrada no presente trabalho. A diferença entre os valores encontrados pode estar atribuída às condições experimentais, como por exemplo a massa de amostra de PHB utilizada por eles, que foi de 3,0±0,2mg, ou à massa molecular. Por outro lado, Fraga et al. (2005) mostrou em seu trabalho que a energia de ativação para o PHB estaria por volta de 74 KJ.mol<sup>-1</sup>.

Tabela 15 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de O-W-F para o CAP.

Alfa (%)	5	10	15	20	25	30	35	40
$E_a$ (kJ/mol)	142	149	150	151	153	154	155	156
$r^2$	0,8966	0,9859	0,9924	0,9948	0,9962	0,9970	0,9976	0,9981
Alfa (%)	45	50	55	60	65	70	75	80
$E_a$ (kJ/mol)	158	159	160	162	164	166	169	172
$r^2$	0,9984	0,9987	0,9989	0,9991	0,9992	0,9993	0,9994	0,9995
Alfa (%)	85	90						
$E_a$ (kJ/mol)	176	181						
$r^2$	0,9995	0,9995						
Média	160±10							

Na Figuras 44 e 45, são apresentadas as curvas de isoconversão obtidas pela aplicação do método de O-W-F para as blendas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>SCL</sub>, respectivamente.

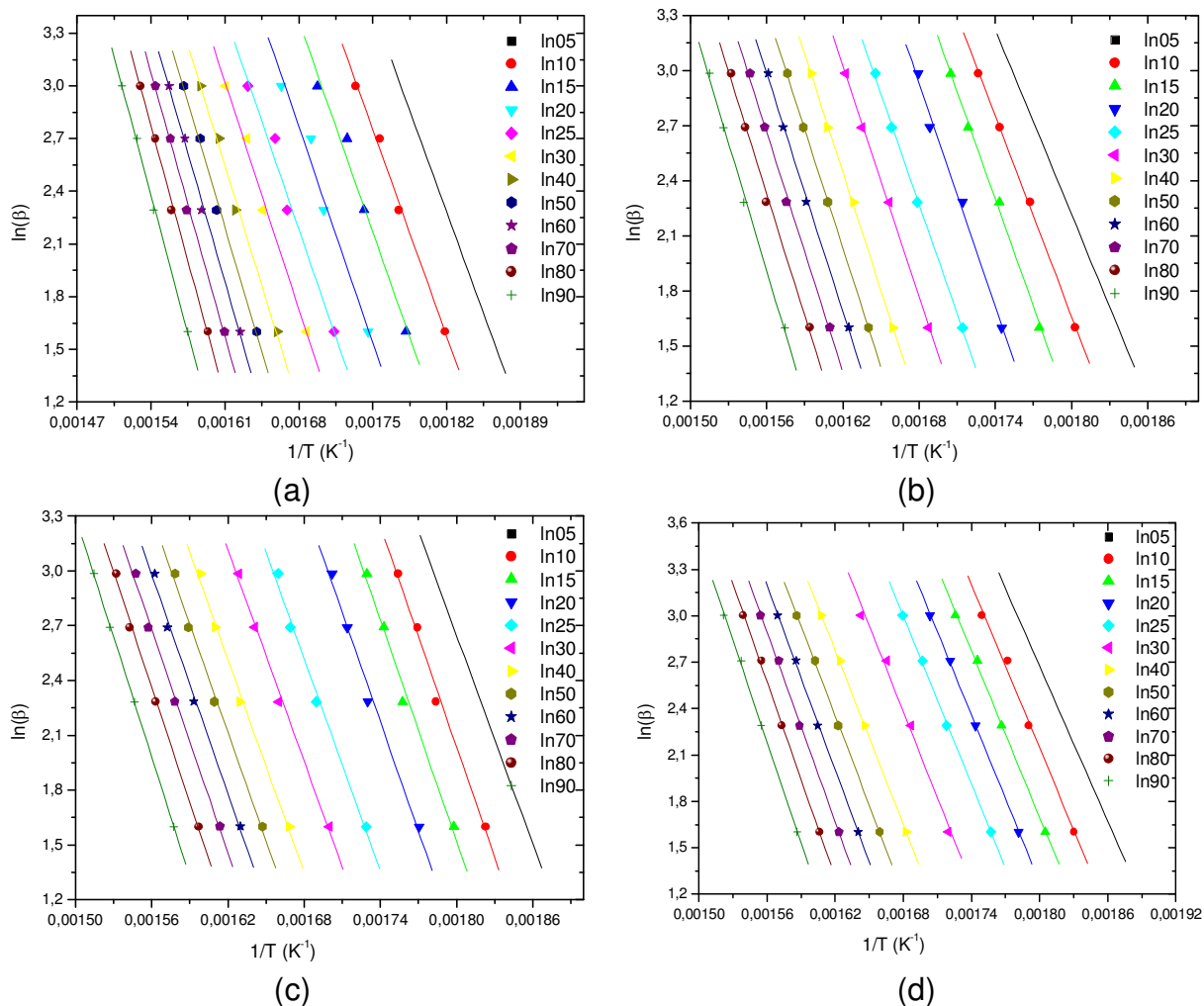


Figura 44 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB–8HV), (c) P(HB–14HV) e (d) P(HB–22HV).



Pelos gráficos isoconversionais da Figura 44, é possível notar que há uma grande irregularidade entre as curvas, principalmente na região de 15 a 35% de fração de conversão de massa.

Contudo, um comportamento diferente é observado para as blendas com 10% de PHAs<sub>scl</sub>, que possuem a irregularidade melhorada no início do processo, contrário ao que ocorre com as blendas com 5%.

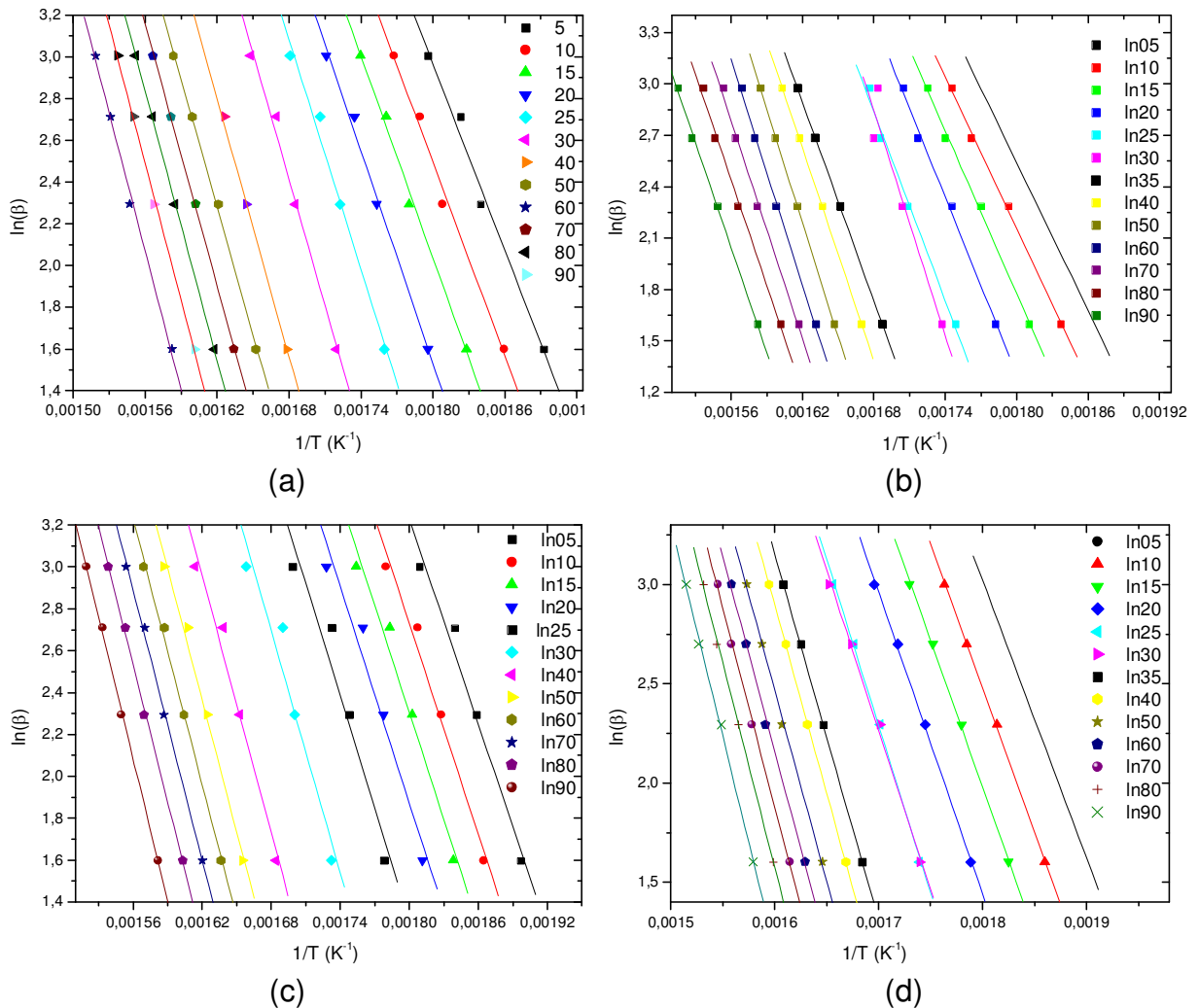


Figura 45 – Gráfico isoconversional de  $\ln(\beta)$  em função do inverso da temperatura absoluta, para as blendas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV) e (d) P(HB-22HV).

O gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão para as blendas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>, são apresentados nas Figuras 46 e 47. Através destes gráficos é possível concluir que a energia de ativação varia muito no início do processo de degradação, até 35% de conversão de massa. Isto sugere que

o processo de degradação inicialmente ocorre por uma série de reações paralelas com diferentes níveis de energia, envolvendo cisões e interações entre os dois componentes da mistura. Assim como foi observado pela aplicação do método de Friedman.

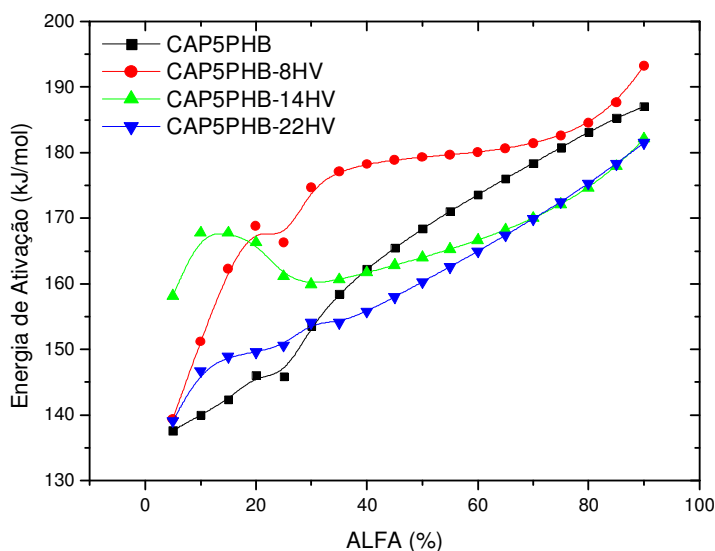


Figura 46 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 5% de PHAS<sub>scI</sub>, obtido pelo método de O-W-F.

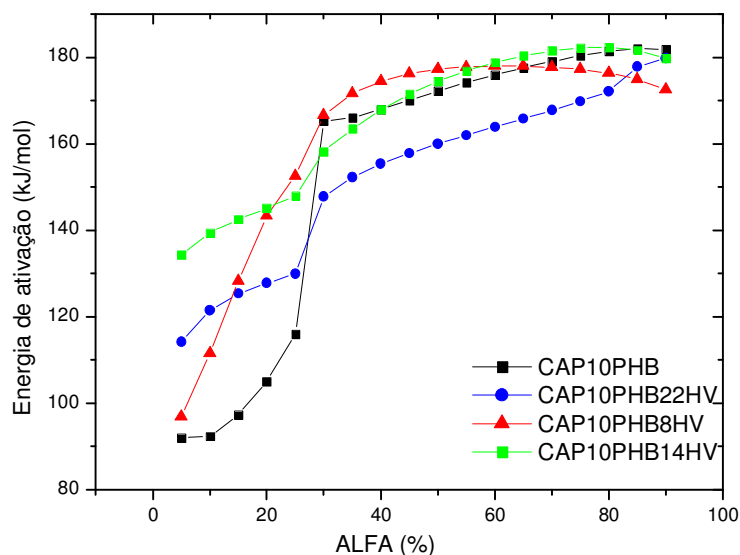


Figura 47 – Gráfico da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com 10% de PHAS<sub>scI</sub>, obtido pelo método de O-W-F.

Nas tabelas 16 e 17 são apresentados os valores da energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 5 e 10 % de PHAS<sub>scI</sub>.

Tabela 16 – Valores de Energia de ativação para e do coeficiente de regressão linear método de O-W-F para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	5%PHB		5%P(HB-8HV)		5%P(HB-14HV)		5%P(HB-22HB)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
5	138	0,9920	139	0,9993	158	0,9956	139	0,9859
10	140	0,9942	151	0,9989	168	0,9925	147	0,9940
15	142	0,9823	162	0,9967	168	0,9887	149	0,9983
20	146	0,9760	169	0,9910	166	0,9891	150	0,9996
25	146	0,9802	166	0,9989	161	0,9912	151	0,9994
30	154	0,9915	175	0,9992	160	0,9947	154	0,9895
35	158	0,9939	177	0,9991	161	0,9950	154	0,9988
40	162	0,9947	178	0,9995	162	0,9950	156	0,9997
45	165	0,9951	179	0,9996	163	0,9948	158	0,9997
50	168	0,9954	179	0,9995	164	0,9946	160	0,9996
55	171	0,9955	180	0,9991	165	0,9944	163	0,9995
60	174	0,9956	180	0,9985	167	0,9944	165	0,9993
65	176	0,9958	181	0,9976	168	0,9945	167	0,9991
70	178	0,9961	181	0,9967	170	0,9949	170	0,9990
75	181	0,9964	183	0,9958	172	0,9957	173	0,9988
80	183	0,9969	185	0,9952	175	0,9969	175	0,9988
85	185	0,9975	188	0,9951	178	0,9984	178	0,9988
90	187	0,9981	193	0,9959	182	0,9998	182	0,9990
Média	164±17		175±13		167±6		160±	

Tabela 17 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de O-W-F para as misturas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	10%PHB		10%P(HB-8HV)		10%P(HB-14HV)		10%P(HB-22HB)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
5	92	0,7839	96	0,8527	134	0,9792	114	0,9997
10	92	0,7837	111	0,9132	139	0,9805	121	0,9987
15	97	0,7838	128	0,9705	142	0,9755	125	0,9994
20	105	0,7840	143	0,9973	145	0,9661	128	0,9982
25	115	0,7838	152	0,9917	147	0,9493	130	0,9947
30	165	0,9934	167	0,9983	158	0,9451	148	0,9984
35	166	0,9960	171	0,9990	163	0,9653	152	0,9998
40	168	0,9975	174	0,9998	168	0,9768	155	0,9998
45	170	0,9985	176	0,9999	171	0,9842	157	0,9994
50	172	0,9991	177	0,9993	174	0,9893	160	0,9989
55	174	0,9995	177	0,9984	176	0,9928	162	0,9983
60	176	0,9998	178	0,9972	179	0,9953	164	0,9980
65	177	0,9999	178	0,9960	180	0,9970	166	0,9978
70	179	0,9999	178	0,9951	182	0,9981	167	0,9979
75	180	0,9997	177	0,9948	182	0,9986	169	0,9983
80	181	0,9994	176	0,9953	182	0,9988	172	0,9990
85	181	0,9985	175	0,9966	181	0,9987	178	0,9850
90	181	0,9970	172	0,9979	179	0,9984	179	0,95206
Média	156±35		162±25		166±16		152±20	

Tanto para o método de análise cinético de Friedman como o de Ozawa-Wall-Flynn é possível observar que há uma elevação na intensidade nos níveis de energia de ativação para a região de conversão de massa responsável pela degradação da fase de PHAs<sub>scl</sub> nas misturas, quando comparado os valores de energia de ativação dos polímeros puros. Este comportando provavelmente é resultado da interação entre as fases da mistura, em que o polímero de maior quantidade, o CAP, provavelmente atua de modo a elevar o nível de energia necessário para romper as ligações dos polímeros bacterianos, e dar início ao processo de degradação. Assim é possível apontar que o CAP atua na mistura como uma espécie de estabilizante térmico da fase de PHAs<sub>scl</sub>.

#### **4.4.2 – DEGRADAÇÃO TÉRMICA ISOTÉRMICA**

##### **4.4.2.1 – MÉTODO DE FRIEDMAN**

De acordo com Budruga et al. (2005) os experimentos de degradação térmica em condições isotérmicas são de certa forma, uma modalidade de análise complementar ao método não-isotérmica.

O método de Friedman foi aplicado para investigar a cinética de degradação térmica em condições isotérmica, para os polímeros puros e para as blendas. Assim o método de Friedman admite que o logaritmo natural da taxa de reação em função do inverso da temperatura dá origem a curvas em que a inclinação equivale a  $-E_a/R$ , sendo possível obter a energia de ativação em função da fração de conversão de massa. Segundo Brown et al. (2000), é esperado que para as condições isotérmicas, um material apresente o mesmo comportamento que apresenta em condições dinâmicas.

A Figura 48 mostra o gráfico isoconversional para o CAP. A partir deste gráfico a energia de ativação é obtida pela inclinação das curvas que passa pelos pontos de mesma fração de conversão. Para o CAP os valores da energia de ativação são sumarizados na tabela 13.

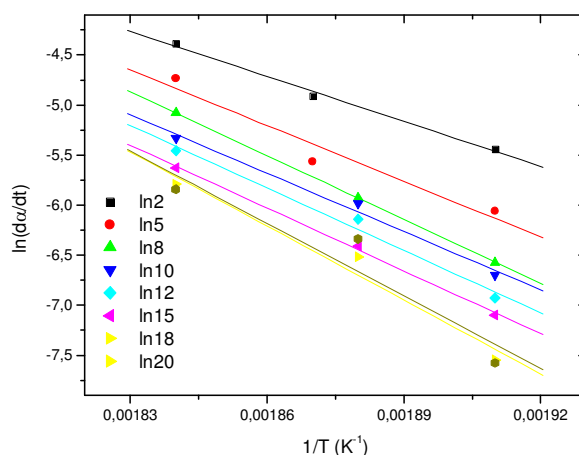


Figura 48 – Gráfico isoconversional de  $\ln(da/dt)$  contra o inverso da temperatura para o CAP.

Tabela 18 – Valores de Energia de ativação isotérmica e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para o CAP.

Alfa (%)	2	5	8	10	12	15	18	20
$E_a$ (kJ/mol)	124	154	177	161	173	174	205	201
$r^2$	0,9947	0,9946	0,9995	0,9976	0,9979	0,9967	0,9986	0,9956
Média	170±24							

A média de energia de ativação para o CAP em condições isotérmicas é relativamente próxima ao valor médio obtido em condições dinâmicas de 163±21 kJ/mol.

Para os PHAs<sub>scl</sub>, as curvas isoconversionais são apresentadas na figura 49, e os valores de energia de ativação para cada fração de conversão de massa relacionados na Tabela 19.

Para os polímeros puros, assim como nas análises dinâmicas, o início do processo de degradação sé dá pela quebra de ligações com diferentes níveis de energia, apresentando valores de energia de ativação diferentes em função da fração de conversão de massa. Isto pode também ser observado através da irregularidade de espaçamento entre as curvas isoconversionais para nos gráficos das Figuras 48 e 49.

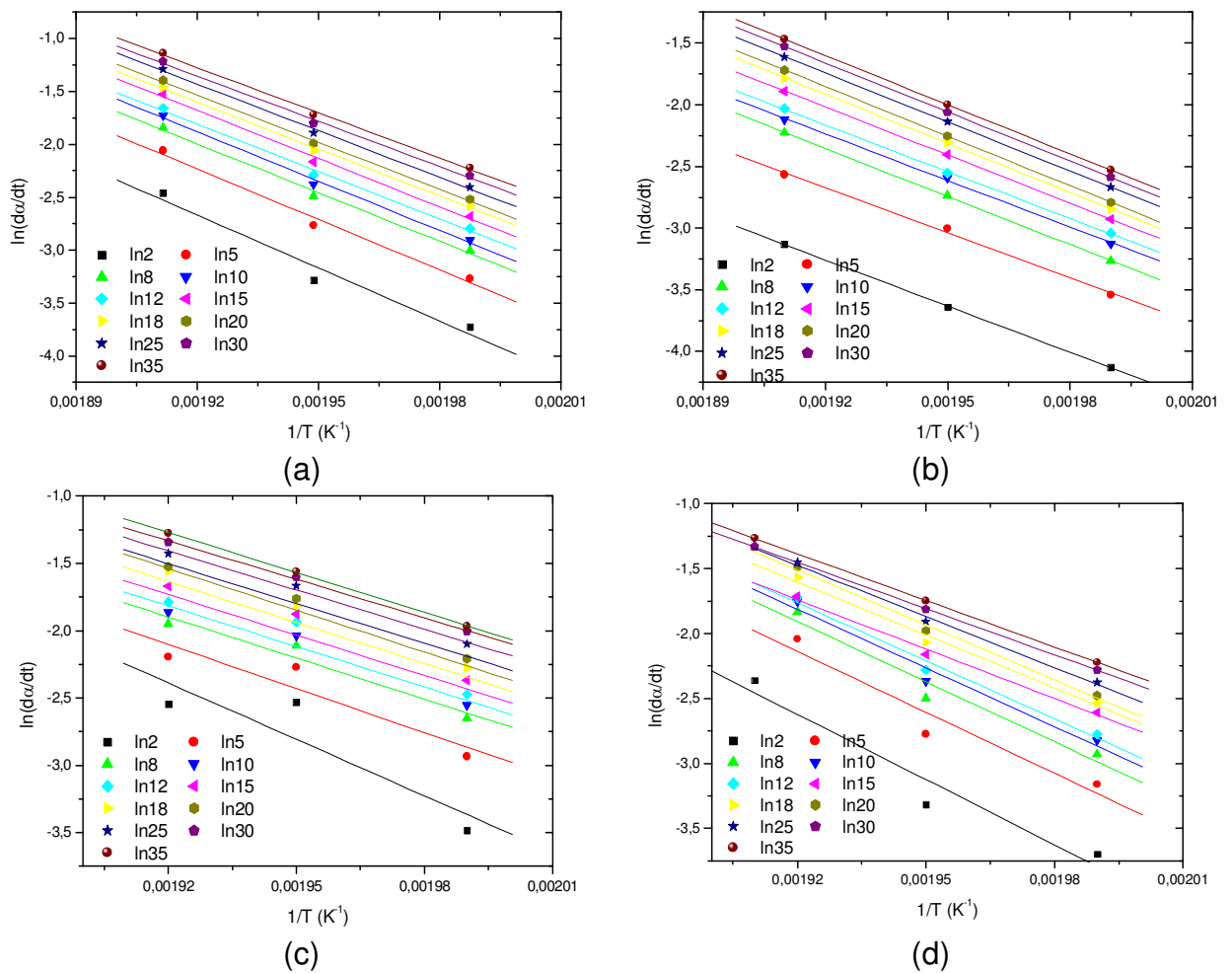


Figura 49 – Gráficos isoconversionais de  $\ln(d\alpha/dt)$  contra o inverso da temperatura para o (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV) e (d) P(HB-22HV).

Tabela 19 – Valores de Energia de ativação isotérmica e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para os PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	PHB		P(HB-8HV)		P(HB-14HV)		P(HB-22HV)	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
2	139	0,9884	116	0,8063	104	0,9998	139	0,9428
8	132	0,9884	91	0,8832	101	0,9965	130	0,9343
10	127	0,9938	85	0,9527	108	0,9999	128	0,9594
12	129	0,9948	84	0,9618	105	0,9989	125	0,9728
15	124	0,9946	83	0,9487	105	0,9995	124	0,9863
18	126	0,9942	84	0,9782	108	0,9999	105	0,9935
20	123	0,9976	86	0,9934	110	1,0000	113	0,9890
25	123	0,9979	82	0,9907	111	1,0000	117	0,9940
30	122	0,9967	81	0,9931	110	1,0000	109	0,9946
35	118	0,9965	79	0,9984	110	1,0000	99	0,9999
Média	126±6		87±10		107±4		189±12	

Na figura 50 é mostrado o gráfico da variação de energia de ativação em função da fração de conversão de massa. De modo geral a variação de energia de ativação para os PHAs<sub>scl</sub> é menor que a apresentada para o CAP, o qual assim como nas análises dinâmicas apresentou um comportamento crescente de energia de ativação com o avanço da reação.

Em comparação com os resultados de energia de ativação com os métodos de Friedman e O-W-F, utilizados nas análises dinâmicas, é possível observar que o processo de degradação mostra um comportamento similar. Embora não tenha sido possível por limitações experimentais avaliar a completa degradação do CAP.

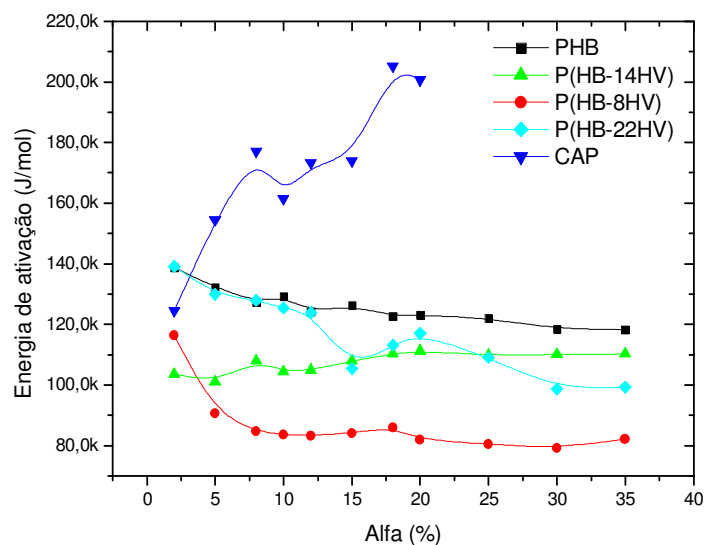


Gráfico 50 - Gráfico da Energia de ativação para os PHAs<sub>scl</sub> e o CAP em função da fração de conversão de massa.

As Figuras 51 e 52 mostram as curvas isoconversionais para as blendas de 5 e 10 % de PHAs<sub>scl</sub>. A irregularidade entre as curvas isoconversionais é bem acentuada para as blendas com 5% do conteúdo de PHAs<sub>scl</sub>, sendo reduzidas para as misturas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

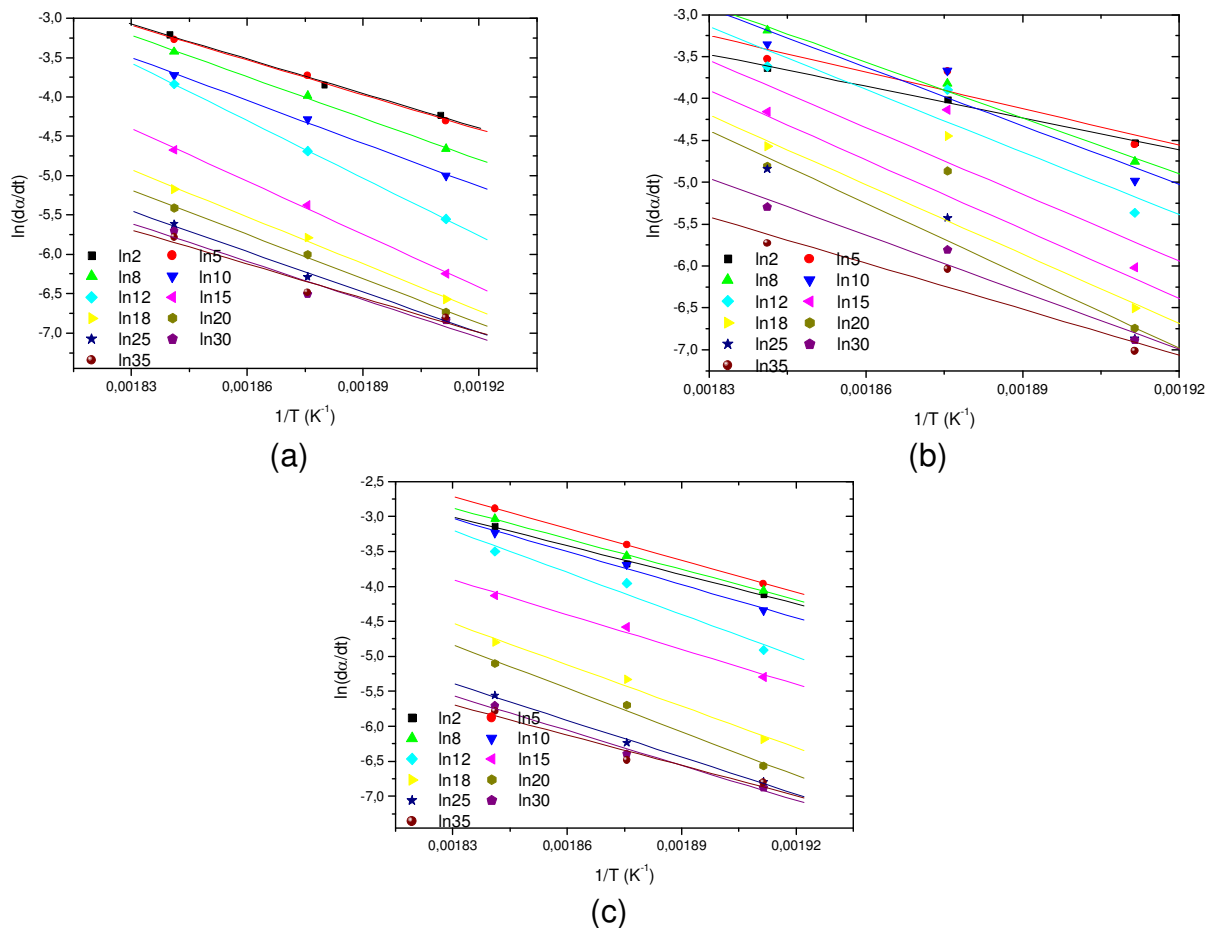


Figura 51 – Gráficos isoconversionais de  $\ln(dx/dt)$  contra o inverso da temperatura para as blendas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV) e (c) P(HB-14HV).

As diferenças entre os valores de energia de ativação apresentados entre os resultados dinâmicos e isotérmicos, é resultado de um processo de degradação complexo. A faixa de frações de conversão de massa, de 2 a 30 %, estudada nas blendas é a região em que os PHAs<sub>scl</sub> se degrada quase que completamente e também a região em que o processo de degradação do CAP se inicia. Obviamente é possível que esta região de conversão de massa seja uma região crítica para estas blendas, sendo possível a ocorrência de reações secundárias entre os radicais livres formados.



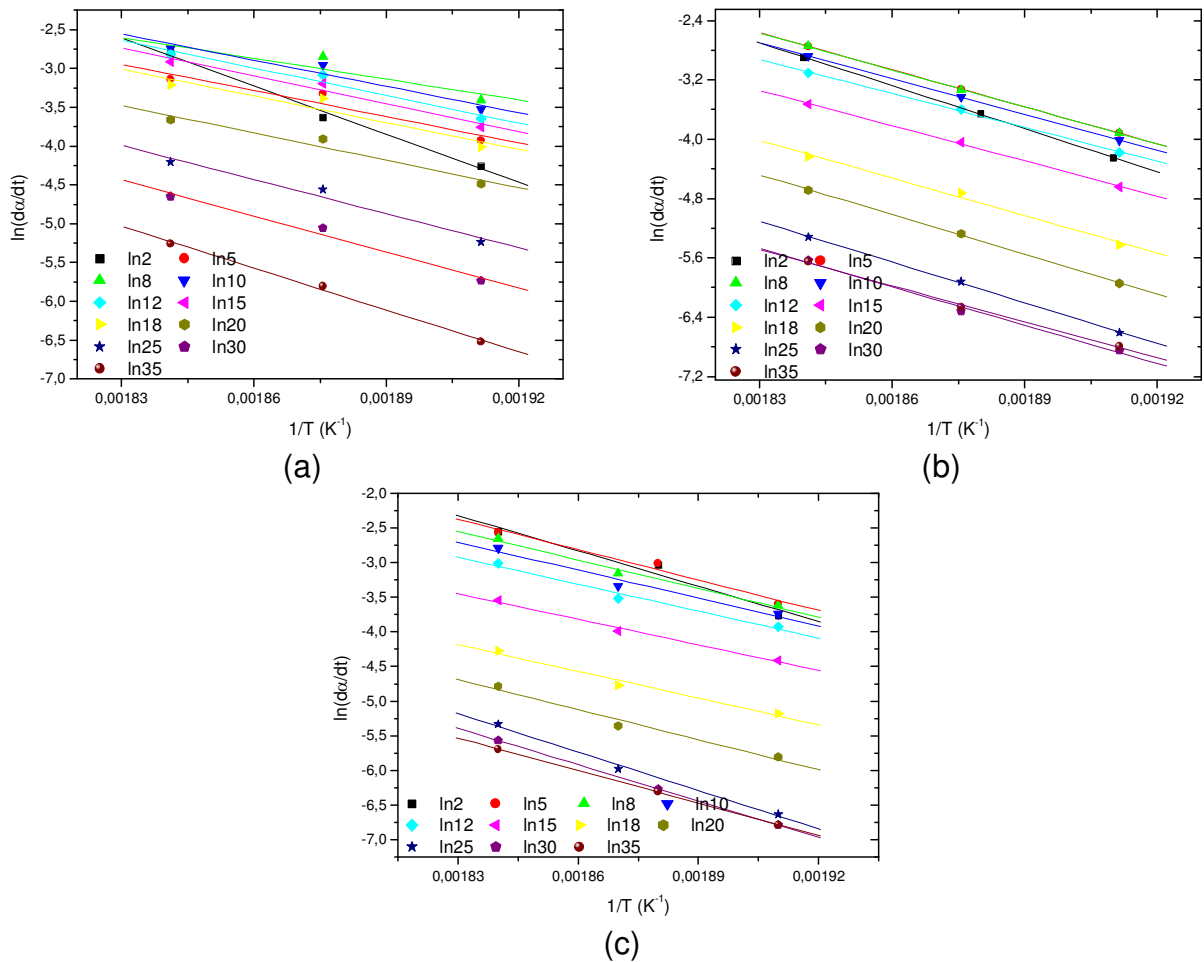


Figura 52 – Gráficos isoconversionais de  $\ln(d\alpha/dt)$  contra o inverso da temperatura para as blendas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV) e (c) P(HB-14HV)

A figura 53 (a) e (b) apresenta os gráficos da variação de energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as misturas.

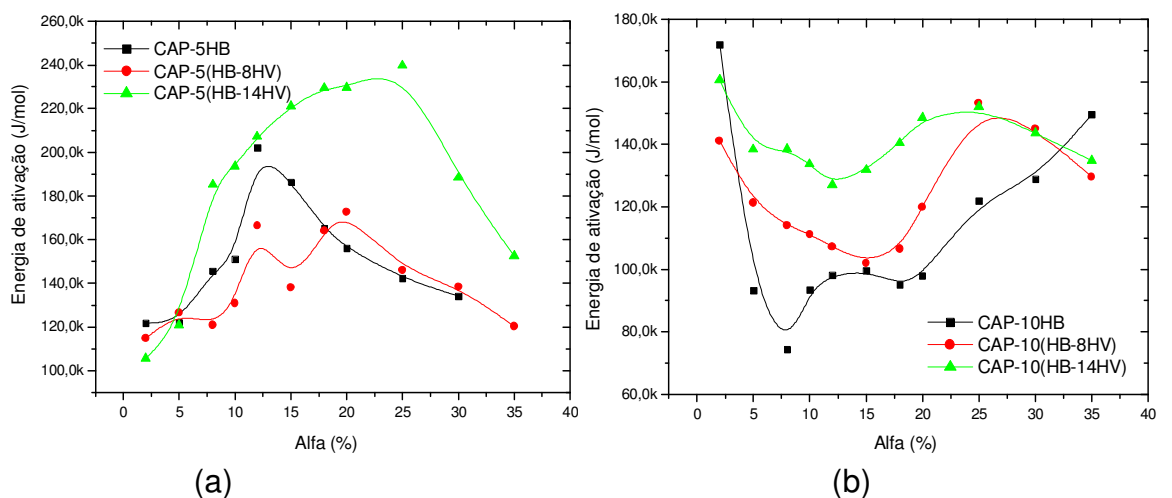


Figura 53 – Gráfico da variação de energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as blendas de CAP com (a) 5% e (b) 10% de PHAS<sub>cl</sub>.

Como já foi observado nas análises não-isotérmicas, um variação entre os valores de energia de ativação em função da fração de conversão de massa para as misturas também é observado em condições isotérmicas.

Para efeito de comparação nas Tabelas 20 e 21 são relacionados os valores de energia de ativação obtidos para cada fração de conversão de massa para as blendas de 5 e 10 % de PHAs<sub>scl</sub>.

Tabela 20 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	PHB		P(HB-8HV)		P(HB-14HV)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
2	122	0,9964	106	0,9946	115	0,9985
8	122	0,9966	121	0,8620	126	0,9946
10	146	0,9980	185	0,9897	121	0,9980
12	151	0,9963	194	0,8964	131	0,9936
15	202	1,0000	207	0,8725	166	0,9985
18	186	0,9972	221	0,7502	138	0,9972
20	165	0,9964	230	0,7129	164	0,9958
25	156	0,9975	230	0,7814	173	0,9957
30	142	0,9942	240	0,9482	146	0,9924
35	134	0,9399	188	0,9628	138	0,9894
Média	153±23		188±40		140±20	

Tabela 21 – Valores de Energia de ativação e do coeficiente de regressão linear para método de Friedman para as blendas com 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa (%)	PHB		P(HB-8HV)		P(HB-14HV)	
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	r <sup>2</sup>
2	172	0,9913	161	0,9999	141	0,9619
5	93	0,9208	138	1,0000	121	0,9742
8	74	0,8315	138	0,9997	114	0,9884
10	93	0,9418	134	0,9999	111	0,9714
12	98	0,9649	127	0,9988	107	0,9793
15	100	0,9667	132	0,9989	102	0,9896
18	95	0,9123	141	0,9923	107	0,9814
20	98	0,9544	149	0,9994	120	0,9779
25	122	0,9731	152	0,9993	153	0,9934
30	129	0,9826	144	0,9927	145	0,9999
35	150	0,9957	135	0,9976	130	0,9998
Média	111±30		141±10		122±17	

Assim como observado nas análises não-isotérmicas, há um aparente acréscimo nos valores de energia de ativação para a região de conversão de massa responsável pela degradação dos polímeros bacterianos nas misturas. Este

acréscimo pode ser atribuído a uma provável melhora na estabilidade térmica da fase de PHAs<sub>scI</sub> nas misturas.

#### 4.4.3 – ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS MÉTODOS APLICADOS

A aplicação dos métodos de Friedman e de O-W-F, para os polímeros estudados se mostrou coerente, apresentando valores de energia de ativação comparáveis, como pode ser observado pelas tabelas de energia de ativação em função da fração de conversão de massa. Embora haja uma variação dos valores obtidos em cada método para o mesmo material, não é possível determinar qual método seria melhor para uma correta obtenção do valor de energia de ativação. Pois as diferenças são causadas basicamente pela manipulação matemática dos dados.

Contudo o comportamento observado para cada método aplicado ao mesmo material se mostrou aparentemente similar. Para as blendas a região do início de degradação até por volta de 30% de conversão de massa, um mecanismo complicado é envolvido, ocorrendo uma variação muito irregular nos valores de energia de ativação.

De acordo com Pospisil et al. (1999), a princípio o comportamento térmico de misturas binárias é bastante diferente do comportamento apresentado para os polímeros individuais. Isto devido ao fato de que reações com radicais livres e pequenos fragmentos das macromoléculas podem reagir entre si, ou mesmo pode ocorrer o fenômeno de pequenos fragmentos de um polímero migrar para o outro nas regiões de fronteira entre as fases. Assim o processo de degradação das misturas é um tanto complexo, em relação aos polímeros individuais, pois pode ser acompanhado por uma série de reações entre as fases da mistura.

A literatura é bastante rigorosa no que diz respeito à uma correta interpretação dos resultados de análise cinética dos processos de degradação, é reportado que a descrição de tais processos são descritos “triplé cinético” embora muitos autores enfocam seus trabalhos apenas na determinação da energia de ativação (Budrugaac, 2005).

Um exemplo de tal fato é o trabalho de Fraga et al. (2005), que realizam um estudo cinético da degradação de misturas de fibras de celulose com P(HB-8HV). Eles encontraram valores de energia de ativação pelo método de Friedman na

ordem de  $111 \pm 8$  kJ/mol para o copolímero, em análises dinâmicas realizadas em atmosfera de nitrogênio. Embora o gás de arraste possa influenciar nos resultados, os valores obtido por Fraga et al. se mostram compatíveis para os resultado obtidos para o mesmo copolímero obtido pelo método de Friedman no presente trabalho, dentro de uma margem de erro de 10%. Apesar de que como o próprio autor afirma diferenças entre os valores de energia de ativação podem ser atribuídos a diferenças na origem dos polímeros e diferenças nas massas moleculares dos polímeros. Contudo Fraga et al. apenas dedica seu trabalho de estudo cinético à determinação da energia de ativação, e em momento algum é citado qualquer informação a respeito do modelo de reação e do fator de frequência.

Um outro trabalho, feito por Erceg et al. (2005), que realizaram o estudo cinético de blendas de PHB com copoliéster aromático alifático. Apesar não haver grandes variações na energia de ativação em função da fração de conversão de massa, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 54, é admitido que o modelo de reação do tipo Mampel.

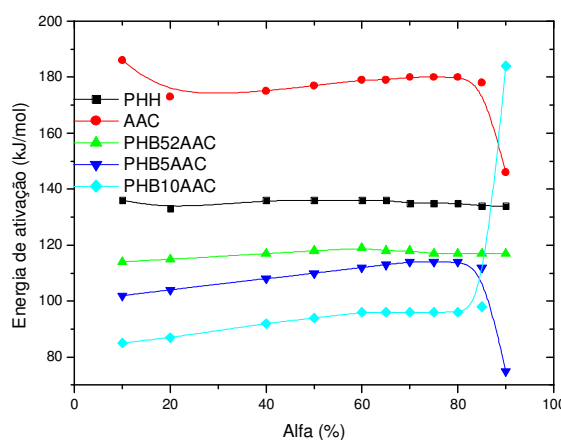


Figura 54 – Gráfico da Energia de ativação em função da fração de conversão de massa para blendas de PHB com copoliéster aromático alifático, adaptado de Erceg et al., 2005.

Os valores de energia de ativação médio obtidos no trabalho de Erceg et al., pelo método de O-W-F, para o PHB é de 135 kJ/mol, sendo que nas mistura de 97,5, 95 e 90 % de PHB são de 117, 111 e 94 kJ/mol. De certa forma é coerente o uso do modelo de reação para a obtenção do fator de frequência, pois não ocorre uma variação muito grande de valores de energia de ativação para os materiais estudados por Erceg et al. Porém o mesmo não ocorreu para o presente trabalho o

que, de acordo com a literatura se torna impossível de determinar o fator de frequência admitindo que a reação siga um modelo de Mampel.

Os resultados obtidos pela análise cinética de degradação térmica dos polímeros puros e das misturas em condições isotérmicas e não-isotérmicas mostram de modo geral pouca diferença quando comparados para a mesma região de conversão de massa. Os dados apresentados indicam que a descrição cinética das reações provocadas pela degradação térmica são influenciadas não somente pela complexidade da natureza das reações, mas também pelos métodos empregados. Entretanto não é possível determinar o melhor método pelo fato de não se conhecer os corretos parâmetros cinéticos e bem como os mecanismos que governam o processo de cisão das ligações (Maciejewski et al., 2000).

#### 4.4.4 – DETERMINAÇÃO DO MODELO DE REAÇÃO

Muitas alternativas são sugeridas na literatura para a do modelo de reação. Dentre elas esta o modelo de análise cinética de degradação de Coats-Redfern. Através deste método que envolve a fração de conversão de massa na determinação da energia de ativação é possível prever através da curva de melhor coeficiente de correlação linear o modelo de reação que melhor descreve o processo de degradação.

A Figura 55 mostra os gráficos da aplicação do método de Coats-Redfern para os polímeros puros (a) P(HB8HV) e (b) CAP; e para as blendas CAP com 5 e 10% de P(HB-8HV), respectivamente (c) e (d).

No Anexo I são apresentadas as Tabelas com os coeficientes de correlação linear e a energia de ativação obtidos pela aplicação do método de Coats-Redfern para o CAP, PHAs<sub>scl</sub> e as misturas de CAP com 5 e 10%PHAs<sub>scl</sub>, utilizando as equações do modelo de reação, apresentadas na Tabela 2, na forma integral.

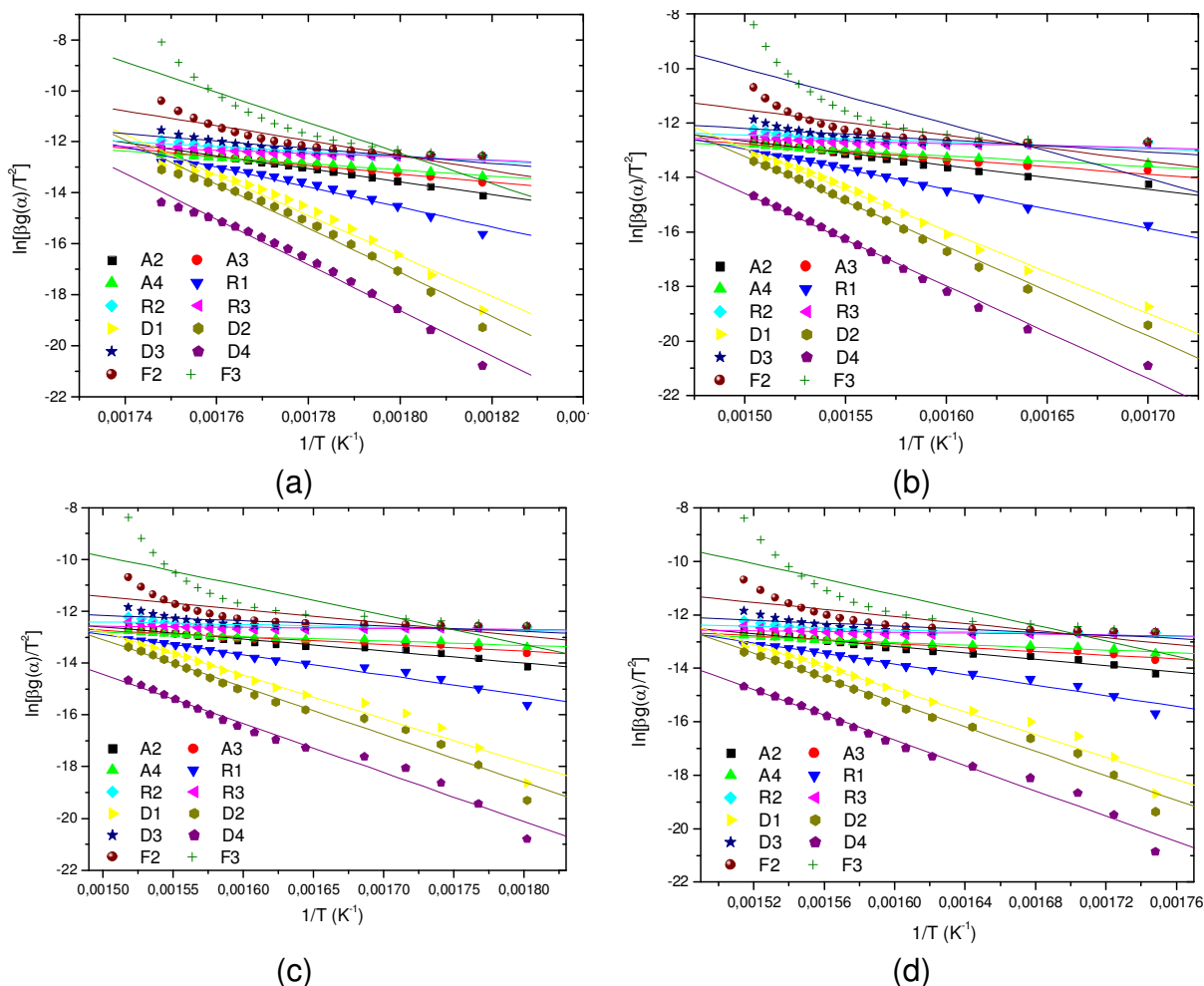


Figura 55 – Curvas para ajuste do modelo de reação obtidas pela aplicação do método de Coats-Redfern para a taxa de aquecimento de 20°C/min, para (a) P(HB-8HV), (b) CAP, e para as blendas de CAP com (c) 10% de P(HB-8HV) e (d) 5% de P(HB-8HV).

Para os PHAs<sub>scl</sub> o modelo de reação que apresentou o melhor coeficiente de correlação linear foi do tipo Sigmoidal. Sendo que para o PHB e P(HB-8HV), dentre os modelos sigmoidais o que melhor ajustou não só pelo coeficiente de correlação linear, mas também pelos valores de energia de ativação comparados aos valores médios obtidos pelos métodos de Friedman e O-W-F foi o A3. E para os copolímeros de hidroxibutirato com 14 e 22% de hidroxivalerato foi o A4.

Assim é possível explicar a razão de uma pouca variação de energia de ativação encontrada para os PHAs<sub>scl</sub>, pois de acordo com os modelos sigmoidais durante o processo de degradação ocorre a formação de vários pontos reativos na massa polimérica que crescem pelas partículas do polímero, isto implica na formação de vários microestados de degradação, que ao mesmo tempo estão

degradando as macromoléculas dos PHAs<sub>scl</sub> rompendo ligações com níveis de energia similares, isto resulta em uma rápida degradação do material, como mostram os termogramas de análise termogravimétrica, bem como em uma menor variação dos níveis de energia de ativação, como a observada para o CAP.

O acetato propionato de celulose apresentou uma energia de ativação média de  $163 \pm 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para o método de Friedman e  $160 \pm 21 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para o método de O-W-F, conforme as Tabelas 11 e 15, para as análises não-isotérmicas. Pela aplicação do método de Coats-Redfern a energia de ativação envolvida para o processo de degradação térmica foi maior que  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , para o modelo de reação de difusão D1, que mostrou melhor coeficiente de correlação linear.

Apesar de o valor de energia de ativação encontrado no método de Coats-Redfern ser maior que os valores médios encontrados pelos métodos isoconversionais, ele é comparativamente para o CAP, que durante o processo de degradação mostrou a necessidade de maiores níveis de energia de ativação. A diferença entre os métodos talvez seja devido à limitação do método de Coats-Redfern de considerar todo o processo de degradação.

De acordo com este modelo de reação há a formação de um núcleo que se difunde pelo polímero, isto explicaria o crescimento dos níveis de energia de ativação para o CAP no decorrer do processo de degradação. Com a formação de um único microestado e conseqüentemente o crescimento deste são necessários maiores níveis de energia para quebrar as ligações com diferentes níveis de energia presentes no microestado à medida que o núcleo cresce.

Para as misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub> o modelo de reação que mostrou melhor coeficiente de correlação linear foi o de difusão. Como é visto na literatura a fase de maior concentração geralmente dominam as propriedades da mistura (Scandola et al., 1992). Embora tenha-se conseguido um bom coeficiente de correlação linear para o modelo de contração geométrica, a energia de ativação associada a este modelo não é comparável com os valores obtidos pelas análise de Friedman e O-W-F, nos experimentos dinâmicos e isotérmicos.

Entretanto, diferente do CAP em que a difusão acontece em uma dimensão, as misturas foram degradadas de acordo com o modelo de difusão em três dimensões. A mudança do modelo de reação para as misturas é provavelmente devido à adição dos PHAs<sub>scl</sub> que nas misturas se degradam junto com o CAP, onde

as interfaces polímero-polímero possibilitam a formação de núcleos em que ambos os polímeros se degradam.

#### **4.4.5 – ANÁLISE DA CONSTANTE DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE CONVERSÃO DE MASSA**

Conhecendo o modelo de reação adequado que descreve o processo de degradação foi possível obter os valores do fator de frequência da equação de Arrhenius para os métodos de Friedman e O-W-F, em função de conversão de massa, rearranjando as Equações 10 e 11.

Os valores do fator de frequência obtidos para os polímeros puros e para as misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub> estão relacionados no Anexo II. O comportamento do fator de frequência em função da fração de conversão de massa segue um comportamento similar ao apresentado para a energia de ativação em função da fração de conversão de massa, tanto para os polímeros puros como para as misturas.

Além das Tabelas com os valores do fator de frequência, no anexo II estão as Figuras 61, 62, 63, 64, 65 e 66 que relacionam os gráficos do logaritmo natural do fator de frequência em função da energia de ativação para as análises não-isotérmicas dos filmes puros de CAP e PHAs<sub>scl</sub> e das misturas de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

Segundo Burnham e Braun (1998), o significado físico de elevados valores do fator de frequência ainda são questionáveis. Embora a literatura admita que este parâmetro esteja relacionado com a frequência de colisões entre os átomos, capaz de transferir energia suficiente para vencer a barreira de potencial que mantém os elétrons de uma ligação aprisionados, causando assim a cisão da ligação. Os autores atribuem a um decréscimo no valor do fator de frequência a uma provável redução na reatividade para altas frações de conversão.

A redução na intensidade do fator de frequência para altas frações de conversão de massa é observada para os PHAs<sub>scl</sub>, conforme mostram as Figuras do Anexo II. Seguida da redução do fator de frequência há também um redução na intensidade da energia de ativação para estes polímeros. Este comportamento pode ser característico destes polímeros, que possuem um modelo de reação sigmoideal. Reações de degradação que são controladas por este modelo de reação possuem



sua taxa de reatividade acelerada ao máximo e depois sofrem uma queda de reatividade (Maciejewski et al., 2000).

O CAP apresenta um comportamento diferente ao apresentado pelos PHAs<sub>scl</sub>, não é observado um decréscimo de reatividade o que pode ser relacionado ao modelo de reação seguido por este polímero no processo de degradação.

A constante de velocidade dada pela equação de Arrhenius, é colocada na equação de taxa da velocidade de reações cinéticas (Equação 2), como uma constante de proporcionalidade. A equação de Arrhenius descrita na Equação 3 é o produto do fator de frequência pelo fator exponencial  $e^{-Ea/RT}$ , e representa a intensidade das colisões bem sucedidas, ou seja, colisões efetivas. O fator de frequência representa a intensidade das colisões totais, efetivas ou não (Brandy e Humiston, 1986).

A partir dos valores de energia de ativação e fator de frequência é possível determinar a constante de velocidade da equação de Arrhenius. Na Figura 56 são apresentados os gráficos da constante de velocidade em função da fração de conversão de massa para o CAP e os PHAs<sub>scl</sub>, utilizando o método de Friedman. Na Figura 57 os gráficos da constante de velocidade em função da conversão de massa, para os mesmos polímeros, obtidos a partir do método de O-W-F.

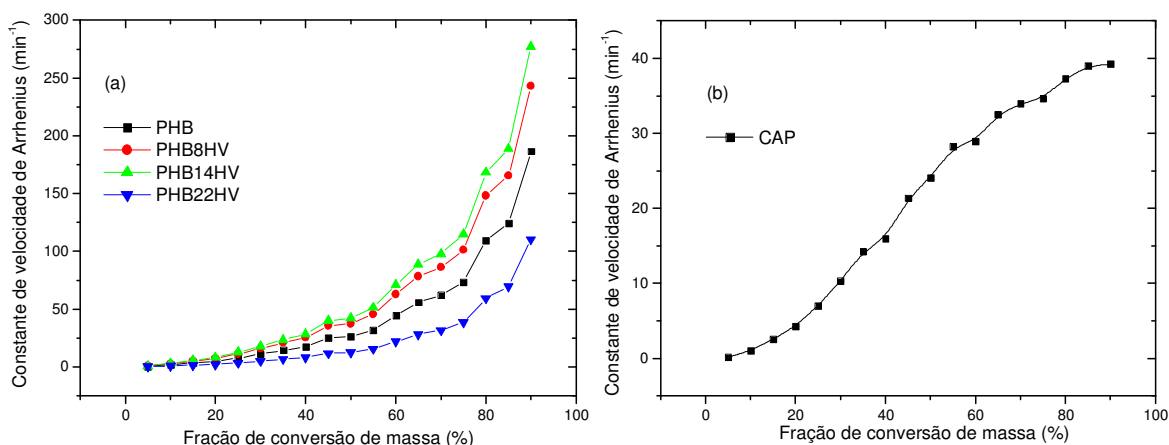


Figura 56 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius (k) em função da fração de conversão de massa para (a) PHAs<sub>scl</sub>, (b) CAP, obtidos pelo método de Friedman.

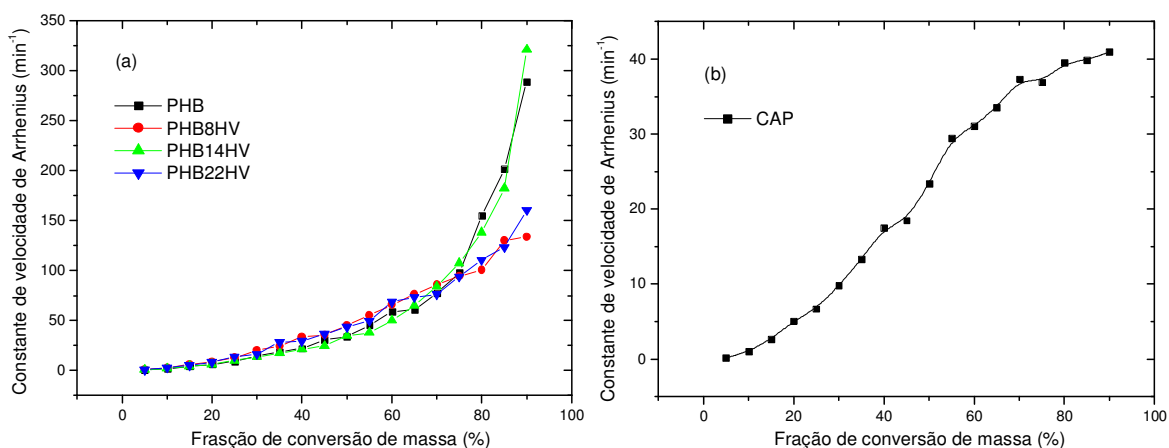


Figura 57 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius (k) em função da fração de conversão de massa para (a) PHAs<sub>scl</sub>, (b) CAP, obtidos pelo método de Ozawa-Wall-Flynn.

Analisando dos gráficos das Figuras 56 e 57, fica claro o comportamento observado para o processo de degradação dos PHAs<sub>scl</sub>, em relação ao fator de frequência. De acordo com modelo de reação que controla o processo de degradação dos polímeros bacterianos, a reação é acelerada a uma taxa máxima decrescendo em seguida. Contudo não foi observado este decréscimo para estes polímeros, como mostram os gráficos das figuras 56 (a) e 57 (a), isto provavelmente é atribuído ao aumento rápido da intensidade das colisões efetivas para os polímeros bacterianos com o avanço do processo de reação, resultando em uma rápida degradação em um curto intervalo de tempo. Como conforme foi observado nos gráficos de perda de massa em função da temperatura obtidos por análise termogravimétrica.

O CAP apesar de apresentar um comportamento linear crescente da constante de velocidade de Arrhenius em função da fração de conversão de massa, porém a intensidade no valor das frequências de colisões efetivas é bem menor comparada aos polímeros bacterianos. O que resulta em uma melhor estabilidade térmica, como observado pelos termogramas de perda de massa do CAP. Como é característica dos processos cinéticos que seguem um modelo de difusão não há uma aceleração do processo de reação.

Para as misturas, os gráficos do fator de frequência em função da energia de ativação apresentam um comportamento bastante irregular, com elevações e reduções no nível de reatividade. Porém de modo geral, há uma queda na reatividade em função da fração de conversão de massa.

Na figura 58 são apresentados os gráficos da constante de velocidade em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub> para os métodos de Friedman e O-W-F.

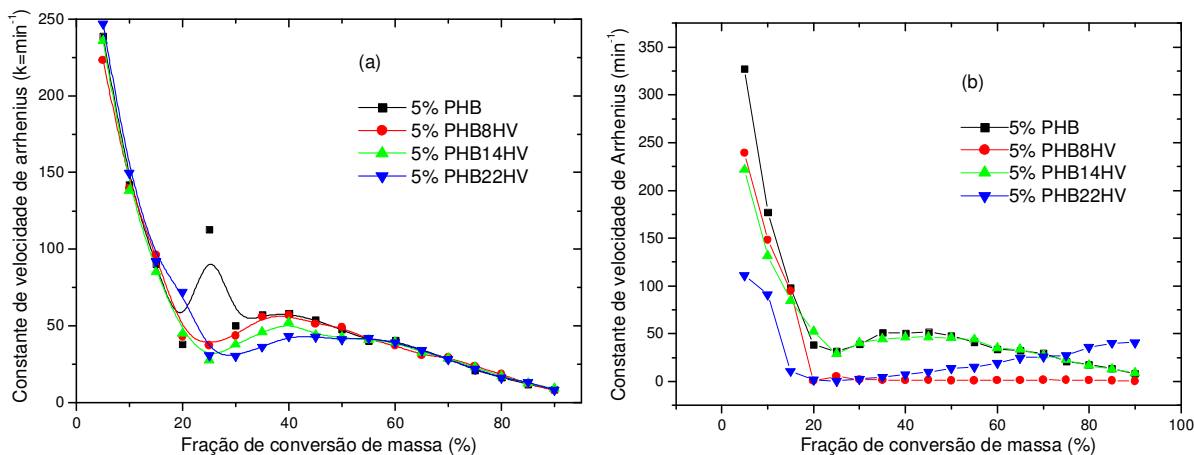


Figura 58 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius ( $k$ ) em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub> (a) obtido pelo método de Friedman e (b) pelo método O-W-F.

Na figura 59 são apresentados os gráficos da constante de velocidade em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub> para os métodos de Friedman e O-W-F.

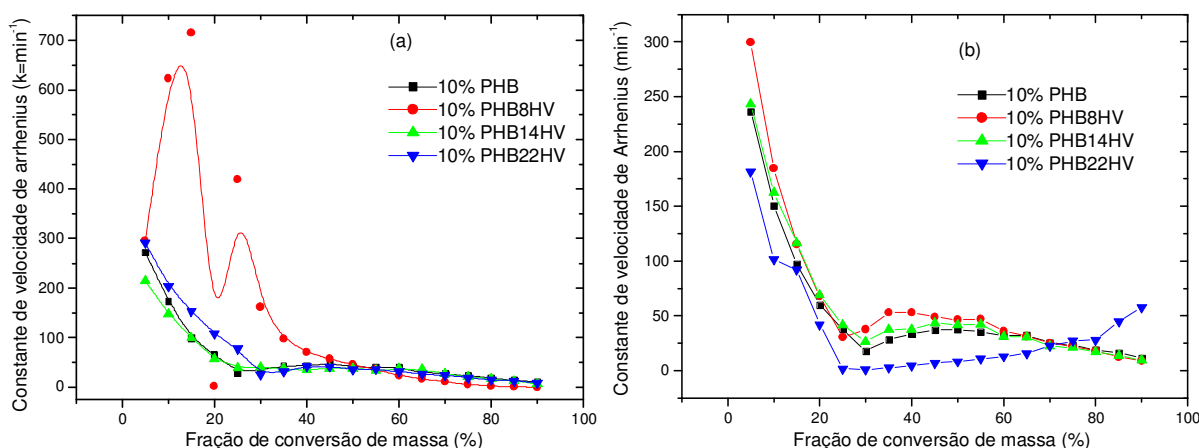


Figura 59 – Gráficos da constante de velocidade de Arrhenius ( $k$ ) em função da fração de conversão de massa para as misturas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub> (a) obtido pelo método de Friedman e (b) pelo método O-W-F.

Para as mistura de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub> os gráficos que mostram o comportamento da frequência de colisões efetivas, apresentam uma queda na intensidade de  $k$  para maiores frações de conversão de massa. A queda na intensidade destas frequências pode ser atribuída ao fato de que a interação entre as fases de alguma forma melhora a estabilidade térmica da fase de PHAs<sub>scl</sub> nas misturas, reduzindo a intensidade da frequência com que as colisões efetivas ocorrem.

Como foi observado para os valores de energia de ativação das misturas, comparados aos valores de energia de ativação dos polímeros bacterianos, na região de conversão de massa equivalente à degradação dos PHAs<sub>scl</sub> nas misturas, há um aumento na intensidade nos níveis de energia de ativação. Que foi observado como uma queda na intensidade da frequência de colisões efetivas. Estes fatos levam a concluir que de algum modo a atuação do CAP nas misturas é semelhante a de um estabilizante térmico, aumentando a resistência à ação da temperatura sobre a fase de PHAs<sub>scl</sub>.

## 5 – CONCLUSÕES

- Os polihidroxicanoatos de cadeia curta apresentaram uma estabilidade térmica relativamente baixa. O PHB em média necessita de uma energia de ativação em torno de  $95 \pm 10$  kJ/mol para desencadear o processo de cisão das ligações, caracterizando uma degradação térmica. Já os copolímeros de hidroxibutirato-hidroxivalerato apresentaram um comportamento intermediário, sendo que para o conteúdo de 8% em mol de hidroxivalerato a energia de ativação foi menor que para o PHB, em média  $90 \pm 10$  kJ/mol. Contudo o incremento de hidroxivalerato no copolímero proporciona uma melhora na estabilidade em relação ao homopolímero de hidroxibutirato.
- O acetato propionato de celulose é mais estável à ação da temperatura do que os PHAs<sub>scl</sub>, apesar de apresentar uma variação de energia de ativação associada ao processo de degradação térmica em função da fração de conversão de massa. Tal variação está associada à estrutura do CAP ser mais complexa que a dos polímeros bacterianos, possuindo ligações com níveis de energia maiores para serem dissociadas por efeitos térmicos.
- A modificação física formulada a partir de CAP com 5 e 10% de PHAs<sub>scl</sub>, mostrou uma melhora na estabilidade térmica da fase de PHAs<sub>scl</sub>. Sendo que as formulações com 5% destes polímeros apresentaram melhor estabilidade térmica em relação aos PHAs<sub>scl</sub> puros, embora, o processo de degradação térmica exiba o mesmo comportamento apresentado para o CAP com relação à variação de energia de ativação em relação à fração de conversão de massa.
- A estabilidade dos sistemas de CAP/10%PHAs<sub>scl</sub> apresentou um processo de degradação térmica como menos variações nos níveis de energia de ativação do que o observado para as formulações de CAP/5%PHAs<sub>scl</sub>. Embora as formulações com 10% de PHB e P(HB-8HV) tenham apresentado valores de energia de ativação menores que os das misturas com 5% destes mesmos polímeros, enquanto que, as formulações com os copolímeros de hidroxibutirato com 14 e 22% de hidroxivalerato, apresentaram valores de energia de ativação mais elevados
- Para as misturas de 10 e 5% de PHAs<sub>scl</sub> o processo de degradação na faixa de conversão de massa de 5 a 30%, apresentou uma variação muito grande

de valores de energia de ativação. O que sugere que neste ponto da reação o processo de degradação apresenta um comportamento complexo, por envolver reações paralelas e consecutivas não só com os polímeros individuais, mas também entre as fases da mistura.

- Os métodos empregados apresentaram resultados compatíveis em relação aos valores de energia de ativação. Embora para as reações isotérmicas a energia de ativação tenha sido relativamente maiores que as apresentadas para os valores obtidos pelo processo dinâmico. Isto provavelmente se deve ao fato de as condições experimentais de análise serem diferentes, o que geram dados diferentes, porém esta diferença é comparável e coerente.
- O modelo de reação que melhor se ajustou para descrever os processos de degradação térmica foram o de difusão dimensional, sendo em uma dimensão para o CAP e em três dimensões para as misturas, enquanto que para os PHAs<sub>scl</sub> o modelo de reação ajustado foi do tipo sigmoidal. A modificação do modelo de reação para as misturas é atribuída à interação entre as fases.
- A modificação física mostrou que em relação aos polímeros individuais, nas misturas há uma queda de reatividade para a fase de PHAs<sub>scl</sub>. O que resultou em maiores níveis de energia ativação para as misturas, resultando na melhoria da estabilidade térmica dos polímeros bacterianos nas misturas. Em relação à fase CAP nenhuma alteração acentuada de queda na estabilidade térmica foi observada.
- A partir dos dados de análise dinâmico mecânica foi possível observar que as misturas obtidas mostraram uma miscibilidade parcial, diferente do que é reportado na literatura. Isto provavelmente devido à técnica de obtenção das misturas que não permitiu uma mistura eficiente entre as fases cristalinas também. Os resultados de FTIR mostram que há indícios de interação do tipo ligação de hidrogênio entre as fases amorfas de CAP e PHAs<sub>scl</sub>, devido à mudança da banda que caracteriza estiramento de ligações OH. Contribuindo assim para a interação entre as fases.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Alvarez, V. A., Vázquez, A. *Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2004, vol. 84. 13–21.

Aoyagi, Y., Yamashita, K., Doi, Y. *Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide]*. Polymer Degradation and Stability, 2002, vol. 76. 53-59.

Bete, D., Lehrle, R. S. *The effect of blending on polymer stability: kinetics and mechanisms*. Polymer degradation and Stability, 1998, Vol. 62. 57-66.

Brandy, J. E., Humiston, G. E. *Química geral*. Vol 2. Trad. Santos, C. M. P. e Faria, R. B. Rio de Janeiro: LTC, 1986, 2ª ed.

Braunegg, G., Lefebvre, G., Genser, K. F. *Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects*. Journal of Biotechnology, 1998, vol. 65; 127-161.

Brown, M.E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O., Chao-Rui Li, Tang, T. B., Roduit, B., Malek, J., Mitsunashi, T. *Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results*. Thermochimica Acta, 2000, vol. 355. 125-143.

Buchanan, C. M., Gedon, S. C., White, A. W. and Wood, M. D. Cellulose Acetate Butyrate and Poly(hydroxybutyrate-co-valerate) Copolymer Blends. Macromolecules, 1992, vol. 25 (137). 7373-7381.

Budrugaec, P. *Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermal-oxidative degradation of polymers and polymeric materials*. Polymer degradation and stability, 2005, vol. 89. 265-273.

Burnham, A. K. e Braun, R. L., *Global Kinetic Analysis of Complex Materials*. Energy & Fuels – An American Chemical Society Journal, 1999, vol. 13,(1). 1-22.

Canevarolo Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002. 184p.

Capart, R., Khezami, L., Burnham, A. K. Assessment of various models for pyrolysis of a microgranular cellulose. *Thermochimica acta*, 2004, vol. 417. 79-89.

Cassu, S.N. e Felisberti, M.I. *Comportamento Dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas*. *Química nova*, 2005, Vol. 28 (2). 255-263.

Cavalheiro, E. T. G., Ionashiro, M., Breviglieri, S. T., Marino, G., Chierice, G. O. *Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas*. *Química Nova*, 1995, vol. 18, n. 3. 305-308.

Dollimore, D., O'Connell, C. *A comparison of the thermal decomposition of preservatives, using thermogravimetry and rising temperature kinetics*. *Thermochimica Acta*, 1998, vol. 324. 33-48.

Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler B. D., Shelton, M. C., Tindall, D. *Advanced in cellulose ester performance and application*. *Progress in polymer science*, 2001, vol. 26. 1605-1688.

Erceg, M., Kovacic, T., Klaric, I. *Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic aromatic copolyester blends*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 90. 313-318.

Fraga, A., Ruseckaite, R. A., Jiménez, Alfonso. *Thermal degradation and pyrolysis of mixtures poly(3-hydroxybutyrate-8%-3-hydroxyvalerate) and cellulose derivates*. *Polymer Testing*, 2005, Vol. 24. 526-534.

Friedman, H. L. *Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastics*. *Journal of Polymer Science: Part C*, 1964, n.6. 183-195.

Gagnon, K. D., Lenz, R. W., Farris, R. J., Fuller, R. C. *The mechanical properties of a thermoplastic elastomer produced by the bacterium Pseudomonas oleovorans*. *Rubber Chemistry and Technology*, 1992, Vol. 65, n. 4. 761-777.

Galwey, A. K., Brown, M. E. *Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can this be justified?*. *Thermochimica Acta*, 2002, Vol. 386, 91-98p.



Gardner, J. S., Walker, J. O., Lamb, J. D. *Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes*. Journal of Membranes Science, 2004, Vol. 229. 97-93.

Gongwer, P.E., Arisawa, H., Brill, T.B. *Kinetics and products from flash pyrolysis of cellulose acetate butyrate (CAB) at 460-600 °C*. Combustion and Flame, 1997, vol. 109. 370-381.

Gonzalez, A. Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Iriarte, M., Iruin, J. J. *Miscibility behaviour of amorphous poly(3-hydroxybutyrate) ( $\alpha$ -PHB)/styrene-vinyl phenol copolymers (STY-co-VPH) blends applying an association model*. Polymer, 2004, vol. 45. 1477-1483.

Gonzalez, A. Irusta, L., Fernández-Berridi, M. J., Iriarte, M., Iruin, J. J. *Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)*. Polymer Degradation and Stability, 2005, vol. 87. 347-354.

Khanna, S., Srivastava, A. K. *Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates*. Process Biochemistry, 2005, vol. 40. 607-619.

Kiran, E., Pöhler, H. *Alternative solvents for cellulose derivatives: Miscibility and density of cellulosic polymers in carbon dioxide+acetone and carbon dioxide+ethanol binary fluid mixtures*. Journal of Supercritical Fluids, 1998, vol.13. 135-147.

Kong, Y., Hay, J. N. *The measurement of crystallinity of polymers by DSC*. Polymer, 2002, vol. 43. 3873-3878.

Kopinke, F. D., Remmler, M., Mackenzie, K. *Thermal decomposition of biodegradable polyesters – I: Poly( $\beta$ -hydroxybutyric acid)*. Polymer Degradation and Stability, 1996, vol. 52. 25-38.

Lehrle, R., Williams, R., French, C., Hammond, T. *Thermolysis and Methanolysis of Poly( $\beta$ -hydroxybutyrate): Random Scission Assessed by Statistical Analysis of Molecular Weight distributions*. Macromolecules, 1995, vol. 28. 4408-4414.

Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. *caracterização de Polímeros: Determinação de Peso molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366p.

Maciejewski, M. *computational aspects of kinetic analysis. Part B: the ICTA Kinetics Project – the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, ou some tips on survival in the kinetic minefield*. *Thermochimica Acta*, 2000, vol. 355. 145-154.

Maekawa, M., Pearce, R., Marchessault, R. H., Manley, R. S., J. *Miscibility and tensile properties of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)-cellulose propionate*. *Polymer*, 1999, vol. 40. 1501-1505.

McNeill, I. C. *Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers*. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis*, 1997, vol. 40-41. 21-41.

Mothé, C. G., Azevedo, A. D. *Análise térmica de materiais*. São Paulo: Ieditora, 2002. 302p.

Naskar, K., Kokot, D., Noordermeer, J. W. M. *Influence of various stabilizers on ageing of dicumyl peroxide-cured polypropylene/ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates*. *Polymer degradation and stability*, 2004, v. 85. 831-839.

Nguyen, S., Yo, G., Marchessault, R. H. *Thermal degradation of Poly(3-hydroxyalkanoates): Preparation of well-defined oligomers*. *Biomacromolecules*, 2002, 3; 219-224.

Nicholson, J. W. *The chemistry of polymers second edition*. RSC Paperbacks, 1997. 190p.

Ojumu, T. V., Yu, J., Solomon, B. O. *Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer*. *African Journal of Biotechnology*, 2004, 3; 18-24.

Oréface, R. L., Vasconcelos, W. L., Moraes, M. A. S. *Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, vol. 14, n. 2. 129-133.

Ozawa, T. *Thermal analysis – review and prospect*. *Thermochimica Acta*, 2000, 355; 35-42.

Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., Singh, R. P. *An overview on the degradability of polymer nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 1-17.

Pospíšil, J., Horák Z., Krulis, Z., Nespurek, S., Kuroda, S-i. *Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 65. 405–414.

Rabello, M. S. *Aditivacão de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2000. 242p.

Raemaekers K. G. H., Bart J. C. J. *Applications of simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry in polymer analysis*. *Thermochimica Acta*, 1997, vol. 295. 1-58.

Rosa, D. S., Chui, Q. S. H., Filho, R. P., Agnelli, J. A. *Avaliação da biodegradação de poli- $\beta$ -(hidroxibutirato), poli- $\beta$ -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- $\beta$ -(caprolactona) em solo composto*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2002, 12(4); 311-17.

Saad, G. R., Seliger, H. *Biodegradable copolymers based on bacterial poly((R)-3-hydroxybutyrate): thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour*. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 83. 101-110.

Saikrasun, S., Wongkalasin, O. *Thermal decomposition kinetics of thermotropic liquid crystalline p-hydroxy benzoic acid/poly(ethylene terephthalate) copolyester*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, vol. 88. 300-308.

Sánchez, R. J., Schripsema, J., Silva, L. F., Taciro, M. K., Pradella J. G. C., Gómez, J. G. C. *Medium-chain-length polyhydroxyalkanoic acids (PHA<sub>mcl</sub>) produced by Pseudomonas putida IPT 046 from renewable sources*. *European Polymer Journal*, 2003, vol 39. 1385-1394.

Scandola, M., Ceccorulli, G., Pizzoli, M. *Miscibility of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with Cellulose esters*. *Macromolecules*, 1992, vol. 25. 6441-6446.

Scott, G. *Initiation processes in polymer degradation*. *Polymer degradation and stability*, 1995, vol.48. 315-322.

Serafim, L. S., Lemos, P. C., Reis, M. A. M. *Produção de Bioplásticos por Culturas Microbianas Mistas*. Boletim da Sociedade Portuguesa de Biotecnologia, 2003, 76 (Dez); 16-21.

Serway, R. A. *Física 4: física moderna, relatividade, física atômica e nuclear*. Vol 4. Trad. Macedo, H. Rio de Janeiro: LTC, 1996, 3ª ed.

Steinbüchel, A., Fächtenhusch, B. *Bacterial and other biological systems for polyester production*. Elsevier Science, 1998.

Tipler, P. A. *Física moderna: mecânica quântica, relatividade e a estrutura da matéria*. Vol 3. Trad. Macedo, H. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 4ª ed.

Verhoogt, H., Ramsay, B. A., Favis, B. D. *Polymer blends containing poly(3-hydroxybutirae)s*. Polymer, 1994, 35(24); 5155-69.

Vyazovkin, S, Wight, A. C. *Kinetics in solids*. Annual reviews in physical chemical, 1997, vol. 48. 125-149.

Wang, H., Yang, J., Long, S., Wang, X., Yang, Z., Li, G. *Studies on the termal degradation poly(phenylene sulfide sulfone)*. Polymer Degradation and Stability, 2004, vol. 83. 229-235.

WanJun, T.; Cunxin, W.; Donghua, C. *Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan*. Polymer Degradation and Stability, 2005, vol. 87. 389-394.

Yu, N., Gray, G. R. *Analysis of the positions of substitution of acetate and propionate groups in cellulose acetate-propionate by the reductive-cleavage method*. Carbohydrate Research, 1998, vol. 312. 29–36

Zinn, M., Witholt, B, Egli, T. *Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate*. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001, vol. 53. 5-21.

## ANEXO I – TABELAS DOS AJUSTES PARA A DETERMINAÇÃO DO MODELO DE REAÇÃO

Segue abaixo as tabelas com os valores de Energia de ativação e coeficiente de correlação linear ao quadrado, obtido pelo ajustes das curvas de  $\ln(\beta g(\alpha)/T^2)$  em função do inverso da temperatura absoluta, obtidos pela aplicação do Método de Coats-Redfern, nas diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 22 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação linear ao quadrado para o PHB, para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	182	0,9986	195,9	0,9984	219	0,9998	208	0,9999
A3	118	0,9986	127,6	0,9983	143	0,9998	136	0,9999
A4	86	0,9985	93,4	0,9982	105	0,9998	100	0,9998
R1	283	0,9956	305,5	0,9892	339	0,9795	323	0,9817
R2	65	0,8890	70,2	0,8012	80	0,8368	76	0,8291
R3	45	0,8663	49,2	0,7638	57	0,8050	53	0,7952
D1	576	0,9957	620,1	0,9896	687	0,9801	656	0,9822
D2	626	0,9987	673,7	0,9963	748	0,9899	714	0,9914
D3	99	0,8843	107,4	0,7940	123	0,8283	116	0,8210
D4	646	0,9994	695,5	0,9981	773	0,9931	737	0,9943
F2	198	0,8591	215,4	0,7490	246	0,7844	233	0,7768
F3	406	0,8640	439,9	0,7567	501	0,7906	475	0,7836

Tabela 23 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para o P(HB-14HV), para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	147	0,9967	173	0,9997	176	0,9998	169	0,9999
A3	95	0,9966	112	0,9997	114	0,9998	110	0,9999
A4	69	0,9964	82	0,9997	83	0,9998	80	0,9998
R1	230	0,9922	269	0,9836	274	0,9822	263	0,9814
R2	51	0,7759	62	0,8176	63	0,8221	61	0,8224
R3	35	0,7301	43	0,7798	44	0,7848	42	0,7841
D1	469	0,9926	548	0,9841	557	0,9828	536	0,9821
D2	510	0,9980	595	0,9928	605	0,9919	583	0,9914
D3	79	0,7714	96	0,8113	97	0,8156	94	0,8166
D4	526	0,9992	615	0,9954	625	0,9947	602	0,9943
F2	160	0,7304	193	0,7680	197	0,7725	189	0,7743
F3	329	0,7406	394	0,7760	402	0,7803	388	0,7824

Tabela 24 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para o P(HB-8HV), para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
Modelo de reação								
A2	170	0,9981	184	0,9991	176	0,9989	211	0,9967
A3	110	0,9981	119	0,9991	114	0,9988	138	0,9965
A4	81	0,9980	87	0,9990	83	0,9987	101	0,9963
R1	266	0,9896	284	0,9714	272	0,9702	325	0,9622
R2	60	0,7946	67	0,8530	64	0,8533	79	0,8751
R3	42	0,7544	47	0,8205	45	0,8195	56	0,8466
D1	540	0,9901	577	0,9723	552	0,9712	660	0,9633
D2	587	0,9966	629	0,9842	602	0,9834	719	0,9772
D3	93	0,7890	104	0,8455	99	0,8463	121	0,8661
D4	606	0,9983	650	0,9883	622	0,9876	744	0,9821
F2	187	0,7448	209	0,8035	200	0,8046	243	0,8233
F3	382	0,7534	427	0,8100	409	0,8116	496	0,8287

Tabela 25 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para o P(HB-22HV), para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
Modelo de reação								
A2	165	0,9985	173	0,9995	168	0,9995	164	0,9986
A3	107	0,9984	112	0,9995	109	0,9995	106	0,9985
A4	78	0,9983	82	0,9994	79	0,9995	77	0,9983
R1	258	0,9883	269	0,9845	262	0,9837	253	0,9684
R2	59	0,7972	62	0,8130	60	0,8136	60	0,8540
R3	41	0,7565	43	0,7744	42	0,7743	41	0,8192
D1	526	0,9890	547	0,9851	533	0,9843	516	0,9696
D2	571	0,9958	595	0,9933	580	0,9928	562	0,9821
D3	90	0,7917	95	0,8072	93	0,8084	92	0,8481
D4	590	0,9977	614	0,9958	599	0,9954	581	0,9865
F2	182	0,7493	192	0,7648	187	0,7667	187	0,8081
F3	373	0,7582	393	0,7730	384	0,7752	383	0,8155

Tabela 26 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para o CAP, para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	70	0,9890	66	0,9653	69	0,9747	74	0,9743
A3	43	0,9876	40	0,9601	43	0,9711	46	0,9709
A4	30	0,9858	28	0,9536	30	0,9666	32	0,9666
R1	113	0,9909	107	0,9880	113	0,9929	121	0,9927
R2	20	0,6551	18	0,5583	19	0,5870	21	0,5968
R3	12	0,5372	10	0,4216	11	0,4570	13	0,4754
D1	237	0,9919	225	0,9889	237	0,9934	252	0,9932
D2	257	0,9955	244	0,9873	257	0,9929	274	0,9926
D3	35	0,6910	31	0,6130	33	0,6351	36	0,6400
D4	266	0,9961	252	0,9858	265	0,9918	282	0,9914
F2	76	0,6828	69	0,6166	73	0,6328	78	0,6345
F3	162	0,7090	148	0,6488	157	0,6630	167	0,6632

Tabela 27 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação linear ao quadrado para a Blenda de CAP-10%PHB, para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	33	0,9526	35	0,9382	37	0,9628	39	0,9614
A3	19	0,9371	20	0,9185	21	0,9512	22	0,9500
A4	12	0,9125	13	0,8879	13	0,9333	14	0,9327
R1	57	0,9665	59	0,9374	62	0,9665	65	0,9669
R2	7	0,3904	8	0,4529	8	0,4576	9	0,4654
R3	2	0,1170	3	0,1714	3	0,1839	4	0,2028
D1	124	0,9715	128	0,9464	135	0,9714	140	0,9717
D2	135	0,9751	140	0,9546	147	0,9771	153	0,9768
D3	14	0,5441	16	0,5903	16	0,5885	17	0,5893
D4	139	0,9752	145	0,9566	152	0,9781	158	0,9776
F2	36	0,5957	39	0,6329	40	0,6276	42	0,6253
F3	82	0,6526	88	0,6847	91	0,6787	95	0,6752

Tabela 28 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para mistura de CAP-10%P(HB8HV), para taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	39	0,9535	40	0,9581	43	0,9649	44	0,9606
A3	22	0,9404	23	0,9465	25	0,9555	26	0,9504
A4	14	0,9210	15	0,9293	16	0,9420	17	0,9356
R1	65	0,9632	67	0,9608	71	0,9583	73	0,9553
R2	9	0,4637	9	0,4971	10	0,5543	11	0,5520
R3	4	0,2147	4	0,2483	5	0,3197	5	0,3221
D1	139	0,9678	144	0,9660	153	0,9637	156	0,9610
D2	152	0,9722	157	0,9721	167	0,9717	170	0,9688
D3	17	0,5764	18	0,6074	20	0,6481	21	0,6447
D4	157	0,9727	162	0,9732	172	0,9738	175	0,9707
F2	42	0,6164	44	0,6354	48	0,6656	49	0,6624
F3	93	0,6656	98	0,6821	106	0,7075	108	0,7041

Tabela 29 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-10%P(HB-14HV) para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	33	0,9486	33	0,9488	34	0,9512	37	0,9544
A3	19	0,9313	19	0,9313	19	0,9344	21	0,9399
A4	12	0,9038	12	0,9032	12	0,9072	13	0,9175
R1	56	0,9533	57	0,9474	57	0,9458	62	0,9567
R2	7	0,4199	7	0,4367	7	0,4525	8	0,4527
R3	2	0,1326	2	0,1402	3	0,1498	3	0,1749
D1	122	0,9599	123	0,9554	124	0,9541	133	0,9630
D2	133	0,9665	134	0,9634	136	0,9631	145	0,9696
D3	14	0,5656	15	0,5856	15	0,5992	16	0,5874
D4	138	0,9677	139	0,9653	140	0,9653	150	0,9709
F2	36	0,6184	37	0,6326	38	0,6435	40	0,6285
F3	83	0,6735	84	0,6866	86	0,6963	91	0,6802



Tabela 30 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-10%P(HB22HV) para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	33	0,9494	33	0,9488	34	0,9511	36	0,9525
A3	19	0,9324	19	0,9313	19	0,9341	21	0,9375
A4	12	0,9053	12	0,9032	12	0,9069	13	0,9142
R1	56	0,9543	57	0,9474	57	0,9455	62	0,9545
R2	7	0,4186	7	0,4367	7	0,4528	8	0,4533
R3	2	0,1316	2	0,1402	3	0,1500	3	0,1752
D1	122	0,9609	123	0,9554	124	0,9539	133	0,9612
D2	133	0,9673	134	0,9634	136	0,9629	145	0,9679
D3	14	0,5650	15	0,5856	15	0,5995	16	0,5879
D4	137	0,9685	139	0,9653	140	0,9652	150	0,9692
F2	36	0,6176	37	0,6326	38	0,6436	40	0,6290
F3	82	0,6728	84	0,6866	86	0,6965	91	0,6806

Tabela 31 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-5%PHB para as taxas de aquecimento estudado.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	46	0,9753	46	0,9741	48	0,9761	50	0,9719
A3	27	0,9696	27	0,9680	29	0,9706	30	0,9656
A4	18	0,9616	18	0,9592	19	0,9629	20	0,9569
R1	76	0,9807	76	0,9731	79	0,9785	82	0,9693
R2	11	0,5383	12	0,5609	12	0,5571	13	0,5848
R3	6	0,3287	6	0,3480	6	0,3516	7	0,3903
D1	161	0,9837	162	0,9764	168	0,9811	175	0,9729
D2	175	0,9875	177	0,9824	183	0,9860	191	0,9793
D3	21	0,6293	22	0,6451	22	0,6390	24	0,6584
D4	181	0,9879	183	0,9836	190	0,9867	197	0,9807
F2	49	0,6417	51	0,6586	52	0,6521	55	0,6660
F3	109	0,6828	111	0,6987	115	0,6918	120	0,7033

Tabela 32 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-5%P(HB-8HV), para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	46	0,9753	46	0,9741	48	0,9761	50	0,9719
A3	27	0,9696	27	0,9680	29	0,9706	30	0,9656
A4	18	0,9616	18	0,9592	19	0,9629	20	0,9569
R1	76	0,9807	76	0,9731	79	0,9785	82	0,9693
R2	11	0,5383	12	0,5609	12	0,5571	13	0,5848
R3	6	0,3287	6	0,3480	6	0,3516	7	0,3903
D1	161	0,9837	162	0,9764	168	0,9811	175	0,9729
D2	175	0,9875	177	0,9824	183	0,9860	191	0,9793
D3	21	0,6293	22	0,6451	22	0,6390	24	0,6584
D4	181	0,9879	183	0,9836	190	0,9867	197	0,9807
F2	49	0,6417	51	0,6586	52	0,6521	55	0,6660
F3	109	0,6828	111	0,6987	115	0,6918	120	0,7033

Tabela 33 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-5%P(HB-14HV), para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	41	0,9676	42	0,9618	41	0,9567	42	0,9570
A3	24	0,9591	25	0,9518	24	0,9449	24	0,9454
A4	16	0,9466	16	0,9374	15	0,9275	16	0,9284
R1	68	0,9719	70	0,9736	68	0,9712	70	0,9675
R2	10	0,5085	10	0,4796	9	0,4528	10	0,4721
R3	4	0,2707	4	0,2460	4	0,2104	4	0,2314
D1	146	0,9754	150	0,9771	147	0,9751	149	0,9718
D2	159	0,9804	164	0,9802	160	0,9778	163	0,9756
D3	19	0,6089	19	0,5868	18	0,5698	19	0,5844
D4	165	0,9811	169	0,9802	165	0,9776	168	0,9758
F2	45	0,6379	45	0,6159	44	0,6049	45	0,6164
F3	99	0,6829	100	0,6627	97	0,6544	100	0,6643

Tabela 34 – Valores de  $E_a$  e do coeficiente de correlação ao quadrado para a blenda de CAP-10%P(HB-22HV), para as taxas de aquecimento estudadas.

Beta Modelo de reação	5 °C/min		10 °C/min		15 °C/min		20 °C/min	
	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$r^2$
A2	41	0,9676	42	0,9618	41	0,9567	42	0,9570
A3	24	0,9591	25	0,9518	24	0,9449	24	0,9454
A4	16	0,9466	16	0,9374	15	0,9275	16	0,9284
R1	68	0,9719	70	0,9736	68	0,9712	70	0,9675
R2	10	0,5085	10	0,4796	9	0,4528	10	0,4721
R3	4	0,2707	4	0,2460	4	0,2104	4	0,2314
D1	146	0,9754	150	0,9771	147	0,9751	149	0,9718
D2	159	0,9804	164	0,9802	160	0,9778	163	0,9756
D3	19	0,6089	19	0,5868	18	0,5698	19	0,5844
D4	165	0,9811	169	0,9802	165	0,9776	168	0,9758
F2	45	0,6379	45	0,6159	44	0,6049	45	0,6164
F3	99	0,6829	100	0,6627	97	0,6544	100	0,6643

## ANEXO II – TABELAS DOS AJUSTES PARA O PARÂMETRO DE ARRHENIUS – FATOR DE FREQUÊNCIA

A seguir estão relacionados os valores do parâmetro de Arrhenius, fator de frequência ou fator pré-exponencial (A). O parâmetro A foi determinado para as medidas não-isotérmicas para as misturas e polímeros puros, estudadas pela Equação 9 (Método de Friedman) e pela Equação 10 (Método de O-W-F).

Tabela 35 – Valores para o Fator de Frequência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de Friedman para os polímeros puros.

Alfa(%)	A (min <sup>-1</sup> )				
	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)	CAP
5	8,95E+07	4,99E+09	5,77E+09	4,62E+12	1,36E+11
10	4,87E+08	1,39E+09	1,91E+10	6,05E+12	9,18E+11
15	2,50E+10	2,15E+10	1,79E+11	1,86E+13	4,92E+12
20	5,36E+10	2,50E+10	3,36E+11	2,38E+13	1,12E+13
25	8,62E+10	2,77E+10	5,14E+11	2,72E+13	2,18E+13
30	1,16E+11	2,91E+10	6,90E+11	2,87E+13	3,93E+13
35	1,37E+11	2,90E+10	8,37E+11	2,82E+13	6,82E+13
40	1,45E+11	2,75E+10	9,35E+11	2,60E+13	1,17E+14
45	1,41E+11	2,47E+10	9,72E+11	2,25E+13	2,01E+14
50	1,26E+11	2,10E+10	9,45E+11	1,81E+13	3,52E+14
55	1,03E+11	1,68E+10	8,59E+11	1,36E+13	6,43E+14
60	7,78E+10	1,25E+10	7,29E+11	9,42E+12	1,24E+15
65	5,35E+10	8,57E+09	5,76E+11	5,90E+12	2,61E+15
70	3,32E+10	5,35E+09	4,20E+11	3,27E+12	6,12E+15
75	1,84E+10	2,97E+09	2,80E+11	1,56E+12	1,68E+16
80	8,95E+09	1,43E+09	1,69E+11	6,09E+11	5,78E+16
85	3,76E+09	5,73E+08	9,21E+10	1,82E+11	2,75E+17
90	1,36E+09	1,86E+08	4,56E+10	3,79E+10	2,14E+18

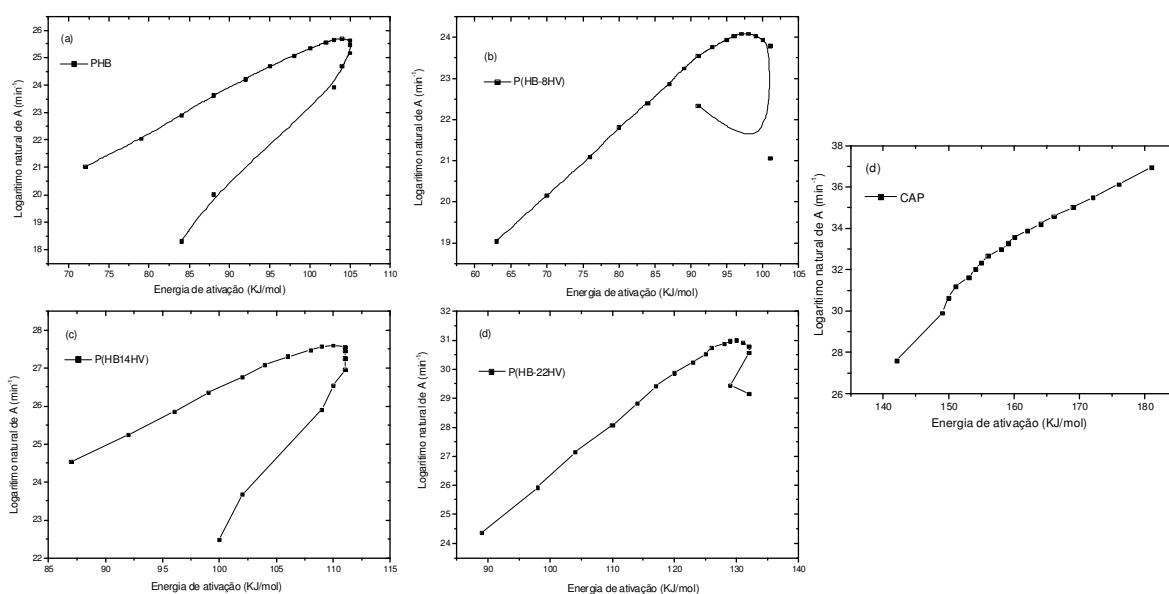


Figura 60 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV) e (e) CAP, para o método de Friedman.

Tabela 36 – Valores para o Fator de Frequência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de Friedman para as blendas de CAP com 5%PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa(%)	$\ln A \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)
5	2,18E+17	9,10E+16	8,33E+19	1,33E+17
10	4,10E+17	2,71E+17	2,84E+17	8,35E+15
15	4,60E+17	4,96E+17	1,59E+16	9,42E+14
20	7,57E+15	5,81E+15	4,99E+15	4,03E+14
25	1,79E+16	2,18E+17	1,50E+14	4,06E+14
30	2,45E+16	4,70E+16	4,03E+14	2,31E+13
35	2,46E+16	2,42E+16	6,38E+14	1,37E+14
40	2,37E+16	1,58E+16	8,40E+14	4,03E+14
45	2,17E+16	1,16E+16	1,03E+15	8,43E+14
50	1,93E+16	9,25E+15	1,22E+15	1,46E+15
55	1,67E+16	7,94E+15	1,45E+15	2,23E+15
60	1,43E+16	7,41E+15	1,76E+15	3,13E+15
65	1,24E+16	7,66E+15	2,21E+15	4,11E+15
70	1,08E+16	9,12E+15	2,95E+15	5,10E+15
75	9,79E+15	1,33E+16	4,26E+15	5,97E+15
80	9,38E+15	2,67E+16	6,87E+15	6,57E+15
85	9,84E+15	9,27E+16	1,28E+16	6,61E+15
90	1,18E+16	9,24E+17	2,78E+16	5,72E+15

Tabela 37 – Valores para o Fator de Frequência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de Friedman para as blendas de CAP com 10%PHAs<sub>scl</sub>.

Alfa(%)	$\ln A \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)
5	1,83E+11	1,50E+15	3,33E+15	8,45E+16
10	3,56E+11	2,52E+15	8,75E+14	1,43E+15
15	6,48E+11	1,09E+16	4,90E+14	2,67E+14
20	2,03E+12	3,02E+14	6,75E+14	3,10E+14
25	5,21E+12	3,83E+15	1,79E+16	1,17E+16
30	7,99E+14	1,18E+16	6,77E+16	6,01E+14
35	2,61E+15	1,98E+16	4,79E+15	4,15E+15
40	5,15E+15	2,38E+16	4,64E+15	1,03E+16
45	7,82E+15	2,26E+16	1,49E+15	1,65E+16
50	1,00E+16	1,78E+16	3,14E+15	2,01E+16
55	1,13E+16	1,17E+16	4,87E+15	2,02E+16
60	1,14E+16	6,31E+15	6,36E+15	1,71E+16
65	1,03E+16	2,71E+15	7,56E+15	1,22E+16
70	8,17E+15	8,52E+14	8,55E+15	7,31E+15
75	5,60E+15	1,71E+14	9,58E+15	3,50E+15
80	3,17E+15	1,68E+13	1,11E+16	1,26E+15
85	1,37E+15	4,68E+11	1,44E+16	2,98E+14
90	3,92E+14	2,12E+07	2,32E+16	3,68E+13

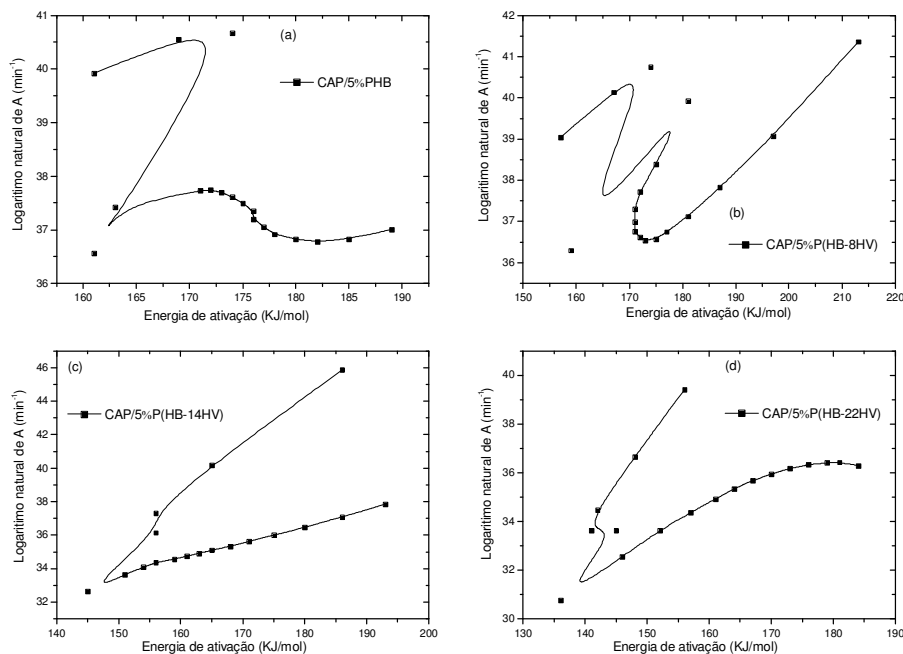


Figura 61 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para as misturas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de Friedman.

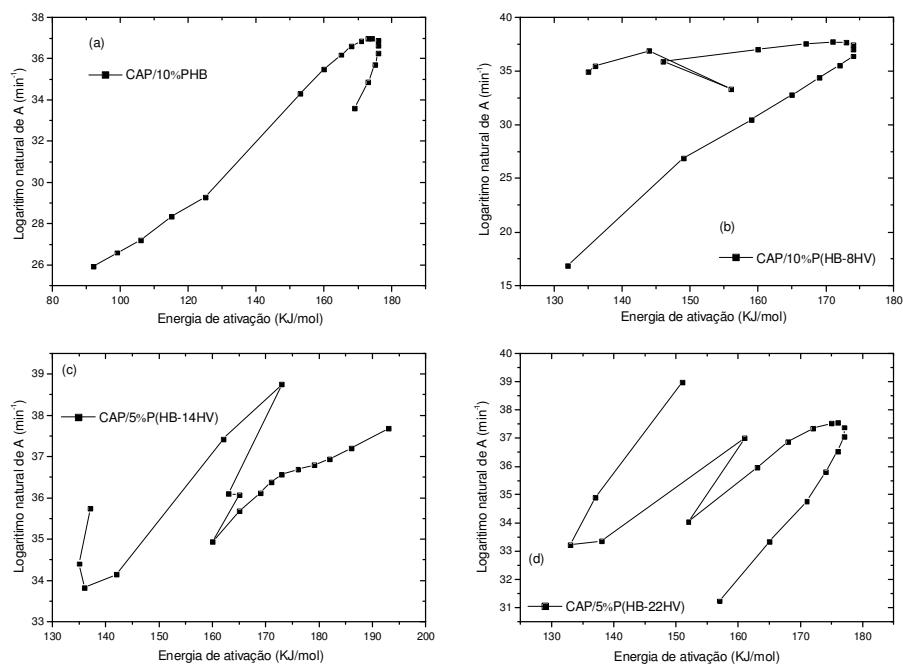


Figura 62 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para as misturas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de Friedman.

Tabela 38 – Valores para o Fator de Freqüência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de O-W-F para os polímeros puros.

Alfa(%)	$A \text{ (min}^{-1}\text{)}$				
	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)	CAP
5	3,69E+08	1,21E+08	1,65E+09	5,69E+12	9,95E+11
10	1,45E+09	8,66E+08	1,00E+10	3,07E+13	9,87E+12
15	4,01E+09	2,80E+09	3,05E+10	7,39E+13	2,05E+13
20	7,97E+09	5,75E+09	6,53E+10	1,30E+14	3,53E+13
25	1,38E+10	9,81E+09	1,18E+11	1,97E+14	5,49E+13
30	2,17E+10	1,49E+10	1,93E+11	2,70E+14	8,04E+13
35	3,22E+10	2,11E+10	2,92E+11	3,46E+14	1,13E+14
40	4,54E+10	2,80E+10	4,20E+11	4,20E+14	1,55E+14
45	6,16E+10	3,56E+10	5,79E+11	4,90E+14	2,10E+14
50	8,13E+10	4,35E+10	7,74E+11	5,50E+14	2,83E+14
55	1,05E+11	5,15E+10	1,01E+12	5,96E+14	3,82E+14
60	1,32E+11	5,92E+10	1,28E+12	6,26E+14	5,21E+14
65	1,64E+11	6,61E+10	1,60E+12	6,35E+14	7,29E+14
70	2,02E+11	7,19E+10	1,98E+12	6,22E+14	1,05E+15
75	2,47E+11	7,60E+10	2,43E+12	5,84E+14	1,61E+15
80	3,05E+11	7,81E+10	2,99E+12	5,23E+14	2,66E+15
85	3,84E+11	7,82E+10	3,77E+12	4,43E+14	4,94E+15
90	1,20E+11	7,70E+10	5,10E+12	3,52E+14	1,11E+16

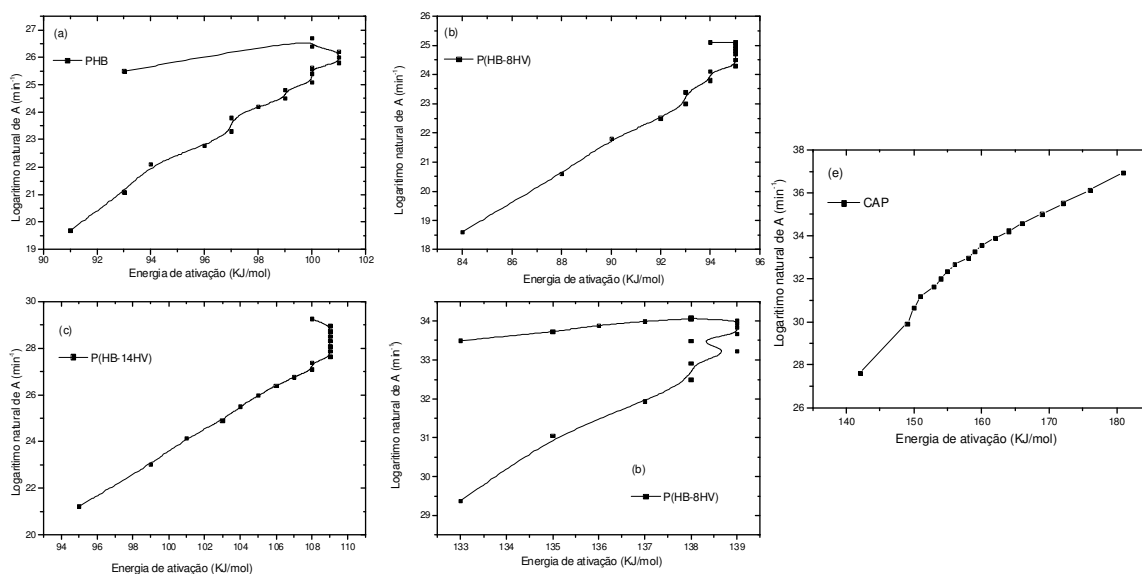


Figura 63 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV) e (e) CAP, para o método de O-W-F.

Tabela 39 – Valores para o Fator de Frequência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de O-W-F para as blendas de CAP com 5%PHAs<sub>scl.</sub>

Alfa(%)	$\ln A \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)
5	2,22E+15	2,09E+15	1,82E+17	1,51E+14
10	1,16E+15	9,97E+15	5,12E+17	5,01E+13
15	6,59E+14	4,06E+16	1,97E+17	7,75E+13
20	3,57E+14	6,25E+14	4,60E+16	6,89E+13
25	1,66E+14	1,56E+15	3,90E+15	1,27E+13
30	6,61E+14	2,15E+15	2,57E+15	7,20E+13
35	1,43E+15	1,77E+15	2,42E+15	8,81E+13
40	2,45E+15	1,43E+15	2,38E+15	1,41E+14
45	3,68E+15	1,49E+15	2,35E+15	2,37E+14
50	5,08E+15	9,09E+14	2,32E+15	3,95E+14
55	6,59E+15	8,63E+14	2,29E+15	6,50E+14
60	8,14E+15	9,28E+14	2,26E+15	1,05E+15
65	9,65E+15	1,03E+15	2,26E+15	1,68E+15
70	1,10E+16	1,14E+15	2,30E+15	2,67E+15
75	1,19E+16	1,24E+15	2,39E+15	4,24E+15
80	1,20E+16	1,30E+15	2,59E+15	6,82E+15
85	1,09E+16	1,30E+15	2,95E+15	1,12E+16
90	8,02E+15	1,20E+15	3,58E+15	1,94E+16

Tabela 40 – Valores para o Fator de Frequência em função da fração de conversão de massa, obtidos pela aplicação do método de O-W-F para as blendas de CAP com 10%PHAs<sub>scl.</sub>

Alfa(%)	$A \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)
5	1,59E+11	3,34E+11	1,94E+15	9,84E+11
10	6,82E+10	3,66E+12	2,30E+15	3,06E+11
15	9,41E+10	6,10E+13	2,07E+15	6,49E+11
20	2,27E+11	5,72E+14	1,53E+15	7,51E+11
25	8,38E+11	9,44E+14	8,46E+14	5,09E+11
30	4,50E+15	1,10E+16	2,16E+15	1,09E+13
35	5,62E+15	2,37E+16	4,89E+15	3,71E+13
40	7,23E+15	3,21E+16	9,24E+15	8,31E+13
45	9,02E+15	3,46E+16	1,44E+16	1,54E+14
50	1,08E+16	3,24E+16	1,95E+16	2,56E+14
55	1,22E+16	2,73E+16	2,33E+16	3,99E+14
60	1,33E+16	2,13E+16	2,52E+16	5,98E+14
65	1,36E+16	1,55E+16	2,46E+16	8,80E+14
70	1,32E+16	1,05E+16	2,17E+16	1,29E+15
75	1,20E+16	6,55E+15	1,69E+16	1,90E+15
80	9,83E+15	3,67E+15	1,13E+16	2,87E+15
85	7,08E+15	1,73E+15	6,15E+15	1,16E+16
90	4,14E+15	5,79E+14	2,41E+15	1,44E+16



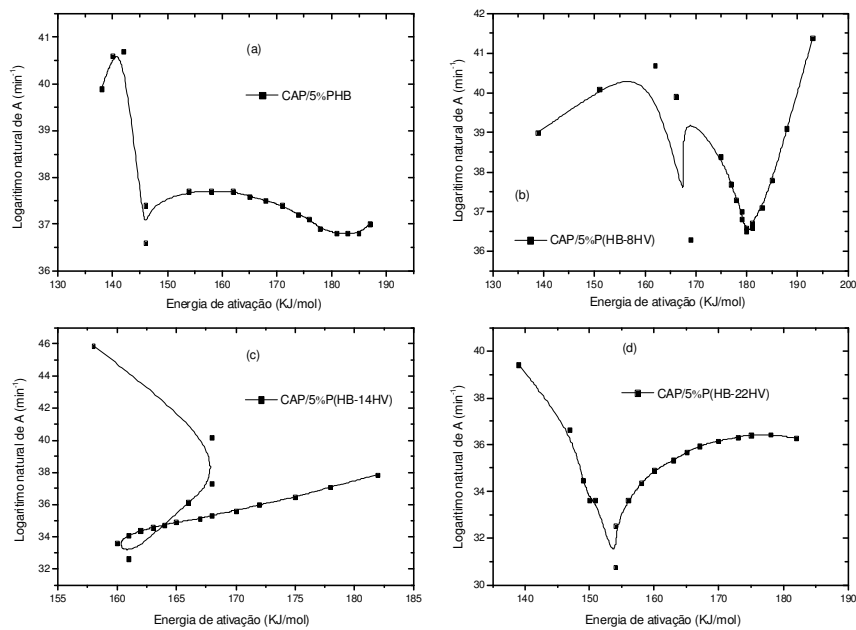


Figura 64 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para as misturas de CAP com 5% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de O-W-F.

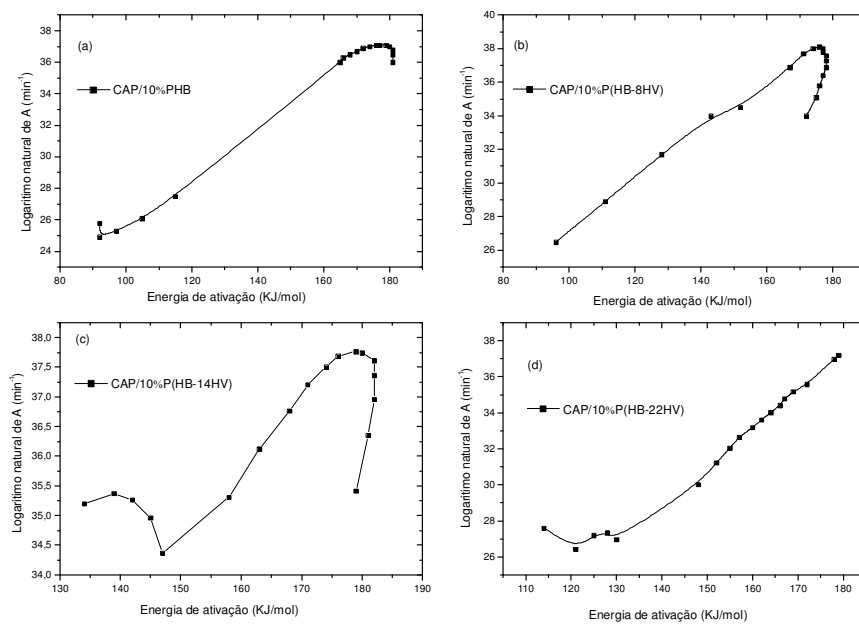


Figura 65 – Gráficos de  $\ln(A)$  versus  $E_a$  para as misturas de CAP com 10% de (a) PHB, (b) P(HB-8HV), (c) P(HB-14HV), (d) P(HB-22HV), para o método de O-W-F.

## ANEXO III – TABELAS DE VALORES DA CONSTANTE DE VELOCIDADE K DE ARRHENIUS

São apresentadas a seguir a relação dos valores da constante de velocidade de Arrhenius obtidas em função da fração de conversão de massa utilizando a equação de Arrhenius (equação 3). Foram obtidos os valores de  $k$  para os métodos de Friedman e Ozawa-Wall-Flynn, e utilizados para montar as curvas de  $k$  versus  $\alpha$ .

Tabela 41 – Valores de  $k$  e desvio padrão obtidos pelo método de Friedman para os PHAs<sub>scl</sub>.

$\alpha$ (%)	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)	CAP
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )
5	0,24	0,55	0,79	0,92	0,12
10	0,85	1,88	2,69	3,06	1,02
15	1,55	3,48	5,02	5,69	2,54
20	2,25	4,99	7,22	8,15	4,26
25	3,54	7,79	11,24	12,67	7,01
30	5,08	11,05	15,93	17,93	10,30
35	6,70	14,45	20,80	23,40	14,27
40	8,24	17,61	25,30	28,47	15,93
45	11,83	24,93	35,65	40,12	21,38
50	12,55	26,25	37,48	42,23	24,08
55	15,51	32,01	45,49	51,32	28,23
60	22,02	44,59	62,91	71,01	28,96
65	28,17	56,01	78,45	88,67	32,53
70	31,80	62,12	86,37	97,84	33,93
75	38,50	73,49	101,16	114,84	34,68
80	59,28	109,33	148,14	168,35	37,31
85	69,63	124,13	165,58	188,68	38,98
90	110,17	186,65	243,00	277,11	39,23

Tabela 42 – Valores de  $k$  e desvio padrão obtidos pelo método de Friedman para as blendas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.

$\alpha$ (%)	CAP/5%PHB	CAP/5%P(HB-8HV)	CAP/5%P(HB-14HV)	CAP/5%P(HB-22HV)
	$k$ (min <sup>-1</sup> )		$k$ (min <sup>-1</sup> )	
5	238,80	223,12	235,68	246,78
10	141,91	139,69	138,28	149,62
15	90,19	96,40	85,00	92,30
20	37,98	43,21	44,99	72,08
25	112,94	37,30	27,69	30,72
30	50,39	43,64	37,80	30,34
35	57,11	55,96	45,92	36,42
40	57,97	56,86	52,35	43,38
45	53,88	51,35	44,08	42,74
50	47,59	49,15	42,57	41,36
55	40,35	41,22	40,73	42,23
60	40,62	37,30	39,50	39,32
65	34,12	30,85	32,72	34,18
70	28,81	29,45	28,89	28,13
75	21,09	23,82	23,02	21,98
80	16,50	18,53	17,21	16,31
85	11,95	12,18	12,59	13,56
90	8,47	7,94	9,19	8,24

Tabela 43 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de Friedman para as blendas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

$\alpha$ (%)	CAP/10%PHB	CAP/10%P(HB-8HV)	CAP/10%P(HB-14HV)	CAP/10%P(HB-22HV)
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )
5	272,19	295,56	215,26	291,74
10	173,28	623,63	147,39	204,17
15	98,83	715,48	99,48	152,96
20	65,73	2,42	57,19	107,64
25	29,82	419,32	39,30	77,65
30	35,18	162,00	40,02	24,68
35	43,08	97,42	36,77	31,86
40	43,29	70,44	34,28	42,20
45	47,23	57,07	38,42	41,05
50	42,18	45,35	38,46	35,57
55	39,67	35,83	33,86	36,57
60	39,87	22,96	36,51	31,18
65	29,47	17,01	35,60	26,86
70	27,84	11,08	27,32	23,36
75	22,70	5,54	20,88	19,53
80	18,46	1,97	16,68	14,80
85	13,86	0,42	12,59	12,91
90	10,04	0,00	6,98	8,53

Tabela 44 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de O-W-F para os PHAs<sub>scl</sub>.

$\alpha$ (%)	PHB	P(HB-8HV)	P(HB-14HV)	P(HB-22HV)	CAP
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )
5	0,61	0,80	0,63	0,62	0,14
10	1,81	2,73	1,91	2,85	0,99
15	4,43	6,21	4,20	5,20	2,66
20	6,11	8,80	6,30	8,27	5,07
25	9,01	12,77	9,81	13,80	6,70
30	14,86	20,37	13,68	16,49	9,76
35	18,54	24,23	17,54	28,25	13,31
40	21,91	33,49	21,28	29,47	17,45
45	30,83	35,60	24,69	36,57	18,48
50	33,96	45,12	34,53	43,53	23,38
55	45,35	55,36	37,79	49,91	29,48
60	58,89	65,90	49,98	68,75	31,04
65	60,98	76,21	65,15	73,67	33,54
70	77,56	85,89	84,07	76,28	37,35
75	97,96	94,17	107,63	93,95	36,89
80	154,73	100,54	138,27	110,54	39,49
85	201,55	129,90	182,32	123,38	39,85
90	288,76	133,70	321,06	160,62	40,97

Tabela 45 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de O-W-F para as blendas de CAP com 5% de PHAs<sub>scl</sub>.

$\alpha$ (%)	CAP/5%PHB	CAP/5%P(HB-8HV)	CAP/5%P(HB-14HV)	CAP/5%P(HB-22HV)
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )
5	327,13	239,27	221,63	111,14
10	176,96	148,14	131,55	91,11
15	98,07	94,89	84,68	10,74
20	38,16	0,60	52,48	1,91
25	31,40	5,36	28,62	0,28
30	38,84	2,00	40,56	2,57
35	51,15	1,54	44,21	4,82
40	50,58	1,32	46,24	6,94
45	51,77	1,41	46,48	9,89
50	47,91	1,04	45,53	13,57
55	41,31	0,97	43,91	14,91
60	33,79	1,24	34,70	19,33
65	32,07	1,34	33,46	24,71
70	29,34	1,74	27,18	25,98
75	21,26	1,53	22,64	27,45
80	17,52	1,31	16,46	35,81
85	13,23	0,90	12,76	40,17
90	8,31	0,41	8,97	40,47

Tabela 46 – Valores de k e desvio padrão obtidos pelo método de O-W-F para as blendas de CAP com 10% de PHAs<sub>scl</sub>.

$\alpha$ (%)	CAP/10%PHB	CAP/10%P(HB-8HV)	CAP/10%P(HB-14HV)	CAP/10%P(HB-22HV)
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$k$ (min <sup>-1</sup> )
5	236,49	299,56	243,25	181,48
10	150,48	184,62	162,62	101,36
15	97,23	115,35	116,36	92,01
20	59,66	67,79	68,82	42,07
25	37,69	30,44	41,77	1,77
30	17,91	37,54	26,39	1,00
35	28,33	53,10	37,54	2,53
40	33,78	52,93	37,86	4,38
45	36,94	48,86	43,53	7,13
50	37,56	46,32	41,87	8,25
55	35,36	47,06	42,18	10,66
60	31,77	36,17	31,35	13,09
65	32,18	31,20	30,63	15,68
70	25,54	25,01	22,30	22,60
75	22,96	22,31	20,96	27,15
80	18,68	17,97	16,98	27,97
85	16,22	12,32	13,62	44,85
90	11,58	8,85	9,61	57,40