

DIÓGENES DOS SANTOS DIAS

Estudo termoanalítico de blendas de poli(tereftalato de etileno) e poli(3-hidroxi-butirato)

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a Marisa Spirandeli Crespi

Araraquara - Agosto / 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

D541e Dias, Diógenes dos Santos
Estudo termoanalítico de blendas de poli(tereftalato de etileno) e poli(3-hidroxi-butirato) / Diógenes dos Santos Dias. -- Araraquara : [s.n], 2009
164 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marisa Spirandeli Crespi

1. Química. 2. Polímeros condutores. 3. Blendas condutoras. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DIÓGENES DOS SANTOS DIAS

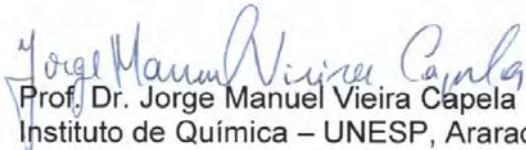
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 28 de agosto de 2009.

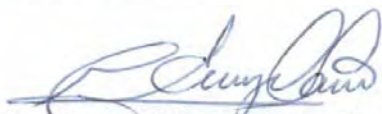
BANCA EXAMINADORA



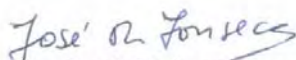
Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



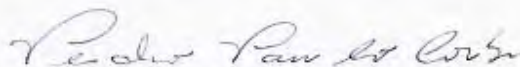
Prof. Dr. Jorge Manuel Vieira Capela
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo
Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos



Prof. Dr. José Roberto Locatelli Fonseca
Academia de Força Aérea – AFA, Pirassununga



Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi
Instituto de Química - UNICAMP, Campinas

Dedicatória

**À minha esposa Janete,
que sempre esteve ao meu lado
apoiando e incentivando
a realização deste trabalho.**

AGRADECIMENTOS

À Deus que é o Mestre maior.

À minha esposa Janete por estar sempre ao meu lado em momentos difíceis.
Ao meu pai José dos Santos Dias que quase alcançou essa fase da minha vida.

À Marisa e ao Clovis pela paciência e dedicação.

Aos colegas de laboratório: Evaneide, Sônia, Giseli, Marcelo, Josiane e Douglas.

Aos familiares e amigos que torceram por mim.

A todas aquelas pessoas que me ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

À Marilei e Flavio que sempre me ajudaram.

À CNPq pela bolsa e suporte financeiro para a realização deste projeto.

Epígrafe

Cada dia a natureza produz o suficiente para nossa carência. Se cada um tomasse o que lhe fosse necessário, não havia pobreza no mundo e ninguém morreria de fome.

(Mahatma Gandhi)

RESUMO

Com o avanço da tecnologia e industrialização houve um aumento de produtos descartáveis de uso doméstico ou industrial. A partir de então, tem início o trabalho de coleta seletiva e a reutilização desses produtos nas mais diversas áreas. Os “plásticos” são os produtos mais agressivos ao meio ambiente devido a sua difícil degradabilidade. Entre eles está o PET (polietileno tereftalato). Sabendo que garrafas PET pós-consumo (PET-R) é um problema muito sério no meio ambiente devido a sua alta resistência a degradação, pensou-se na sua reutilização, preparando blendas poliméricas com poli(3-hidroxi-butirato), (PHB), que pertence a uma família de polímeros biodegradáveis, os polihidroxicanoatos (PHAs) produzidos a partir de matéria-prima renovável como o açúcar da cana, matérias amiláceas e óleos vegetais. O PHB apresenta desvantagens como alto grau de cristalinidade e instabilidade térmica. Para melhorar essas características, o preparo de blendas poderia aliar as características dos polímeros convencionais, que são poucos degradáveis, mas possuem boas propriedades mecânicas com os polímeros biodegradáveis. Esse trabalho tem como objetivo a obtenção de blendas poliméricas na forma de mistura mecânica e na forma de filmes a partir de solução de PET-R e PHB (PHBPET-R) em várias proporções de massa. As misturas obtidas foram caracterizadas utilizando Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), difratometria de raios X, espectrometria na região do infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO). Os resultados obtidos por TG, DSC, MEV e MO evidenciam que amostras obtidas por métodos e proporções diferentes possuem comportamento térmico e morfologia diferente. Os parâmetros cinéticos foram obtidos utilizando o modelo de Flynn - Wall e Ozawa e a partir dos valores da energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial $\log A$, foram avaliadas a variação dessa energia sobre alfa (α) e obtenção do efeito de compensação cinética. Foram avaliados preliminarmente a degradabilidade de filmes PHBPET-R obtidos a partir da solução, para a exposição direta da radiação solar, solo úmido de jardim, água tratada da rede pública e água servida (água residual doméstica proveniente de cozinha).

ABSTRACT

With the advancement of technology and industrialization is verified an increase of household disposable products and industrial. The disposable products and reused of in several field. The "plastic" products are harmful to the environment due to their hand degradability, among them is the PET (polyethylene terephthalate). Once that post-consumer PET bottles (PET-R) constitutes a very serious problem in the environment due to its high resistance to degradation, it was thought in his re-obtain polymer blends with poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), which belongs to a family of biodegradable polymers, the polyhydroxyalkanoates (PHAs) produced from renewable raw materials such as sugar from cane, vegetable oils and starch materials. The PHB presents disadvantages such as high degree of crystallinity and thermal instability. To improve these characteristics, a solution would be the preparation of blends. Thus, one can combine the characteristics of conventional polymers, which are few degradable but have good mechanical properties with biodegradable polymers. The aim of this study was investigate the synthesis of polymer blends in the form of mechanical mixture and in the form of films from solution between PET and R-PHB (PHBPET-R) in various proportions of mass. The mixtures obtained were characterized using thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), X ray diffraction, spectroscopy in the infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The results obtained by TG, DSC, SEM and OM showed that samples obtained by different methods and proportions present different thermal behavior and morphology. The kinetic parameters were obtained using the model of Flynn - Wall and Ozawa and from the values of activation energy (E_a) and pre-exponential factor $\log A$ were evaluated the change of kinetic energy (E_a) on alpha (α) and obtain the effect of kinetic compensation. It was evaluated that the degradation degree of films obtained from solution, is positive for exposure on sunlight and garden ground humid, respectively, and negative for water treated from public net and served water (domestic waste water proceeding from kitchen).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação de cadeias macromoleculares: (a) cadeia linear (b) cadeia ramificada (c) cadeia reticulada.	23
Figura 2. Representação de formas configuracionais quanto ao rearranjo de átomos ou grupo de átomos (a) atático (b) isotático (c) sindiotático.	24
Figura 3. Representação esquemática do modelo da cadeia dobrada (lamela) (a) e esferulito (b).	25
Figura 4. Fotomicrografias de evolução da formação de filmes a partir de solução de PHB (a-d).	52
Figura 5. Fotomicrografias da evolução de formação de filmes a partir solução de PET-R (a-f) utilizando a solução 1a.	54
Figura 6. Microfotografia de PHBPET-R 1/4 (6a - 6d) de formação de filmes utilizando a solução 1a.	55
Figura 7. Fotomicrografias de PHBPET-R 1/4 (7a - 7d) de formação de filmes utilizando-se a solução 2.	56
Figura 8. Fotomicrografias de filmes PHBPET-R 8/1, 1/1, 1/2 e 1/8 obtidos pela solução 1a.	57
Figura 9. Fotomicrografias de filmes de PHBPET-R 8/1, 1/1, 1/2 e 1/8 obtidos pela solução 1b e com aquecimento.	58
Figura 10. Microfotografia de filmes de PHBPET nas proporções em massa das amostras: a) 8/1, b) 2/1, c) 1/2 e d) 1/8.	60
Figura 11. Micrografias de filmes de PHB (a e b), PET-R (b e c) e PHBPET-R 8/1 (e e f) 1/1 (g e h) e 1/8 (i e j).	63
Figura 12. Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de PHB (a) solução 1a e (b) solução 1b.	65
Figura 13. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PET-R (a) solução 1a e (b) solução 1b.	66
Figura 14. Espectros vibracionais de absorção na região no infravermelho de filmes de PHBPET-R 8/1 (a) solução 1a e (b) solução 1b	68
Figura 15 Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PHBPET-R 1/1 (a) solução 1a e (b) solução 1b.	69
Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PHBPET-R 1/8 (a) solução 1a e (b) solução 1b.	70
Figura 17. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PHBPET-R (a) 8/1, (b) 1/1 e (c) 1/8, solução 2 respectivamente.	71
Figura 18. Difratoformas de raios X dos filmes de PET-R obtidos em solução (1a e 1b).	74
Figura 19. Difratoformas de raios X dos filmes de PHB obtidos em solução (1a e 1b).	75

Figura 20. Difratogramas de raios X dos filmes de PHBPET-R 8/1 obtidos em solução (1a e 1b).	76
Figura 21. Difratogramas de raios X dos filmes de PHBPET-R 1/1 obtidos em solução (1a e 1b).	76
Figura 22. Difratogramas de raios X dos filmes de PHBPET-R 1/8 obtidos em solução (1a e 1b).	77
Figura 23. Difratogramas de raios X dos filmes de PHB e PET-R obtidos em solução (solução 2).	78
Figura 24. Difratograma de raios X dos filmes de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução (solução 2).	79
Figura 25. Curvas TG/DTG de PHB em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	80
Figura 26. Curvas TG/DTG de PET-R em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	81
Figura 27. Curvas TG/DTG de PET-R em atmosfera de ar sintético ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	81
Figura 28. Curvas TG de PHB a) pó, b) solução 1a, c) solução 1b e d) solução 2. Atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	83
Figura 29. Curvas DTG de PHB na forma de pó, PHB solução1a, PHB solução 1b, e PHB solução 2, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	83
Figura 30. Curvas TG de PET-R (PET garrafa), PET-R solução 1a, PET-R solução 1b e PET-R solução 2 em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	85
Figura 31. Curvas DTG do PET-R individual, PET-R solução 1a, solução 1b e solução 2, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	86
Figura 32. Curvas TG de PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16, solução 1b, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	87
Figura 33. Curvas DTG de PHBPET-R (solução 1b: 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16) em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	88
Figura 34. Curvas DTA de PHBPET-R (solução 1b: 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16) em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	89
Figura 35. Curva TG de PHBPET-R, mistura mecânica nas proporções em massa de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	90
Figura 36. Curvas DTG de PHBPET-R obtidas como mistura mecânica fundida nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	91

Figura 37. Curvas TG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1a, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	92
Figura 38. Curvas DTG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1a, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	93
Figura 39. Curvas TG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1b, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	94
Figura 40. Curvas DTG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1b, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	95
Figura 41. Curvas TG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 2, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	96
Figura 42. Curvas DTG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 2, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	96
Figura 43. Curvas DSC do PET-R, primeiro e segundo aquecimento, razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), massa de amostra aproximadamente 8 mg.	99
Figura 44. Curvas DSC do PHB, primeiro e segundo aquecimento, razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), massa de amostra aproximadamente 8 mg.	100
Figura 45. Curvas DSC de filmes de PET-R solução 1a, primeiro e segundo aquecimento, em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹) e razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	101
Figura 46. Curvas DSC de filmes de PHB em solução 1a, em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min ⁻¹) e razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	102
Figura 47. Curvas DSC de fenol e PHBPET-R 1/8, primeiro aquecimento em atmosfera de nitrogênio (50 mL. min ⁻¹) e razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ .	103
Figura 48. Curva DSC de PHBPET-R 1/1, segundo aquecimento, em atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min ⁻¹ e massa de amostra aproximadamente 8mg.	104
Figura 49. Curva DSC de PHBPET-R, segundo aquecimento, razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), massa de amostra aproximadamente 8mg.	105
Figura 50. Curvas DSC de mistura mecânica PHBPET-R nas proporções de 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8, primeiro aquecimento, razão de aquecimento 10°C min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (50mL.min ⁻¹), massa de amostra aproximadamente 8mg.	106

Figura 51. Curvas DSC de mistura mecânica PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8, primeiro aquecimento, razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), massa de amostra aproximadamente 8mg.	107
Figura 52. Curvas DSC de PHBPET-R 8/1, 1/2, 1/4 e 1/8 respectivamente em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.	108
Figura 53. Curvas DSC de filmes obtidos pela rota 1 de PET-R e PHBPET-R 8/1, 1/2, 1/4 e 1/8, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.	109
Figura 54. Curvas DSC de filmes PET-R, PHBPET-R 1/1, 1/4 e 1/8, solução 2, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.	110
Figura 55. Curvas DSC de PHB, PET-R e filmes de PHBPET-R solução 1b em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.	112
Figura 56. Frações conversionais α selecionadas sobre as curvas TG obtidas a 5, 10 e 20°C em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para a etapa de decomposição do PET-R e massa de amostra de aproximadamente 8mg.	114
Figura 57. Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de conversão de α (0,05 – 0,95) para a reação de decomposição térmica do PET-R.	115
Figura 58. Variação da energia de ativação do PHB e do PET-R para PHBPET-R MM (8/1, 1/1 e 1/8).	117
Figura 59. Variação da energia de ativação do PHB e do PET-R para PHBPET-R solução 1b (8/1, 1/1 e 1/8).	118
Figura 60. Variação da energia de ativação do PHB e do PET-R para PHBPET-R solução 1a (8/1, 1/1 e 1/8).	119
Figura 61. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB.	123
Figura 62. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB individual (pó).	123
Figura 63. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R.	124
Figura 64. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R individual (garrafa).	125
Figura 65. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 mistura mecânica.	126
Figura 66. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) mistura mecânica.	127
Figura 67. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 mistura mecânica.	128

Figura 68. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) mistura mecânica.	129
Figura 69. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, solução 1b.	130
Figura 70. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1b.	131
Figura 71. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1b.	132
Figura 72. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1b.	133
Figura 73. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1a.	134
Figura 74. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1a.	135
Figura 75. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1a.	136
Figura 76. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1a.	137
Figura 77. Efeito de compensação cinética para decomposição térmica do PHB individual e nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 8/1, respectivamente (mistura mecânica, solução 1a, solução 1b e solução 2).	139
Figura 78. Efeito de compensação cinética para decomposição térmica do PET-R individual e nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 8/1, respectivamente (mistura mecânica, solução 1a, solução 1b e solução 2).	139
Figura 79. Fotomicrografias de filmes de PET-R (a), PHBPET-R 1/8 (b), 1/4 (c), 1/2 (d), 1/1 (e), 2/1 (f), 4/1 (g), 8/1 (h) e PHB (i) isentos de fatores degradativo.	143
Figura 80. Fotomicrografias de filmes de PET (a), PHBPET-R 1/8 (b), 1/4 (c), 1/2 (d), 1/1 (e), 2/1 (f), 4/1 (g), 8/1 (h), e PHB (i), avaliadas pelo poder degradativo da radiação solar direta.	145
Figura 81. Fotomicrografias de filmes de PET-R (a) PHBPET-R 1/8 (b) 1/4 (c), 1/2 (d) 1/1 (e), 2/1 (f), 4/1 (g) e 8/1 (h) avaliadas em solo úmido de jardim.	147
Figura 82. Fotomicrografias de filmes de PHB (a) PET-R (b) PHBPET-R 8/1 (c), PHBPET-R 1/1 (d), PHBPET-R 8/1 (e), após 5 meses em meio aquoso de água tratada da rede pública.	149
Figura 83. Fotomicrografias de filmes de PHB (a)PET-R (b) PHBPET-R 8/1 (c) PHBPET-R 1/1 e PHBPET-R 8/1 (e), após 5 meses em meio aquoso de água servida.	150
Figura 84. Curvas DSC de filmes de PHB e PET-R individuais não degradados e PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 os quais foram avaliadas pela radiação solar direta.	152

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Proporção em massa de PHB e PET-R nas misturas PHBPET-R (mistura mecânica).	43
Tabela 2. Proporção em massa de PET-R e PHB nas misturas PHB/PET-R (solução).	43
Tabela 3. Principais bandas e grupos químicos relacionados com PHB e PET.	67
Tabela 4. Intervalo de temperatura e perda de massa observados nas curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio e ar sintético ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para amostras de PHB e PET-R.	82
Tabela 5. Intervalo de temperatura para decomposição e correspondente perda de massa de PHB individual, PHB solução 1a, PHB solução 1b e PHB solução 2.	84
Tabela 6. Intervalo de temperatura para decomposição e perda de massa de PET-R individual (PET garrafa), PET-R solução 1a, solução 1b e solução 2.	86
Tabela 7. Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmica das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos como mistura mecânica no estado fundido.	91
Tabela 8 Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmicas das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução rota 1a.	93
Tabela 9. Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmicas das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução rota 1b.	95
Tabela 10. Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmicas das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução rota 2.	97
Tabela 11. Razão de aquecimento ($\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), limite de reação ($\Delta T/^\circ\text{C}$), perda de massa $\Delta m/\%$ obtidos das curvas TG em atmosfera de nitrogênio para o calculo de E_a e $\log A$ das reações de decomposição térmica de PHB, PET-R e blendas de PHBPET-R.	114
Tabela 12. Energia de ativação do PET-R, PHB e do PHB e PET-R nas blendas PHBPET-R MM (8/1, 1/1 e 1/8) PHBPET-R sol 1b (8/1, 1/1 e 1/8) e PHBPET-R sol 1a (8/1, 1/1 e 1/8).	116
Tabela 13. Parâmetros de compensação cinética (a , b e r) para efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica de PHB, PET-R individual e nas blendas PHBPET-R.	138
Tabela 14. Energia de ativação e $\ln A$ do PHB e PET-R individual e das blendas PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 para mistura mecânica e das soluções 1a e 1b.	140

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

α - Grau de conversão

β - Razão de aquecimento

ΔH - Entalpia da reação

ΔT - variação de temperatura

A - Fator pré-exponencial ou fator de frequência ($1s^{-1}$)

cm^{-1} - Centímetro inverso

$d\alpha/dt$ - Taxa de conversão

dm/dT - Derivada primeira da curva TG em função da temperatura

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA - Análise Térmica Diferencial

E_a - Energia de ativação

EG - Etileno glicol

Exp - Exponencial

$f(\alpha)$ – Modelo da reação.

FWO - Método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa

$g(\alpha)$ - Modelo da reação integrada

IV - Infravermelho

K - Constante da velocidade da reação

K(T) - Constante dependente da temperatura

KCE - Efeito de Compensação Cinética

ln A - Logaritmo do fator pré-exponencial

m - Massa de amostra

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MM - Mistura mecânica

MO - Microscópio Óptico

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PET-R – Poli(tereftalato de etileno) reciclado

PHB - Poli(3-hidroxi-butirato)
R - Constante Geral dos Gases
r - Coeficiente de correlação
T - Temperatura (K)
t - Tempo (°C)
T_c - Temperatura de cristalização
T_f - Temperatura final
T_g - Temperatura de transição vítrea
TG - Termogravimetria
T_i - Temperatura inicial
T_m - Temperatura de fusão
T_p - Temperatura de pico máximo
t-PA - Ácido tereftálico
Δm - Variação de massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Polímeros	20
1.1.1. Polímeros de adição	20
1.1.2. Polímeros de Condensação	21
1.1.3 Elastômeros	22
1.1.4. Estrutura dos polímeros	23
1.1.5. Taticidade	23
1.1.6. Cristalinidade	24
1.1.7. Poli (tereftalato de etileno) (PET)	25
1.1.8. PHB	26
1.2. Transição vítrea (Tg) e fusão cristalina (Tm)	27
1.3. Blendas Poliméricas	29
1.3.1. Métodos de obtenção de blendas poliméricas.	30
1.4. Revisão bibliográfica	31
2. OBJETIVOS	33
3. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS	34
3.1 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	34
3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
3.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	36
3.4. Difração de Raios X	37
3.5. Microscopia Óptica	38
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	38
3.7. Câmera fotográfica	40
4. EXPERIMENTAL	41
4.1. Materiais	41
4.1.1. PET-R	41
4.1.2. PHB	41
4.1.3. Fenol, tetraclorometano e triclorometano.	41
5. METODOLOGIA	42
5.1. Preparação das amostras	42

5.1.1. Blendas de PHB e PET-R (PHBPET-R) por mistura mecânica no estado fundido	42
5.1.2. Blendas de PHB e PET-R obtidas por solução	43
5.2. Metodologia Matemática	46
5.2.1. Determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial usando o método isoconversional	46
5.2.2. Efeito de compensação cinética.	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
6.1. Processo de formação de filmes utilizando solução de PHB, PET-R e PHBPET-R.	51
6.1.1. Filmes de PHB obtidos em solução.	51
6.1.2. Filmes de PET-R obtidos em solução.	52
6.1.3. Filmes de PHBPET-R obtidos pela rota 1 (solução 1a).	54
6.1.4. Filmes de PHBPET-R obtidas pela rota 2 (solução 2).	55
6.2. Aspectos dos filmes de PHBPET-R obtidos pela rota 1a.	56
6.2.1. Filmes de PHBPET-R obtidos em temperatura ambiente (solução 1a).	57
6.2.2. Filmes de PHBPET-R obtidos por aquecimento (solução 1b).	58
6.3. Aspectos dos filmes de PHBPET-R obtidos utilizando a rota 2 (solução 2).	59
6.3.1. Filmes de PHBPET-R obtidos em temperatura ambiente.	59
6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
6.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	65
6.6. Difração de Raios X	73
6.7. Termogravimetria (TG/DTG)	80
6.7.1. Análise de PHB e PET-R individual.	80
6.7.2. PHB individual e PHB em solução	82
6.7.3. PET-R individual e em solução	84
6.7.4. PHBPET-R em solução 1b	86
6.7.5. PHBPET-R em mistura mecânica fundida, solução 1a, solução1b e solução 2.	90
6.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	98
6.8.1. Dados obtidos de curvas DSC de PET-R e PHB na forma de pó.	98
6.8.2 Dados obtidos de curvas DSC de filmes de PET-R e PHB obtidos em solução 1a	100
6.8.3. Dados obtidos a partir de curvas DSC de amostras preparadas por mistura mecânica no estado fundido.	103

6.8.4. Curvas DSC obtidas de filmes de PHBPET-R preparadas utilizando solução 1a e solução 2	107
6.8.5. Obtenção de temperatura de transição vítrea de blendas de PHBPET-R	110
6.9. Determinação dos parâmetros cinéticos (TG)	113
6.10. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre a fração de conversão (α) e efeito de compensação cinética.	120
6.10.1. Dependência da energia de ativação para o PHB e PERT-R nas blendas PHBPET-R MM.	125
6.10.2. Dependência da energia de ativação para o PHB e PERT-R nas blendas solução 1b	129
6.10.3. Dependência da energia de ativação para o PHB e PERT-R nas blendas da solução 1a	133
6.11. Testes preliminares de degradabilidade	141
6.11.1. Amostras isoladas de fontes degradativa.	141
6.11.2. Amostras avaliadas por radiação solar	143
6.11.3. Amostras avaliadas em solo úmido de jardim	145
6.11.4. Amostras avaliadas em meio aquoso de água tratada da rede pública.	148
6.11.5. Amostras avaliadas em meio aquoso de água servida (água residual doméstica proveniente de cozinha).	149
6.12. Avaliação de amostras utilizando DSC	151
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	153
TRABALHOS FUTUROS	156
REFERÊNCIAS	157

1. INTRODUÇÃO

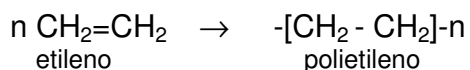
1.1. Polímeros

Polímeros são compostos químicos de peso molecular elevado, formados por unidades moleculares que se repetem com interações intra e intermoleculares. Essas unidades moleculares chamadas de monômeros são ligadas entre si por covalência secundária (intermolecular). As reações que fazem com que os monômeros se agrupem, para constituir o polímero são chamadas de polimerização. O número de monômeros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização^[1].

1.1.1. Polímeros de adição

Os polímeros de adição podem ser formados por moléculas iguais (monômeros) ou diferentes (comonômeros) que tenham átomos de carbono ligados entre si, por ligações duplas.

Polietileno é um exemplo de polímero de adição (homopolímero) formado por moléculas de eteno (etileno).

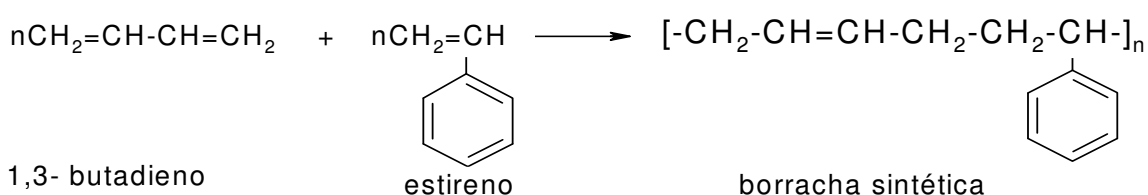


Nessa reação de polimerização, tomam parte muitas moléculas do reagente, geralmente por volta de cem mil.

Alterando as condições em que ocorrem as polimerizações, indústrias conseguem variar bastante a aparência e as propriedades de um polímero. Assim a formação de longas moléculas de polietileno, conduz a um material em que as moléculas se unem fortemente. O resultado é um sólido compacto de alta resistência, chamado de *polietileno de alta densidade* (PEAD). Quando, por outro lado, opta-se por condições

que levam à formação de moléculas menores e ramificadas, obtém-se um material em que elas não conseguem compactar com tanta eficiência. Justamente em virtude disso, o produto resultante é chamado de *polietileno de baixa densidade* (PEBD) [2].

Quando o polímero é formado a partir de monômeros diferentes, ele recebe o nome de copolímero. Podemos citar como exemplo a reação entre o 1,3-butadieno e o estireno, que constitui a borracha sintética.

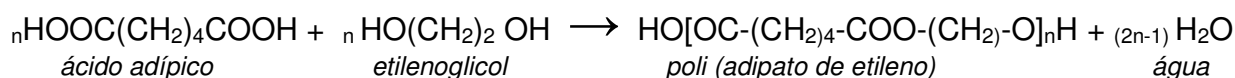


Quando o copolímero não segue qualquer seqüenciação, dispondo-se ao acaso, são chamados de copolímeros randômicos (aleatórios). Quando há seqüenciação alternada são chamadas de copolímeros alternados. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se unidades químicas iguais, o produto é denominado copolímero em bloco. Quando os blocos formarem ramificações poliméricas introduzidas em um polímero anteriormente linear tem-se um polímero graftizado ou enxertado [3].

1.1.2. Polímeros de Condensação

Os polímeros de condensação são obtidos através de reações onde há a eliminação de pequenas moléculas, geralmente de água, chamadas de reações de condensação. As moléculas participantes de reação de condensação deverão possuir determinados grupos funcionais ou átomos, tais como: carboxila, hidroxila (alcoólica ou fenólica), éster, carbonila, amina, halogênio, hidrogênio ativo [4].

Poliésteres são exemplos de reações de condensação. Nela um ácido reage com um álcool, produzindo um éster. Se o ácido e o álcool apresentarem dois grupos funcionais, haverá a formação de um poliéster.



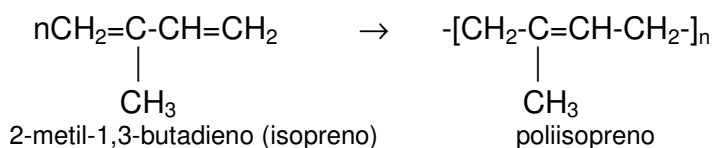
Na formação de polímeros por condensação ocorrerá formação de subprodutos que ao serem eliminados, irão levar a uma diminuição da massa final do polímero formado comparado com a massa inicial.

- **Polímeros termoplásticos** – quando aquecidos amolecem e permitem que sejam moldados, adquirindo o formato desejado. É o caso de PE, PVC, PVA e PP.

- **Polímeros termofixos** – Termofixos ou termorrígidos é o termo usado para descrever um grupo de plásticos duros e amorfos que permanecem rígidos acima de sua temperatura de degradação. Consistem de macromoléculas interligadas e, portanto, infusíveis e insolúveis. É o caso da borracha dura e da baquelite. Eles devem ser moldados na forma desejada no momento em que são sintetizados, porque depois, a moldagem se torna impossível.

1.1.3 Elastômeros

A borracha natural é um polímero cujo monômero é o 2 metil-1,3-butadieno, popularmente conhecido como isopreno.



Nota-se que essa polimerização ocorre através de uma reação de adição conjugada.

A elasticidade é uma propriedade marcante da borracha natural. Polímeros que possuem alta elasticidade são conhecidos como *elastômeros*. Assim, dizemos que a borracha é um elastômero natural [5,6].

1.1.4. Estrutura dos polímeros

As três formas estruturais principais nas quais as moléculas de um polímero podem ser obtidas são a linear, a ramificada e a reticulada, Figura 1 [7].

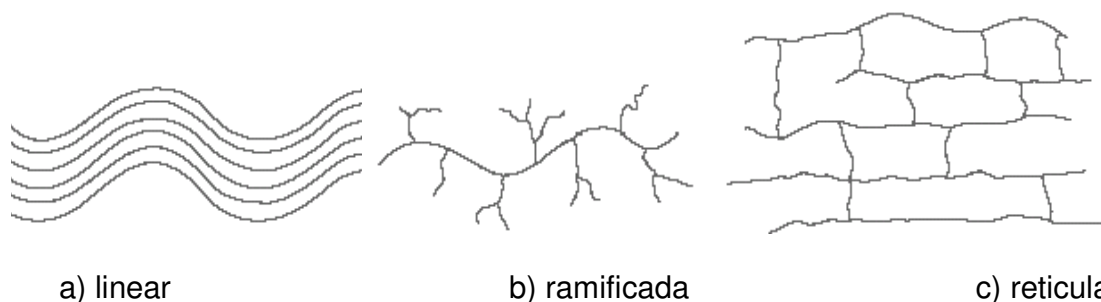


Figura 1. Representação de cadeias macromoleculares: (a) cadeia linear (b) cadeia ramificada (c) cadeia reticulada.

1.1.5. Taticidade

A taticidade ou estereoregularidade de um polímero está relacionada à forma com a qual os grupos funcionais estão dispostos na molécula, Figura 2. A taticidade pode ser crítica para controlar a cristalinidade e a transição térmica de alguns polímeros [8,9,10].

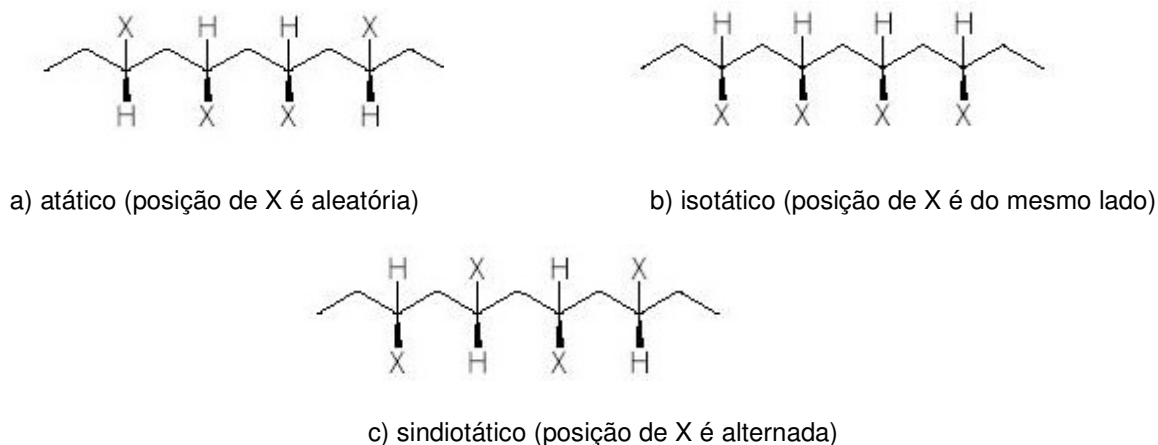


Figura 2. Representação de formas configuracionais quanto ao rearranjo de átomos ou grupo de átomos (a) atático (b) isotático (c) sindiotático.

1.1.6. *Cristalinidade*

A cristalinidade em polímeros pode ser definida como um arranjo ordenado tridimensional das estruturas macromoleculares dos polímeros; os polímeros, dependendo de vários fatores, podem apresentar estruturas com algum grau de cristalinidade, mas na prática 100% de cristalinidade não é atingida; em polímeros, as regiões cristalinas são denominadas cristalitos; alguns polímeros cristalinos podem apresentar uma microestrutura com esferulitos, que são arranjos esféricos, birrefringentes, de cristais interligados com regiões amorfas, e que apresentam a forma de uma cruz de Malta quando observados em microscópios ópticos com luz transmitida e polarizada. Os esferulitos aparecem em função das condições de cristalização, que têm grande influência nas propriedades dos polímeros cristalinos ^[11]. A Figura 3 apresenta o modelo de cadeia dobrada ou lamela (a) e crescimento dessas lamelas de forma raiada chamada de esferulitos (b) ^[2,5].

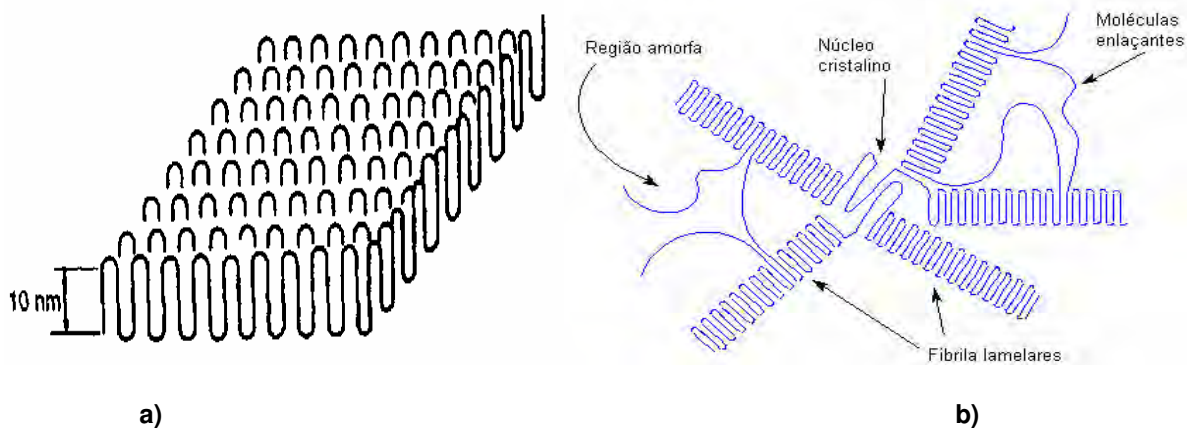


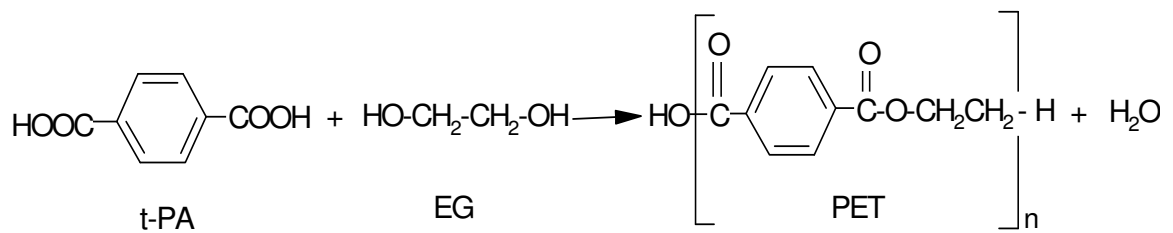
Figura 3. Representação esquemática do modelo da cadeia dobrada (lamela) (a) e esferulito (b).

1.1.7. Poli (tereftalato de etileno) (PET)

A primeira amostra desse material foi desenvolvida pelos ingleses Whinfield e Dickson, em 1941. As pesquisas que levaram à produção em larga escala do poliéster começaram somente após a Segunda Grande Guerra, nos anos 50, em laboratórios dos EUA e Europa. Baseava-se, quase totalmente, nas aplicações têxteis. Em 62, surgiu o primeiro poliéster pneumático. No início dos anos 70, o PET começou a ser utilizado pela indústria de embalagens.

O PET chegou ao Brasil em 1988 e seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. Apenas a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes^[12].

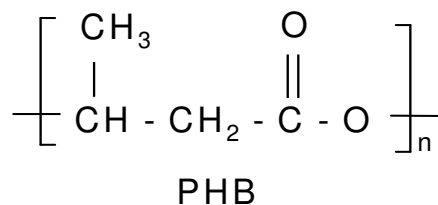
A reação dada a seguir mostra a polimerização do ácido tereftálico (t-PA) com o etileno glicol (EG), formando o poli(tereftalato de etileno)^[13,14].



O PET é um poliéster aromático que possui excelentes propriedades físicas e mecânicas, mas com pouca ou nenhuma biodegradabilidade. Por isso garrafas pós-consumo de PET têm sido coletadas anos após anos, reprocessadas e usadas como matéria-prima na produção de fibras, filmes e outros produtos ^[15].

1.1.8. PHB

O PHB poli(3-hidroxiacetato), é um polímero alifático, pertence a uma família de polímeros biodegradáveis, os polihidroxicanoatos (PHAs). Os PHAs são termoplásticos biodegradáveis que podem ser produzidos a partir de matéria-prima renovável como o açúcar da cana (sacarose), matérias amiláceas e óleos vegetais.



Esse grupo de polímeros foi descoberto em 1923, pelo microbiólogo francês Maurice Lemoigne, do Instituto Pasteur, que observou a presença de poli (3-hidroxiacetato) (P3HB) em bactéria do gênero *Bacillus*. Na época o P3HB foi apenas uma curiosidade acadêmica. Em 1962 houve novo interesse comercial sobre o produto.

No início dos anos 90, o IPT, a Copersucar e a USP iniciaram um projeto de pesquisa para a produção de PHAs, usando bactérias selecionadas e como fonte de carbono a sacarose da cana-de-açúcar.

O PHB pode ser utilizado como matéria-prima em um amplo campo de aplicações, principalmente naqueles setores em que características como pureza e biodegradabilidade são necessárias. Ele pode entrar na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosmético e farmacêutico. Além disso, por ser biocompatível, é facilmente absorvido pelo organismo humano e pode ser empregado na área médica e farmacêutica ^[16].

1.2. Transição vítrea (T_g) e fusão cristalina (T_m)

Existem duas transições térmicas de grande importância para os materiais poliméricos: temperatura de transição vítrea (T_g) e ponto de fusão cristalino (T_m).

A T_g é uma transição termodinâmica de segunda ordem. Ela pode ser determinada por técnica de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), TMA (Análise Termomecânica) e DMA (Análise Dinâmico-Mecânico). Ela também pode ser obtida por outras propriedades físicas tais como Elasticidade e Coeficiente de Expansão Térmica.

A transição vítrea é o fenômeno que pode em princípio, ocorrer em todos os materiais poliméricos amorfos ou semicristalinos. T_g é uma transição que ocorre em regiões amorfas. A exigência é um grau suficiente grande de desordem molecular, no mínimo em uma direção.

Em um líquido, além das vibrações e rotações moleculares, há movimentos cooperativos ou rearranjo nos quais há participação de várias moléculas ou segmentos de cadeias moleculares. As unidades cooperativas podem ser consideradas como

aglomerados temporários que flutuam em relação ao espaço e tempo. O tamanho dessas unidades é característico de poucos nanômetros e diminui com o aumento da temperatura.

A transição vítrea é muito sensível a variações nas interações moleculares. Medidas de transição vítrea podem ser usadas para determinar e caracterizar diferenças estruturais entre amostras ou variações em uma amostra. A transição vítrea é uma importante fonte de informação que pode ser obtida através de análise térmica.

No resfriamento, T_g é a temperatura em que as cadeias poliméricas e /ou segmento de cadeia perdem a mobilidade e não mais apresentam movimento browniano, isto é, abaixo da T_g as macromoléculas poliméricas não têm energia suficiente para deslocarem-se umas em relação às outras por mudanças conformacionais. Abaixo da T_g um polímero é vítreo (duro, rígido e quebradiço).

No aquecimento, a partir de um polímero super resfriado com estrutura congelada, T_g é a temperatura a partir da qual as regiões amorfas readquirem progressivamente a sua mobilidade, isto é, as mudanças conformacionais tornam-se possíveis. Acima da T_g , os polímeros apresentam comportamento borrachoso (mole e flexível).

O ponto de fusão cristalino (ou faixa de fusão cristalina) de um polímero semicristalino é a temperatura (ou faixa de temperatura) na qual desaparecem as regiões cristalinas deste polímero, ou seja, são fundidos os cristalitos.

T_m só tem sentido para os polímeros cristalinos, portanto, T_m é uma transição de primeira ordem que ocorre nas regiões cristalinas. Acima da T_m , o polímero cristalizável é um material fundido (estado amorfo).

A transição vítrea e fusão cristalina são importantes parâmetros na área de processamento, pesquisa e desenvolvimento de materiais, devido a grande importância

com relação às mudanças de propriedades relacionadas a esses materiais, onde se pode acompanhar o comportamento de processabilidade em função da temperatura [17,18,19].

1.3. Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são misturas físicas de homopolímeros ou copolímeros de estruturas diferentes. As blendas poliméricas diferem dos compósitos poliméricos pelo fato destes serem formados por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras (fibras de vidro e fibras de carbono) [20].

Quando se selecionam polímeros para formar blendas devem ser considerados dois fatores: miscibilidade e compatibilidade.

Blendas poliméricas podem ser caracterizadas pelo seu comportamento de fase como sendo miscíveis ou imiscíveis. Blendas imiscíveis mostram múltiplas fases amorfas. Cada fase de uma blenda completamente imiscível contém uma componente essencialmente pura, enquanto as fases da blenda parcialmente imiscível podem conter um pouco de cada material. E finalmente, as blendas podem ser completamente miscíveis e possuir apenas uma fase amorfa. Nas blendas imiscíveis, o polímero em maior proporção forma uma matriz contínua que contribui para a maioria das propriedades, enquanto os componentes em menor proporção formam pequenos domínios ou microdomínios [21].

Polímeros termodinamicamente miscíveis misturam-se em nível molecular. O processo de mistura deve resultar em uma diminuição na energia livre. Esse processo resulta em uma blenda com uma única fase, a uma temperatura específica. Poucas

blendas poliméricas satisfazem esta condição e a maioria dos polímeros forma mistura com mais de uma fase.

A mistura de polímeros para a obtenção de uma blenda é considerada uma alternativa econômica para o desenvolvimento de novos materiais, cujo custo é elevado. Assim, materiais com propriedades mecânicas melhores podem ser obtidos através de misturas de dois ou mais polímeros com características moleculares diferentes. Neste aspecto as blendas poliméricas podem ser utilizadas para se obter uma determinada propriedade desejada que não possa ser obtida em um único polímero.

1.3.1. Métodos de obtenção de blendas poliméricas.

Diferentes técnicas experimentais são utilizadas para preparação e caracterização de blendas poliméricas. As técnicas mais comuns para a preparação de blendas são: dissoluções dos polímeros em solventes obtendo filmes após sua evaporação e por mistura mecânica através da fusão dos polímeros.

a) Blendas em solução

- **Solução:** Os polímeros são dissolvidos separadamente em um solvente comum. Após completa dissolução, as duas soluções são misturadas e agitadas até a homogeneização. Membranas ou filmes são obtidos após a evaporação dos solventes.

- **Coprecipitação:** Os polímeros são dissolvidos separadamente em um solvente comum, são misturados e precipitados em um não solvente.

- **Inversão de fase:** A técnica consiste em espalhar a solução polimérica em uma lâmina com um bastão e emergi-la em uma solução de não solvente, acarretando em uma separação de fase.

Nestes métodos, o solvente pode interferir na miscibilidade dos polímeros durante o processo de secagem.

b) Misturas Mecânicas

As blendas podem ser obtidas por processamento de mistura mecânica no estado fundido. Neste processo a mistura de polímeros é fundida em extrusora. A tecnologia envolvida nesta técnica de produção de blendas poliméricas é determinada pela termodinâmica e pelas condições reológicas do sistema durante o processo de fusão. Além disso, a morfologia final da blenda é de extrema importância, pois apresenta influência direta nas propriedades finais do material obtido [22,23,24].

1.4. Revisão bibliográfica

Os plásticos convencionais apresentam taxas de degradação extremamente baixas, fato que pode ocasionar sérios problemas relativos à manutenção do equilíbrio ambiental. Grandes quantidades de lixo plástico acumulam-se dia após dia. Alternativas para substituir polímeros convencionais por polímeros que sejam compatíveis com a filosofia de preservação ambiental vêm ganhando cada vez mais importância [25]. Uma das possibilidades é a utilização de polímeros biodegradáveis como os PHAs. Dentre eles o poli (3-hidroxi-butarato), PHB, é o mais estudado [26]. Blendas deste com outros polímeros pode ser um caminho pela modificação de suas propriedades físicas, melhorando com isso sua processabilidade e baixando custos ao utilizar polímeros de custo menor por tonelada [27]. Apesar da biodegradabilidade, o PHB apresenta estrutura altamente regular que o torna cristalino, quebradiço e instável termicamente. Para melhorar essas características, uma solução seria o preparo de blendas.

O PET é um poliéster que apresenta em sua estrutura molecular grupos alifáticos contendo ésteres e grupos aromáticos. Embora a regularidade e a polaridade da molécula favoreçam a estruturação cristalina, os grupos aromáticos são volumosos e, com baixa mobilidade, tornam lento o processo de cristalização ^[28]. Este poliéster possui propriedades termoplásticas muito boas, porém é muito estável, com degradabilidade muito baixa. Desta forma, podem-se aliar as características dos polímeros convencionais, que são poucos degradáveis, mas possuem boas propriedades mecânicas com os polímeros biodegradáveis. Blendas obtidas com PET e PHB mudam as propriedades do produto final, melhorando as propriedades mecânicas do PHB e a biodegradabilidade do PET-R ^[29].

Os poliésteres termoplásticos são produzidos por fermentação de materiais renováveis, tais como açúcares e melado. O PHB e o PHB co HV são materiais frágeis, por isso são misturados a outros materiais biodegradáveis para melhorar as suas propriedades mecânicas. A finalidade seria desenvolver polímeros com propriedades mecânicas melhoradas, tais como tensão de fratura e força de impacto ^[16,30].

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo, obter blendas poliméricas PHBPET-R com propriedades mecânicas e biodegradáveis intermediárias entre o PET-R e PHB. Foram preparadas amostras por mistura mecânica com posterior fusão e em solução. Essas amostras foram caracterizadas pelas técnicas: TG/DTG, DSC, espectroscopia no infravermelho, Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e raios X.

A partir dos dados de curvas TG, foram determinados os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) para amostras de PHB, PET-R e PHBPET-R utilizando o método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa.

Utilizando os parâmetros cinéticos obtidos por TG, foram avaliada a relação da E_a sobre α e a Compensação Cinética do PHB e PET-R individuais e destes polímeros nas blendas de PHBPET-R.

3. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS

3.1 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas em um módulo de análise térmica simultâneo, SDT-2960 TA Instruments, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500°C. Os termopares para amostra e referência são Pt-Pt/Rh 13%, sensibilidade ΔT (DTA) de 0,001°C. O módulo apresenta balança de 0,1 μg , precisão de $\pm 1\%$ e capacidade de massa de 200 mg (350 mg incluindo os cadinhos). O sistema foi calibrado com relação ao peso TGA, linha base DTA e temperatura (usando índio de alta pureza (99,99%)). Foram utilizados cadinhos de alumina e como material de referência α -alumina.

A Termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) é expressa como função da temperatura e/ou tempo ^[31].

A curva de variação de massa em função da temperatura resulta em informações sobre a estabilidade térmica e composição de uma amostra inicial, a estabilidade térmica e composição de algum intermediário que pode ser formado e a composição do resíduo, se houver. Além disso, com procedimentos experimentais apropriados, informações adicionais sobre cinética de decomposição e predição do tempo de vida do material em uso podem ser obtidas ^[32,33].

Na Termogravimetria Derivada (DTG) os resultados são registrados a partir de curvas TG e corresponde à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo. As curvas DTG indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que

a velocidade de reação é máxima. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas [34].

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica na qual a temperatura de uma substância é comparada com a temperatura de um material de referência termicamente inerte, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As medições de temperatura são diferenciais, ou seja, $(t_i - t_f = dT)$, em função da temperatura ou do tempo, considerando que o aquecimento ou resfriamento são sempre linear $(dT/dt = \text{constante})$ [35].

3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em um módulo DSC-2910 TA Instruments, capaz de operar de -150 a 725°C , cujos termopares diferenciais são de cromel-constantan e o termopar da amostra de cromel-alumel com precisão calorimétrica de $\pm 1\%$, precisão de temperatura $\pm 0,1^\circ\text{C}$, reprodutibilidade de temperatura de $\pm 0,05^\circ\text{C}$, razão de aquecimento programável de $0,01^\circ\text{C}$ a $200^\circ\text{C min}^{-1}$, sensibilidade máxima de $0,2 \mu\text{W}$, massa de amostra de $0,5$ mg a 100 mg, volume de amostra de $10 \mu\text{L}$. O sistema foi medido com relação à linha base e à temperatura com índio (padrão de alta pureza).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede a diferença de energia fornecida a substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. No DSC por fluxo de calor, a amostra e o material de referência são mantidos isotermicamente pela aplicação de energia elétrica quando

aquecidos ou resfriados a uma razão linear. Neste tipo de DSC, a amostra e referência são colocadas em cadinhos idênticos, posicionados sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para os cadinhos de amostra e referência por meio do disco, com fluxo de calor diferencial entre ambas os cadinhos sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.

Variações de temperatura na amostra são devidas a transições ou reações endotérmicas ou exotérmicas, como mudanças de fase, fusão, vaporização, cura e decomposição [36]. Estas variações na temperatura ocorrem durante estas mudanças físicas ou químicas e são detectadas pelo método diferencial [37,38,39]

3.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros vibracionais de absorção no infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro "NICOLET" modelo Impact 400 SX-FT. Região de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

Pares de átomos diferentes constituem dipolos diferentes que vibram, criando campos eletromagnéticos oscilantes com frequência idêntica a do movimento. Esta é a origem das bandas de absorção no infravermelho, região do espectro eletromagnético em que a energia da radiação incidente com as frequências da vibração da ligação dos átomos ou de grupos funcionais nas moléculas. Este fato permite a caracterização qualitativa de um material através da identificação das bandas características [40].

A maior parte dos estudos no infravermelho refere-se à região média (MIR), onde se localizam as frequências fundamentais entre 400 a 4000 cm^{-1} , região que ocorrem as

vibrações fundamentais entre o nível de energia vibracional fundamental e o primeiro nível vibracional excitado.

Em sistemas poliméricos, o uso de filmes finos é um meio largamente utilizado para obtenção dos espectros no infravermelho. O filme polimérico pode ser obtido por evaporação do solvente ou prensagem a quente.

Para polímeros, que contém números elevados de átomos, conhecendo apenas o espectro no infravermelho, é inviável efetuar o cálculo de coordenadas normais. Assim a interpretação espectral é feita empiricamente comparando-se frequências vibracionais observadas com as frequências fundamentais dos grupos funcionais característicos em substâncias homólogas. A utilização de informações de técnicas complementares como a difração de raios X e análise térmica podem contribuir para consistência da atribuição espectral [41,42].

3.4. Difração de Raios X

Para a obtenção dos difratogramas de raios x, utilizou-se um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000, radiação $Cu\alpha$ com λ de 1,54Å, filtro de Ni e varredura de 4 a 80°.

A difração de raios X é um fenômeno importante para descobrir as posições relativas de um átomo em um sólido; assim a técnica contribui para o entendimento geral da estrutura molecular e de como esta se relaciona com as propriedades químicas e físicas [43].

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos e minerais. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente de raios X, por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos em

materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração cristalina. A determinação da célula unitária, menor componente de um cristal, é viável apenas pela técnica de difração de raios X.

A cristalinidade de um polímero é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas. A determinação da fração cristalina ou grau de cristalinidade de um material polimérico pode ser realizado por diversos métodos, tais como medidas de densidade, DSC e difração de raios X ^[44].

3.5. Microscopia Óptica

As imagens utilizadas foram obtidas a partir de um microscópio óptico binocular da marca Bioval com aumento de 40x a 1000x.

A observação da estrutura morfológica de um objeto pelo olho humano está limitada ao poder de resolução, que está em torno de 70 μ m. A função do microscópio é produzir uma imagem ampliada do objeto contendo a informação estrutural pretendida e que possa ser percebido pelo sistema olho-cérebro. A resolução máxima do microscópio óptico é de aproximadamente 0,1 μ m. A formação da imagem e o contraste que ela apresenta dependem da forma como se dá a interação entre a luz e o objeto estudado ^[45, 46].

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a obtenção das imagens SEM utilizou-se um microscópio eletrônico Jeol JSM – T 330 A Scanning Microscope.

Já que a observação direta da estrutura morfológica de um objeto é limitada pelo poder de resolução do olho humano. O valor corresponde à distância mínima de separação que deve existir entre dois pontos para que as imagens correspondentes

sejam projetadas e percebidas pelo olho como entidades separadas. O tamanho da estrutura a ser analisada geralmente determina o tipo de instrumento a ser utilizado. O microscópio óptico garante a visualização de detalhes em escala micrométrica, enquanto que microscópios eletrônicos de varredura de alta resolução, cujo feixe é produzido por emissão de campo, podem resolver detalhes menores que 1 nanômetro.

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas não transparentes a elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, da ordem de 10 nm e a grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor do que o microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tridimensional. Informações topológicas são obtidas utilizando-se elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV, e informações sobre número atômico ou orientação são obtidas utilizando elétrons de alta energia.

A interação dos elétrons com a matéria pode afetar sua trajetória e sua energia. É chamado espalhamento elástico o processo que afeta a trajetória do elétron sem alterar a sua energia cinética. O espalhamento inelástico se refere a qualquer processo que cause perda de energia de elétrons incidentes, além da mudança da direção de sua trajetória. São elétrons secundários muito abundantes com energia inferiores a 50 eV e sua detecção permite a construção de imagens mais comum de microscopia eletrônica de varredura.

Apesar da relativa facilidade de preparação de amostras, a investigação de polímeros por MEV requer que sejam considerados alguns problemas: polímeros são sensíveis à irradiação de elétrons, o contraste da estrutura é frequentemente baixo, uma vez que são constituídos de elementos leves. Para minimizar os problemas devem-se adicionar camadas de materiais condutores sobre a amostra, usar técnica de

baixa dosagem de feixe e conduzir a análise à baixa temperatura, com o objetivo de reduzir efeitos secundários ^[47,48].

3.7. Câmera fotográfica

As fotografias foram obtidas utilizando uma Câmara Digital Cybershot, da marca Sony (DSC W150).

As fotografias foram obtidas acoplando a câmera fotográfica sobre a objetiva do microscópio óptico.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

4.1.1. *PET-R*

O PET-R utilizado é proveniente de garrafas tipo PET de 2L pós-consumo coletadas em lixo sólido urbano.

4.1.2. *PHB*

O PHB foi fornecido pela PHB Industrial do Brasil.

4.1.3. *Fenol, tetraclorometano e triclorometano.*

Solventes são provenientes da LABSYNTH Produtos para laboratórios (P.A. - A.C.S. 99,0 %).

5. METODOLOGIA

5.1. Preparação das amostras

5.1.1. Blendas de PHB e PET-R (PHBPET-R) por mistura mecânica no estado fundido

O PET foi obtido a partir de garrafas de refrigerante pós-consumo tipo PET (PET-R), que foram lavadas, secas em temperatura ambiente e cortadas em pedaços de aproximadamente 5mm². O PHB foi utilizado na forma de pó.

Foram preparadas misturas poliméricas de PHBPET-R por mistura mecânica no estado fundido com utilização de chapa elétrica para aquecimento das amostras. A fusão das amostras foi promovida sobre placa de aço inox, formato retangular de 10 cm x 15 cm. Essa placa apresenta pequena concavidade central para que o material fundido permaneça no centro e não escorra para as laterais.

Pelo fato do ponto de fusão do PET-R iniciar em temperatura maior ($T_f \approx 250^\circ\text{C}$), este deve ser fundido em primeiro lugar e após a fusão deste promover a fusão do PHB ($T_f \approx 170^\circ\text{C}$) próximo do PET-R, na mesma chapa de aço. No momento em que ocorrer a fusão do PET-R a temperatura da placa de aço sobre a chapa elétrica está muito acima do ponto de fusão do PHB, por isso deve ser adicionado próximo do PET-R já fundido e ambos homogeneizados rapidamente, para evitar a decomposição do PHB que acontece em temperatura de aproximadamente 240 °C.

A Tabela 1 apresenta as proporções em massa entre PHB e PET-R utilizadas para a obtenção de amostras, pelo processo de mistura mecânica fundida.

Tabela 1. Proporção em massa de PHB e PET-R nas misturas PHBPET-R (mistura mecânica).

Amostra	Massa de PHB (g)	Massa de PET-R (g)	PHB/PET-R (m/m)
1	0,5006	0,0625	8/1
2	0,5002	0,1221	4/1
3	0,5000	0,2502	2/1
4	0,2501	0,2500	1/1
5	0,2503	0,5002	1/2
6	0,1251	0,5004	1/4
7	0,0625	0,5001	1/8

5.1.2. Blendas de PHB e PET-R obtidas por solução

Após testes com blendas por mistura mecânica, foram preparadas blendas em solução. Foram preparadas 7 amostras, aumentando gradativamente massa PET-R sobre PHB em cada amostra. A Tabela 2 apresenta as proporções em massa de PHB e PET-R.

Tabela 2. Proporção em massa de PET-R e PHB nas misturas PHB/PET-R (solução).

Amostra	Massa de PHB (g)	Massa de PET-R (g)	PHB/PET (m/m)
1	0,5006	0,0632	8/1
2	0,5002	0,1214	4/1
3	0,5003	0,2509	2/1
4	0,5002	0,5013	1/1
5	0,2502	0,5003	1/2
6	0,1251	0,5010	1/4
7	0,0625	0,5010	1/8

a) Solução de PET-R

As garrafas de refrigerante pós-consumo do tipo PET (PET-R), foram lavadas, secas em temperatura ambiente e cortadas em pedaços de aproximadamente 2mm². Essas amostras de PET-R foram testadas com vários solventes individuais e com misturas de solventes sem sucesso, devido a sua difícil dissolução. Após muitas tentativas, a mistura fenol/tetraclorometano e aquecimento dissolveram o PET-R, embora ao se colocar excesso de tetraclorometano ocorra a precipitação da mistura

PET-R/solvente. Esse problema foi solucionado pela adição de triclorometano na mistura para estabilizar a solução PET-R/solventes. Foram utilizadas duas rotas para o preparo de soluções PET-R.

Rota 1

Nessa rota, a solução de PET-R foi preparada adicionando sobre o polímero aproximadamente 2g de fenol e 5mL de tetraclorometano em um béquer de 50mL. Esse conjunto foi colocado sobre uma chapa elétrica e aquecido até aproximadamente 60°C com agitação constante. Inicialmente ocorre aumento de volume do polímero e início da dissolução e à medida que ocorre evaporação do solvente mais volátil (tetraclorometano), o volume evaporado deve ser repostado o suficiente para manter a mistura na forma viscosa. Após completa dissolução do PET-R adiciona-se triclorometano para a estabilização da solução que pode ser acondicionada em vasilhame de vidro hermeticamente fechado.

Rota 2

Outra rota utilizada para dissolver o PET-R consiste inicialmente em processo semelhante à Rota 1. A diferença está na reposição do solvente na forma de triclorometano ao invés tetraclorometano. Utilizando esse método não há necessidade de manter a mistura com alta viscosidade, podendo manter a solução mais diluída e também elevar a temperatura para aproximadamente 90°C. A dificuldade é manter a quantidade mínima de fenol necessária, pois se essa quantidade for inferior a um mínimo ocorre a precipitação do PET-R. A solução obtida por esse método é instável, necessitando, portanto sua utilização logo após seu preparo.

b) Solução de PHB

As amostras de PHB foram preparadas em béqueres de 50mL com 20mL de triclorometano para cada amostra. Elas foram aquecidas em chapa elétrica em constante agitação até completa dissolução numa temperatura de aproximadamente 60°C. Essas soluções podem ser utilizadas em seguida ou acondicionadas em vasilhame hermeticamente fechado para posterior utilização.

c) Solução de PHBPET-R

- *solução 1*

As soluções de PHB e PET-R individuais, obtidas pela rota 1 foram adicionadas em béqueres de 50 mL, e aquecidas até aproximadamente 60°C em chapa elétrica sob constante agitação. Em seguida a solução de PET-R foi vertida sobre a solução de PHB gota a gota mantendo-se agitação constante. Após o resfriamento, a solução de PHBPET-R, pode ser acondicionada em recipiente de vidro hermeticamente fechado para posterior utilização.

- *Solução 2*

O mesmo procedimento adotado para preparar a solução 1 foi aplicado para a solução 2. A solução de PET-R, obtida pela rota 2 deve ser utilizada imediatamente, pois o PET-R precipita lentamente deixando o meio gradativamente esbranquiçado e gelatinoso.

d) Filmes de PHBPET-R

Cada amostra da solução 1 foi dividida em duas partes em Placas de Petri. Foi denominada solução 1a, a solução não aquecida para obtenção de filmes em temperatura ambiente e solução 1b a que foi aquecida em chapa elétrica e os filmes foram obtidos pela evaporação dos solventes a quente.

Os filmes de PHBPET-R da solução 2 foram obtidos pela evaporação dos solventes em temperatura ambiente.

Após 48 horas, as amostras foram retiradas das placas de Petri e acondicionadas em recipientes de vidro, podendo ser hermeticamente fechados ou com tampa perfurada para evaporação dos resíduos de solventes.

5.2. Metodologia Matemática

5.2.1. Determinação da energia de ativação e fator pré-exponencial usando o método isoconversional

O método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa^[49] permite o cálculo da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A) a partir das curvas termogravimétricas (TG) ou de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Na cinética de estado sólido, a concentração molar dos reagentes é freqüentemente substituída pela fração conversional α , a qual pode ser definida pela seguinte equação^[50]:

$$\alpha = \frac{x - x_0}{x_\infty - x_0} \quad (1)$$

Na equação (1) x é a concentração dos reagentes ou qualquer outra propriedade física escolhida para representar o sistema em estudo em um instante t . Os subscritos correspondem aos valores no tempo inicial $t = 0$ e no tempo final $t = \infty$.

A velocidade de reação ou taxa de variação de α em relação ao tempo pode ser expressa na forma da equação diferencial ^[51]:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = K(T)f(\alpha), \quad (2)$$

onde t é o tempo, $f(\alpha)$ é a função que descreve como a velocidade depende da fração conversional e $K(T)$ é a constante de velocidade, dependente da temperatura.

Desde que o intervalo de temperatura não seja muito grande, a dependência da temperatura na maioria das reações obedece a uma equação do tipo de Arrhenius ^[47]:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

onde que A é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação e R a constante dos gases, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Para estudos não isotérmicos (dinâmicos), a razão de aquecimento linear, $\beta = dT/dt$, pode ser introduzida na equação 2, ^[52]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\beta \quad (4)$$

Da equação (4), substituindo $K(T)$ pela equação de Arrhenius (3) tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Com base na equação 5 e considerando que A e E_a são independentes de T, pode-se obter ^[53,54,55]:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

$$g(\alpha) = \left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) p(x) \quad (7)$$

onde $x=E_a/RT$ e $p(x)$ é a integral definida por:

$$p(x) = \int_0^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (8)$$

Aplicando logaritmo na expressão 7 obteve-se ^[52]:

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) + \log p(x) \quad (9)$$

Doyle ^[51,52,56,57] descreveu que para $E_a/RT \geq 20$, $\log p(x)$ pode ser aproximado para:

$$\log p\left(\frac{E_a}{RT_i}\right) \cong -2,315 - 0,457\left(\frac{E_a}{RT_i}\right) \quad (10)$$

Substituindo a equação 10 na equação 9, obtém-se:

$$\log \beta = \log\left(\frac{AE_a}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - 0,457\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Diferenciando a equação 11 e supondo a fração conversional α constante tem-se ^[54]:

$$\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \cong - \left(\frac{0,457}{R} \right) E_a \quad (12)$$

Então, a partir do coeficiente angular do gráfico de $\log \beta$ em função de $1/T$, a energia de ativação pode ser calculada pela equação 12. Para $20 \leq E_a/RT \leq 50$, a inclinação cujo valor médio de 0,457 usado na expressão varia em torno de $\pm 3 \%$ e, conseqüentemente, a energia de ativação possuirá igual variação [58].

Os pontos das retas correspondem às temperaturas de decomposição térmica nas razões de aquecimento β utilizadas em cada uma das frações conversionais α adequadamente fixadas no intervalo de $20 \leq E_a/RT \leq 50$.

Considerando-se que a reação ocorra num processo de primeira ordem, o fator pré-exponencial pode ser descrito como [59,60]:

$$A = \frac{\beta E_a}{RT^2} \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (13)$$

O método permite o cálculo de E_a e $\log A$ em cada fração α selecionada.

Este procedimento pode ser repetido para outros valores de α , testando a invariabilidade de E_a e A com relação à α e T , independente do modelo cinético $f(\alpha)$ exigindo-se para tal finalidade pelo menos três razões de aquecimento linear β entre 0,5 e $50^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera inerte.

5.2.2. Efeito de compensação cinética.

A literatura frequentemente demonstra situações onde há uma correlação entre valores experimentais de energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A) [61,62].

Esta relação linear entre estes dois parâmetros cinéticos, E_a (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial), é geralmente conhecida como “Efeito de Compensação Cinética”. O Efeito de Compensação Cinética pode ser assim denominado: uma variação na energia de ativação (E_a) experimental corresponderá a uma mudança em A (fator pré-exponencial), a qual pode ser expressa matematicamente pela Equação ^[63]:

$$\ln A = a + bE \quad , \quad (14)$$

onde as constantes a e b estão relacionadas com algumas características da reação de decomposição.

A existência do Efeito de Compensação Cinética tem sido observada na literatura para vários grupos de reações heterogêneas ^[64].

Baseados nas informações obtidas anteriormente foram obtidos os valores dos parâmetros cinéticos (E_a e A) para a decomposição térmica de amostras de PHB, PET-R e blendas de PHBPET-R. A relação $\ln A$ versus E_a para as reações de decomposição térmica é apresentada em gráficos nos quais é possível observar ou não a linearidade desses pontos para a fração conversional $0,05 \leq \alpha \leq 0,95$. A relação linear indica a existência do Efeito de Compensação Cinética para as reações de decomposição térmicas agrupadas conforme suas similaridades quanto ao mecanismo ^[65].

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Processo de formação de filmes utilizando solução de PHB, PET-R e PHBPET-R.

Foram utilizadas soluções de PHB, PET-R e PHBPET-R com o objetivo de observar e acompanhar no microscópio óptico (MO) o processo de formação de filmes dos polímeros individuais e de suas blendas, do início da eliminação dos solventes até sua secagem.

6.1.1. Filmes de PHB obtidos em solução.

Amostras de solução de PHB foram adicionadas em *Placa de Petri* e através de microscópio óptico e câmera fotográfica digital acoplada foi possível acompanhar o processo de formação do filme enquanto os solventes são evaporados. Inicialmente ocorre a formação de pequenas esferas que sobem até a superfície da solução. Essas esferas vão crescendo até uma situação em que devido à falta de espaço entre elas e uma gradual formação de uma massa gelatinosa que enrijece na crosta, esse crescimento cessa.

Na Figura 4, as fotomicrografias (a-d) da solução de PHB apresentam a evolução na formação do filme. Da Figura 4a a 4c observa-se a formação e crescimento de esferas na superfície da solução e em 4d ocorre a aglutinação e desaparecimento das mesmas.



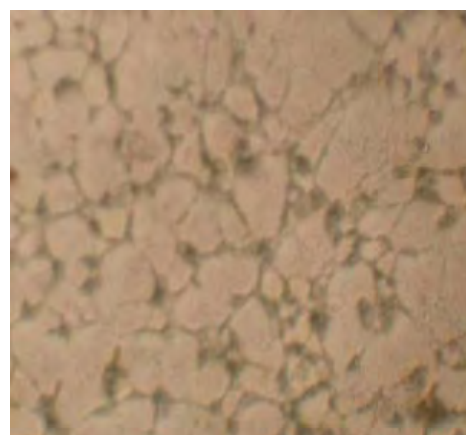
a) PHB



b) PHB



c) PHB



d) PHB

Figura 4. Fotomicrografias de evolução da formação de filmes a partir de solução de PHB (a-d).

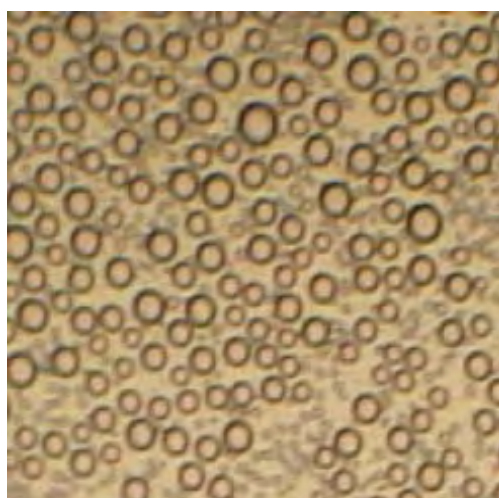
6.1.2. Filmes de PET-R obtidos em solução.

A Figura 5 (5a-5f) apresenta a evolução da formação de filmes de PET-R desde a solução inicial até a evaporação completa dos solventes. A Figura 5a apresenta fotomicrografia da superfície da solução com distribuição de esferas em toda a sua extensão. Na figura 5b observa-se fotomicrografia com esferas de tamanho variado e interrompendo o aparecimento de novas por falta de espaço e na Figura 5c a fotomicrografia apresenta superfície gelatinosa com início no processo de endurecimento. A Figura 5d apresenta superfície rugosa e irregular com formação de

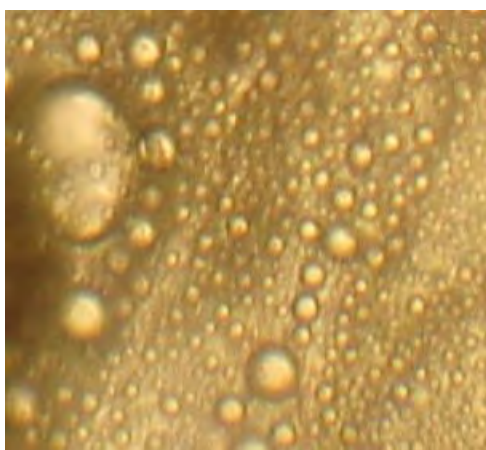
crateras, enquanto na Figura 5e observa-se pontos esféricos que desaparecem, observados na Figura 5f. Os pontos esféricos observados na Figura 5e podem indicar a existência de lagos de solventes que ao serem eliminados por evaporação, deixa a superfície com espaços vazios antes ocupados pelo solvente, formando um filme com superfície muito porosa.



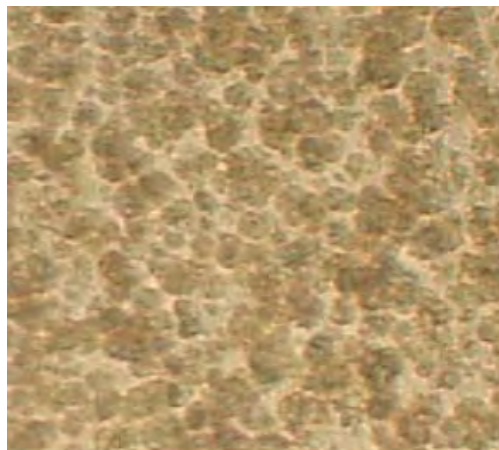
a) PET-R sol (tempo 0 min)



b) PET-R sol (tempo 2 min)



c) PET-R sol (tempo 4 min)



d) PET-R (6 min)

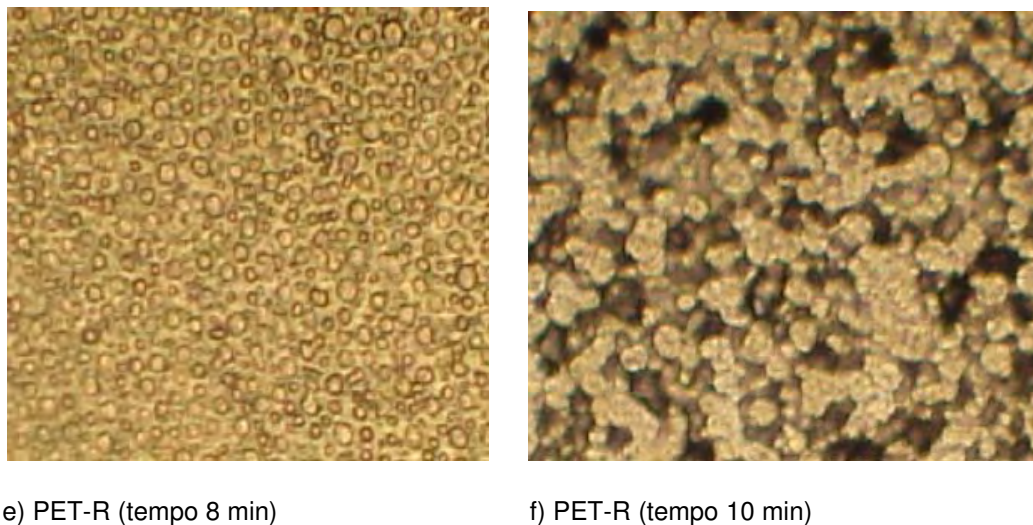


Figura 5. Fotomicrografias da evolução de formação de filmes a partir solução de PET-R (a-f) utilizando a solução 1a.

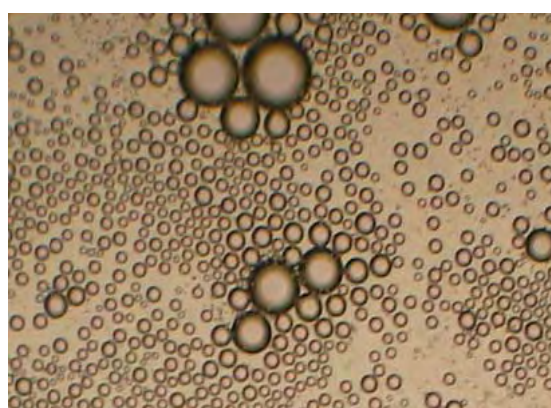
As fotomicrografias, Figuras 4 e 5, apresentaram processos diferentes na formação de filmes a partir de solução de PHB e PET-R, sendo que o segundo mostra filmes mais porosos do que o primeiro.

6.1.3. Filmes de PHBPET-R obtidos pela rota 1 (solução 1a).

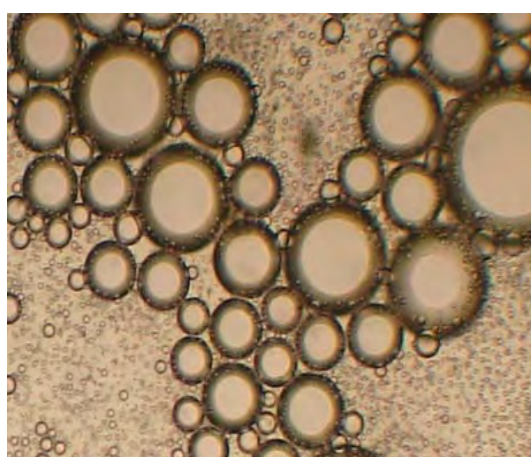
Da mesma forma que a solução de PHB e PET-R, a solução PHBPET-R foi colocada em *Placa de Petri* e com microscópio óptico e câmera fotográfica foi acompanhando a formação de filmes. A Figura 6a apresenta fotomicrografia onde mostra parte da solução no estado líquido e outra parte da superfície com esferas de vários tamanhos. A Figura 6b apresenta fotomicrografia de esferas de diversos tamanhos ainda em crescimento. A Figura 6c apresenta fotomicrografia de esferas em que ocorreu o crescimento máximo possível devido ao endurecimento de sua superfície e começo da perda de solventes de seu interior. Na Figura 6d vemos fotomicrografia do filme seco que mantêm a forma das esferas que se formou em sua superfície.



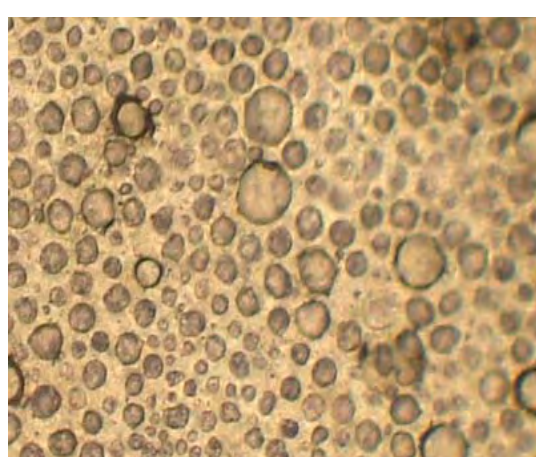
a) PHBPET-R 1/4



b) PHBPET-R 1/4



c) PHBPET-R 1/4



d) PHBPET-R 1/4

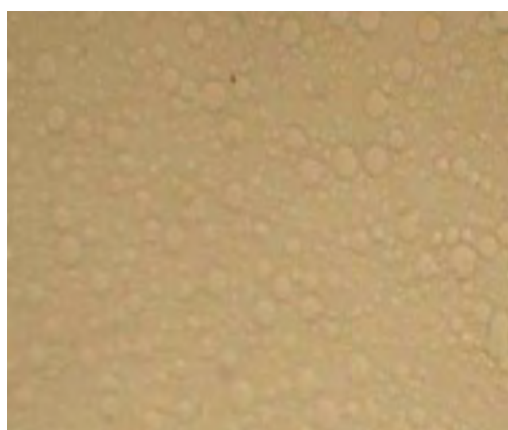
Figura 6. Microfotografia de PHBPET-R 1/4 (6a - 6d) de formação de filmes utilizando a solução 1a.

O aspecto do filme seco depende da relação massa/massa de PHBPET-R na solução.

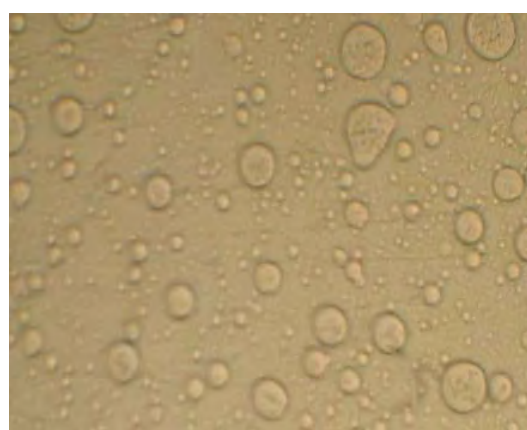
6.1.4. Filmes de PHBPET-R obtidas pela rota 2 (solução 2).

Nesse processo também ocorre a formação do filme de PHBPET-R através do aparecimento de esferas no meio reagente. A Figura 7a apresenta fotomicrografias no início da formação de esferas de diversos tamanhos no meio reacional. A Figura 7b apresenta fotomicrografia com esferas com diversos diâmetros, mas sem variar esse diâmetro devido à rigidez da superfície. Na Figura 7c vemos a fotomicrografia de

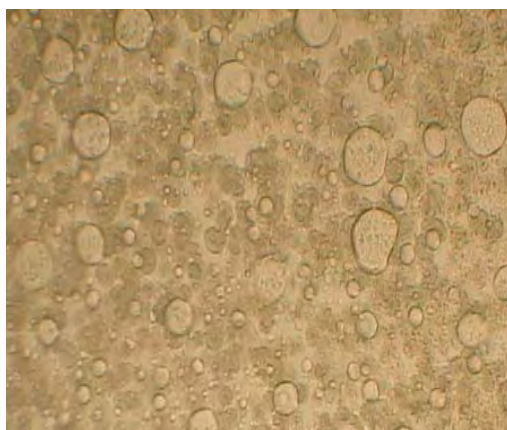
esferas sendo desfeitas com a eliminação de solventes. A Figura 7d apresenta fotomicrografia do filme já formado com desaparecimento quase total das esferas ficando em seu lugar crateras irregulares.



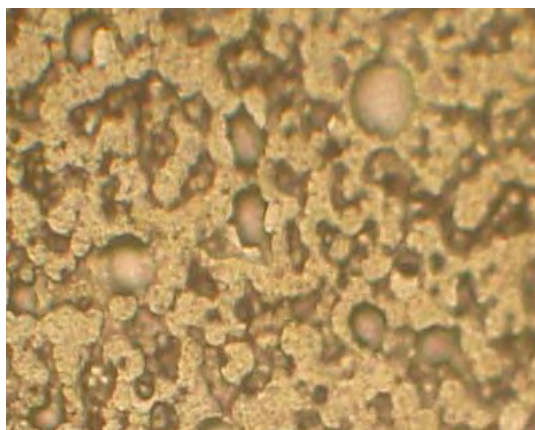
a) PHBPET-R 1/4



b) PHBPET-R 1/4



c) PHBPET-R 1/4



d) PHBPET-R 1/4

Figura 7. Fotomicrografias de PHBPET-R 1/4 (7a - 7d) de formação de filmes utilizando-se a solução 2.

Os filmes de PHBPET-R obtidos pela solução 1a possuem aspectos físicos diferentes dos filmes obtidos pela solução 2. Os filmes de PHBPET-R obtidos pela rota 2 possuem aspectos físicos semelhantes aos filmes obtidos pela solução 1b em que os solventes são eliminados por aquecimento em chapa elétrica.

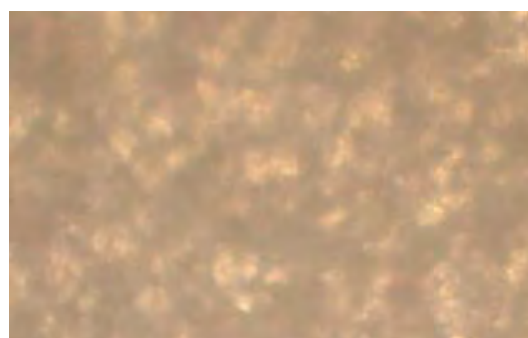
6.2. Aspectos dos filmes de PHBPET-R obtidos pela rota 1a.

6.2.1. Filmes de PHBPET-R obtidos em temperatura ambiente (solução 1a).

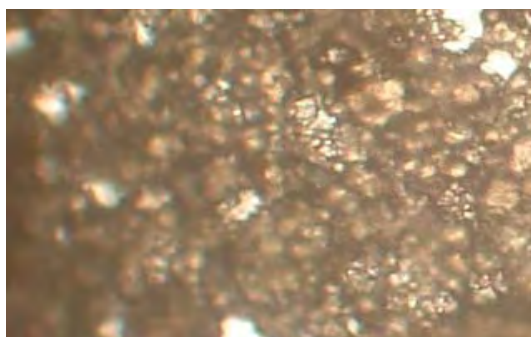
Nessa etapa são apresentados filmes PHBPET-R já preparados e secos, obtidos utilizando a solução 1a. A Figura 8 apresenta fotomicrografias de filmes de PHBPET-R na proporção 8/1, 1/1, 1/2 e 1/8. Na Figura 8a (PHBPET-R 8/1) observa-se superfície com parte clara e parte escura devido ao relevo superficial, onde a parte clara se deve a vales e a parte escura se deve a região mais espessa ou cristas. Na Figura 8b vemos fotomicrografia de filme de PHBPET-R na proporção 1/1 com porosidades e características similares a 8a. Na fotomicrografias da figura 8c vemos filmes com superfície irregular com massas de aspecto circular e grande porosidade. A Figura 8d apresenta superfície irregular e com aspecto de esferas maciças coladas uma sobre a outra e de aspecto poroso.



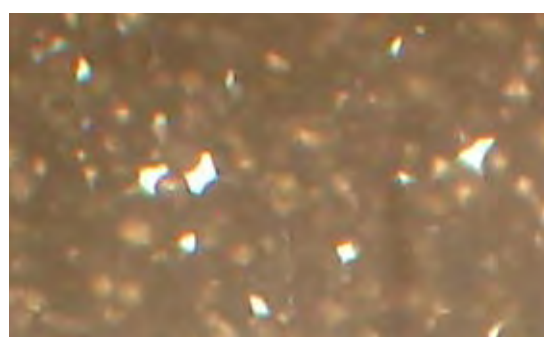
a) PHBPET-R 8/1



b) PHBPET-R 1/1



d) PHBPET-R 1/2



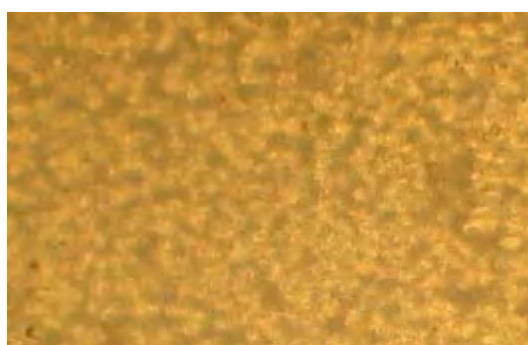
e) PHBPET-R 1/8

Figura 8. Fotomicrografias de filmes PHBPET-R 8/1, 1/1, 1/2 e 1/8 obtidos pela solução 1a.

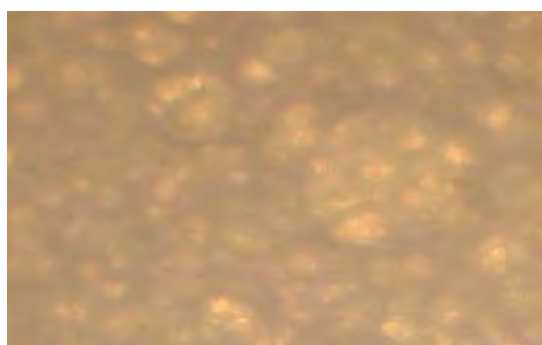
Os filmes obtidos a partir de solução 1a, apresentam porosidade crescente à medida que aumenta a proporção de massa de PET-R sobre PHB.

6.2.2. Filmes de PHBPET-R obtidos por aquecimento (solução 1b).

Os filmes de PHBPET-R obtidos pela rota 1 e secos em chapa elétrica (solução 1b) possuem a superfície rugosa e maior resistência à tração. Analisados por Microscopia Óptica apresentam menor porosidade do que os secos em temperatura ambiente. A Figura 9 apresenta fotomicrografias obtida em microscópio óptico de PHBPET-R nas proporções em massa de 8/1, 1/1, 1/2 e 1/8.



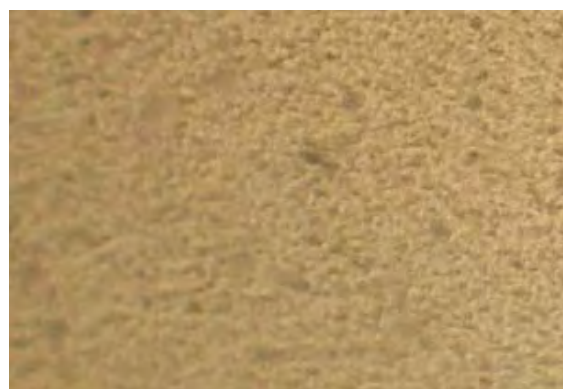
a) PHBPET-R 8/1



b) PHBPET-R 1/1



c) PHBPET-R 1/2



d) PHBPET-R 1/8

Figura 9. Fotomicrografias de filmes de PHBPET-R 8/1, 1/1, 1/2 e 1/8 obtidos pela solução 1b e com aquecimento.

As Figuras 9a - 9d apresentam superfície com ausência de porosidade observada com essa técnica, mas são similares os aspectos em termos de rugosidades de superfície. As amostras 9a e 9d apresentam fotomicrografias com aparência similares em termos de rugosidade, devido a presença de massa do componente individual estar em muito maior quantidade, as figuras 9b e 9c em que as massas dos componentes se apresentam aproximadamente equivalentes, possuem superfícies com aspectos circulares e aparência de gotas, sendo na figura 9c a mais visível.

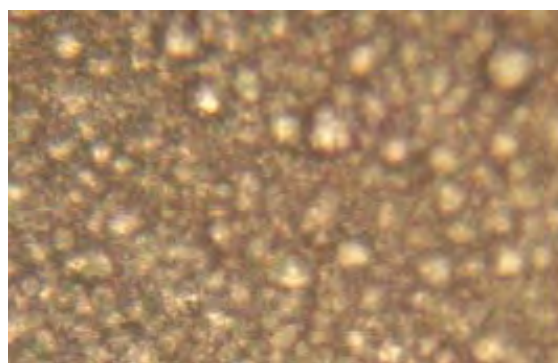
6.3. Aspectos dos filmes de PHBPET-R obtidos utilizando a rota 2 (solução 2).

6.3.1. Filmes de PHBPET-R obtidos em temperatura ambiente.

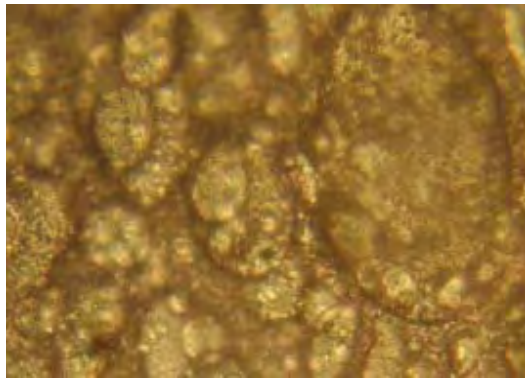
Os filmes obtidos utilizando a solução 2 possuem propriedades físicas, visuais e térmicas diferentes dos obtidos pela rota 1a, mas se aproximam das propriedades dos filmes obtidos pela rota 1b. Esses filmes apresentam maior resistência à tração, maior flexibilidade e menor porosidade que os obtidos pela rota 1a. Na Figura 10 estão apresentadas as fotomicrografias das amostras de filmes de PHBPET-R nas proporções em massas de 8/1, 2/1, 1/2 e 1/8, respectivamente.



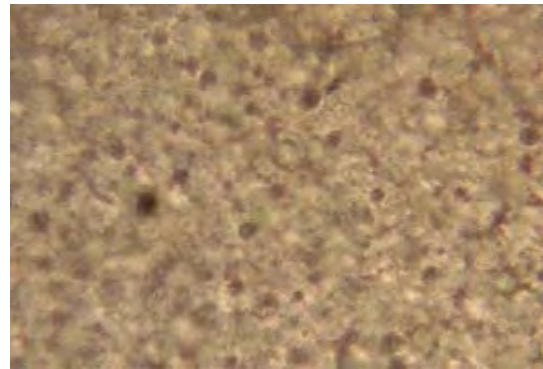
a) PHBPET-R 8/1



b) PHBPET-R 2/1



c) PHBPET-R 1/2



d) PHBPET-R 1/8

Figura 10. Microfotografia de filmes de PHBPET nas proporções em massa das amostras: a) 8/1, b) 2/1, c) 1/2 e d) 1/8.

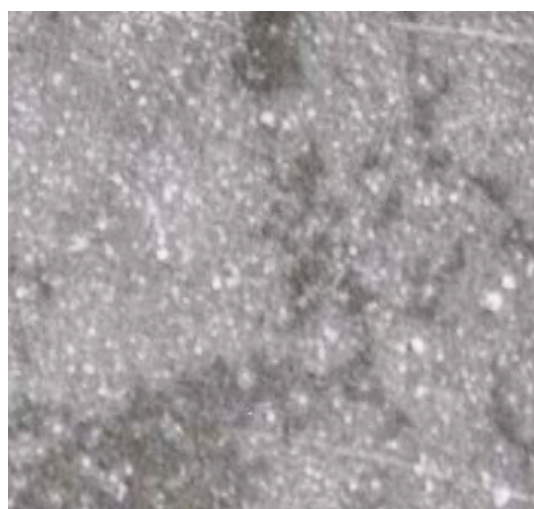
A fotomicrografia da Figura 10a apresenta superfície rugosa com aspecto homogêneo e sem porosidade. Na Figura 10b vemos fotomicrografia com superfície rugosa com pontos claros e circulares sem porosidade aparente. A figura 10c mostra superfície rugosa com gotas de formatos ovais e de tamanhos variados e a Figura 10d apresenta superfície rugosa com pontos circulares escuros. As fotomicrografias das Figuras 2/1 e 1/2 (filmes intermediários) são as que apresentam a maior variação de coloração no aspecto visual.

6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

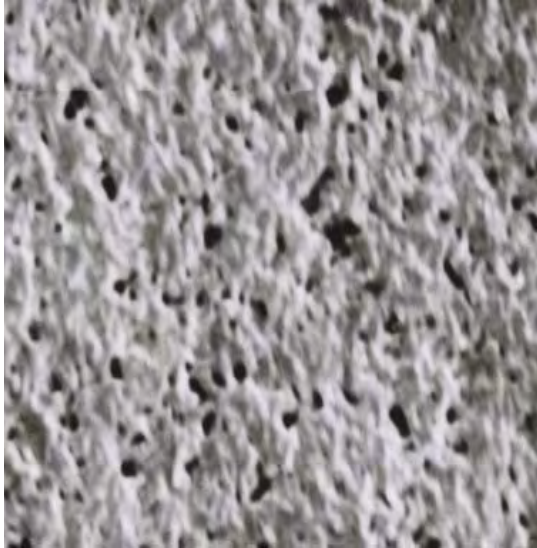
A análise da morfologia dos filmes obtidos a partir de solução foi conduzida através de Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo. Foram analisados filmes de PHB, PET-R e misturas PHBPET-R, nos quais as amostras contendo maior massa de PHB são consideradas a matriz e o PET-R a fase dispersa e matriz quando este está em maior proporção.

A Figura 11 apresenta micrografias de filmes obtidos a partir de solução 1a e 1b, de PHB, PET-R e PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8).

Nas Figuras 11a e 11b são apresentados filmes de PET-R obtidos por solução em que os filmes na Figura 11b possuem superfície mais regular que aquela da Figura 11a. A Figura 11b apresenta pontos brancos em sua superfície. As micrografias do PHB, Figura 11c 11d apresentam filmes uniformes com superfície do filme 11c mais porosa que 11d. As amostras de PHBPET-R 11e a 11h apresentam comportamento similar às amostras de PHB e de PET-R, isto é, os filmes das amostras da solução 1a são mais porosas que os filmes das amostras 1b e aumenta à medida que aumenta gradualmente a massa de PET-R nas blendas.



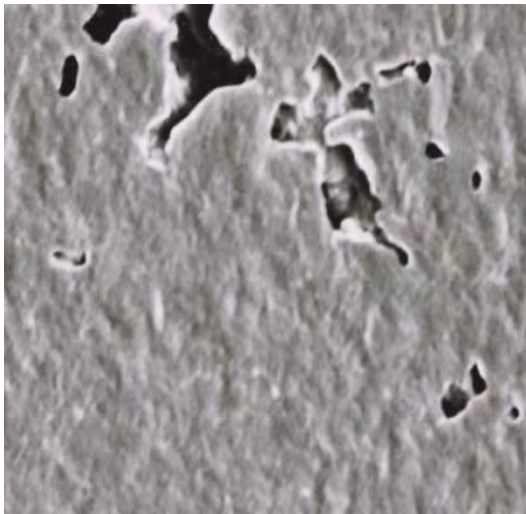
a) PET-R sol 1a



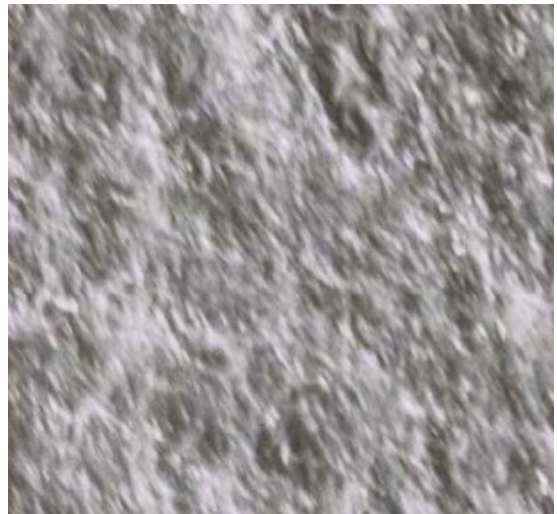
b) PET-R sol 1b



c) PHB sol 1a



d) PHB sol 1b

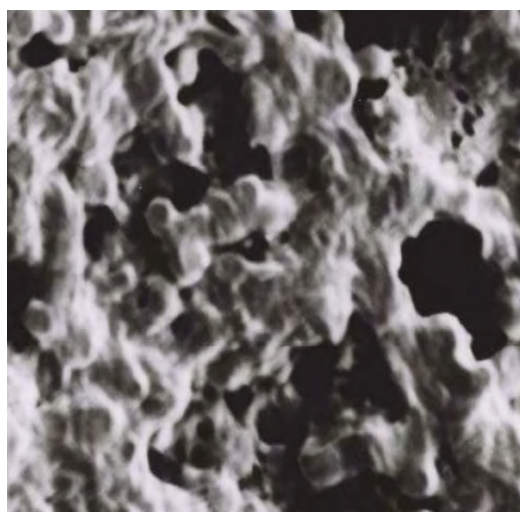


e) PHBPET-R 8/1 sol 1a

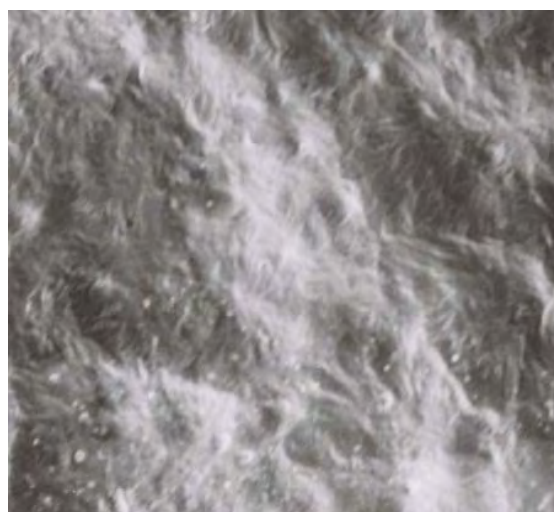


f) PHBPET-R 8/1 sol 1b





g) PHBPET-R 1/1 sol 1a



h) PHBPET-R 1/1 sol 1b



i) PHBPET-R 1/8 sol 1a



j) PHBPET-R 1/8 sol 1b

Figura 11. Micrografias de filmes de PHB (a e b), PET-R (b e c) e PHBPET-R 8/1 (e e f) 1/1 (g e h) e 1/8 (i e j).

As micrografias obtidas por MEV confirmam o que foi observado em fotografias, obtidas por MO indicando que os filmes obtidos a partir de solução com evaporação dos solventes em temperatura ambiente (solução 1a) são mais porosos e essa porosidade aumenta à medida que aumenta a relação de PET-R sobre PHB, quando comparados aos obtidos da solução 1b.

Os filmes da solução 1b são mais estáveis que os da solução 1a, não modificando visualmente o aspecto em termos de coloração e flexibilidade ao longo do tempo ^[66].

6.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Amostras de filmes de PET-R, PHB e blendas PHBPET-R obtidas em solução (solução 1a, 1b e solução 2) foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho de 4000 a 400 cm^{-1} [67,68,69,70].

A Figura 12 (a-b) apresenta espectros no infravermelho de filmes de PHB, solução 1a e 1b, com as bandas características atribuídos na literatura [71,72,73,74] como as deformações axiais da carbonila (C=O) em 1731 cm^{-1} , de OH em 3444 cm^{-1} e C-C em 980 cm^{-1} , além da banda de deformação angular simétrica e assimétrica no plano, dos grupos CH_3 em 1375 e 1445 cm^{-1} e banda típica da conformação helicoidal das cadeias a 1126 cm^{-1} . As bandas de 1135 e 1165 cm^{-1} são atribuídas respectivamente aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos C-O-C e as bandas 2933 e 2982 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial simétrica e assimétrica, respectivamente da ligação C-H.

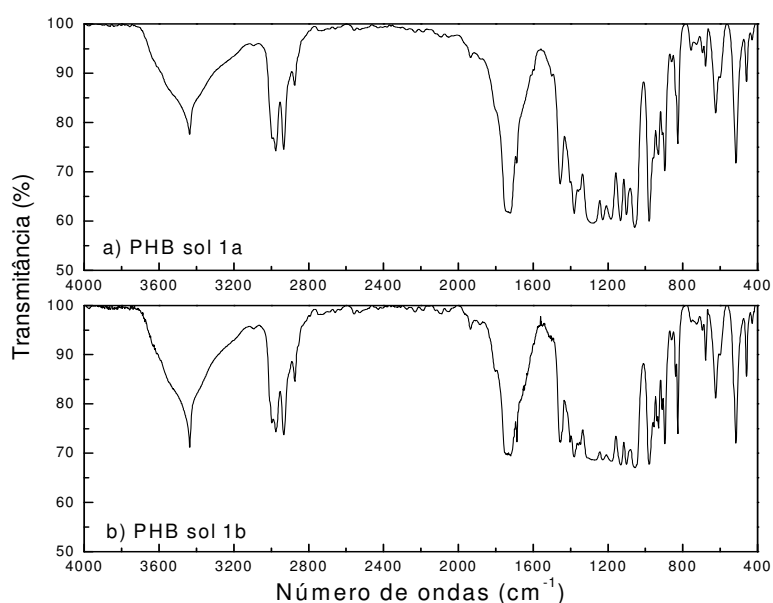


Figura 12. Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de PHB (a) solução 1a e (b) solução 1b.

Os espectros no infravermelho para os filmes de PHB apresentam as mesmas bandas, tanto para filmes obtidos em solução com evaporação dos solventes em temperatura ambiente como o obtido por aquecimento.

O espectro de absorção na região do infravermelho para filmes PET-R em solução 1a e 1b, Figura 13 (a-b), também apresenta as bandas em concordância com a literatura ^[75], tais como as de 1722 cm^{-1} relativo ao estiramento da carbonila dos ésteres (C=O), entre 1024 e 1259 cm^{-1} relativas ao estiramento da ligação éster (C-O), em 731 cm^{-1} , substituição “p” do anel aromático, conjugado com a carbonila e em 2973 e 2908 cm^{-1} , estiramento da ligação C-H. Em 3436 cm^{-1} observa-se uma banda não reportada na literatura, o qual deve ser do grupamento OH proveniente do fenol.

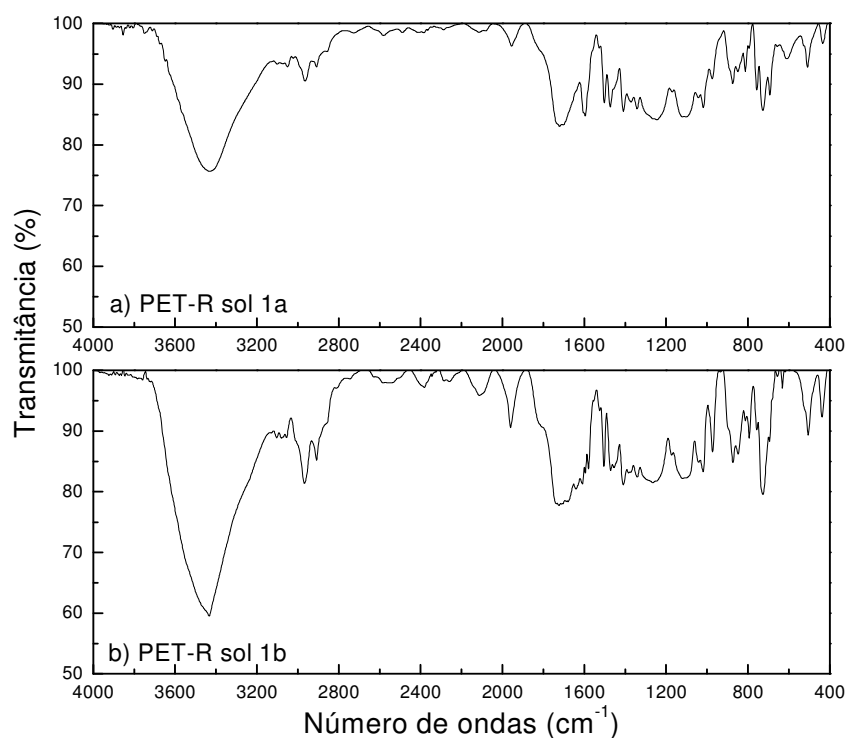


Figura 13. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PET-R (a) solução 1a e (b) solução 1b.

Tal como acontece com o PHB, o PET-R também apresenta as mesmas bandas para filmes obtidos da solução 1a e 1b, embora o espectro no infravermelho para o filme 1b seja mais intenso e melhor definido.

A Tabela 3 apresenta as principais bandas de absorção no infravermelho do PHB e do PET-R e os respectivos grupos químicos contidos nesses polímeros.

Tabela 3. Principais bandas e grupos químicos relacionados com PHB e PET.

PHB		PET-R	
Nº de ondas (cm ⁻¹)	Grupo	Nº de ondas (cm ⁻¹)	Grupo
3444	OH	3438	OH
2982	CH	2966	CH ₂
2933	CH	2908	CH ₂
1731	C=O	1722	C=O
1455	CH ₃	1465	CH ₃
1390	CH ₃	1341	CH ₃
1180	C-O-C	729	C-O
1126	C-O-C	-	-
983	CH	-	-

A Figura 14 (a-b) apresenta espectros no infravermelho para amostras de PHBPET-R 8/1 solução 1a e 1b. As mesmas bandas características do PHB e PET-R individuais aparecem nas blendas obtidas pela solução 1a e 1b, embora o espectro no infravermelho para amostra 1b apresente a banda em 3437 cm⁻¹ mais aguda, ocasionada pela perda parcial do fenol. O espectro para a amostra 1b, provavelmente apresenta apenas a frequência relativa ao grupo OH do polímero. Observa-se também o desaparecimento de uma banda a 1639 cm⁻¹ na amostra 1b.

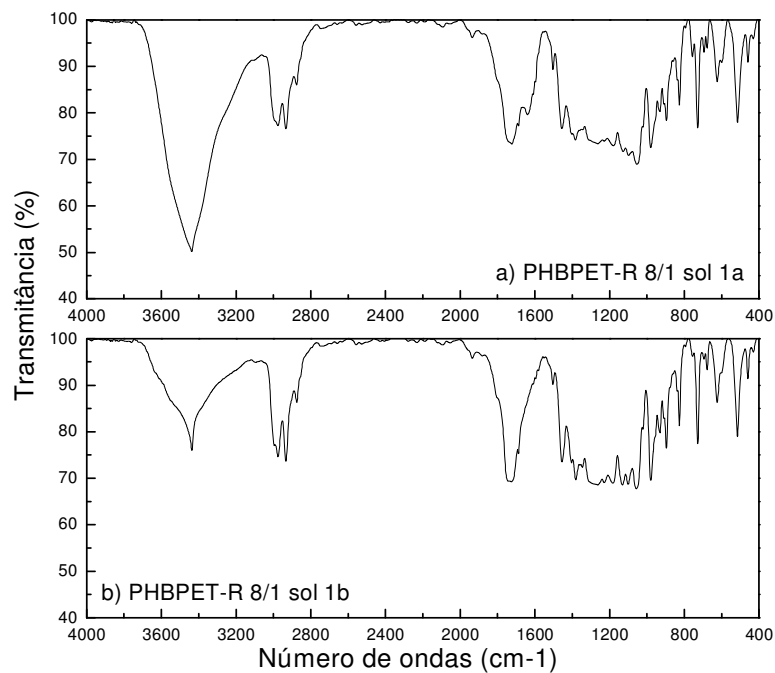


Figura 14. Espectros vibracionais de absorção na região no infravermelho de filmes de PHBPET-R 8/1 (a) solução 1a e (b) solução 1b

Os espectros no IV para as amostras PHBPET-R 1/1 solução 1a e 1b, Figura 15 (a-b), apresentam bandas similares entre si e também similares com o PHB e PET-R individual. Nessas amostras a massa de PHB e PET-R também está na mesma proporção (1/1).

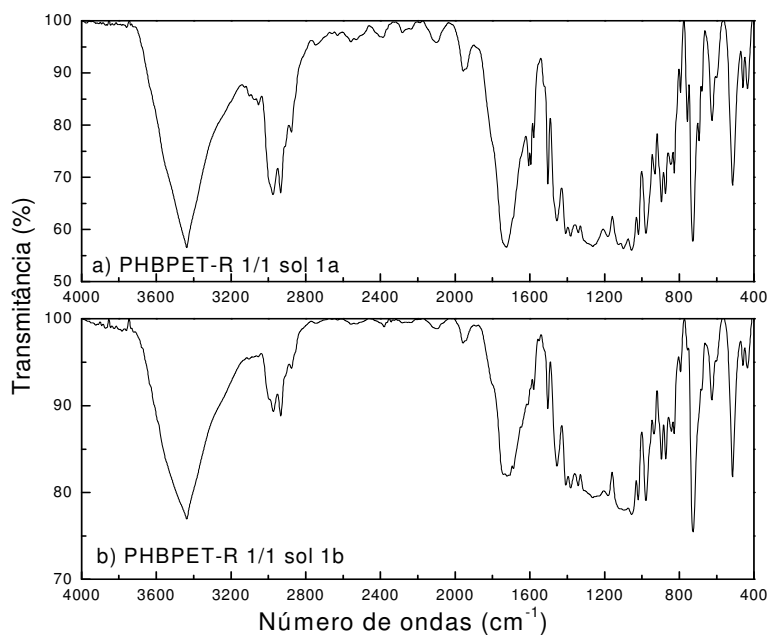


Figura 15 Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PHBPET-R 1/1 (a) solução 1a e (b) solução 1b.

A Figura 16 (a-b) apresenta espectros no infravermelho para amostras PHBPET-R 1/8 solução 1a e 1b. Essas amostras como as anteriores analisadas, apresentam bandas similares entre si e entre PHB e PET-R. Relacionando a amostra 1a com 1b observa-se em 1b banda mais aguda em 3433 cm^{-1} e ocorre aparecimento de duas bandas em 1566 e 1606 cm^{-1} .

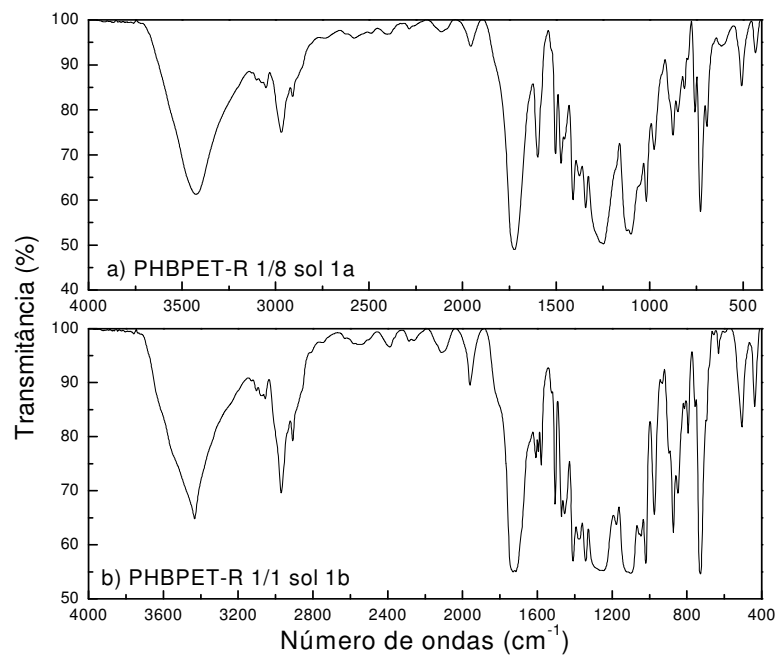


Figura 16. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PHBPET-R 1/8 (a) solução 1a e (b) solução 1b.

A Figura 17 (a-c) apresenta espectros no infravermelho de blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, solução 2. As bandas características observadas nos espectros do PHB e PET-R individuais também são observadas nestas amostras.

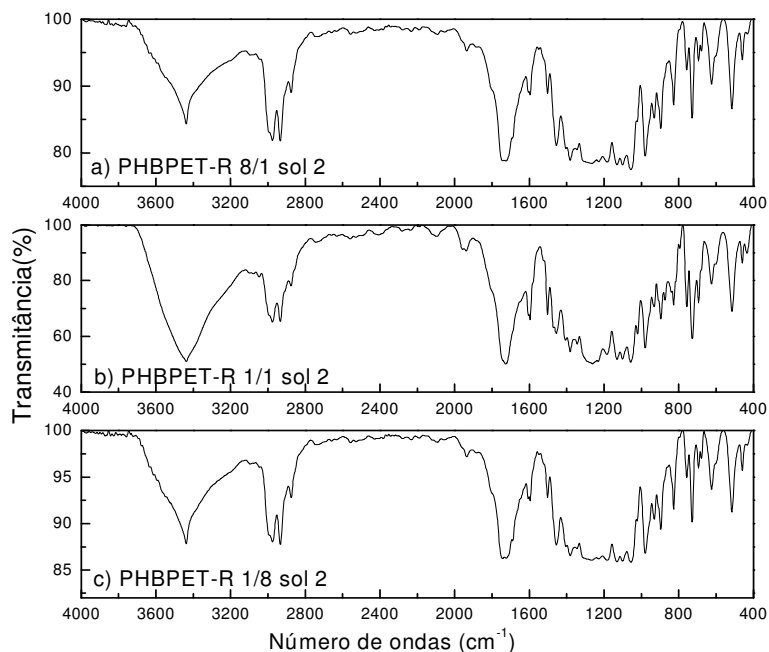


Figura 17. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de filmes de PHBPET-R (a) 8/1, (b) 1/1 e (c) 1/8, solução 2 respectivamente.

As bandas dos espectros de absorção no infravermelho apresentadas para amostras de PHB e PET-R individuais, Figura 12 (a-b) e 13 (a-b) estão em concordância com os reportados na literatura ^[59,63]. Os solventes não apresentaram influencia no perfil dos espectros dessas amostras, exceto no PET-R em que apareceu uma banda a 3436 cm^{-1} não relacionada na literatura.

Pelos resultados obtidos através de espectros no infravermelho, todas as amostras de PHBPET-R analisadas, apresentam as bandas características contidas nos espectros de PHB e PET-R individuais. Isto é um indicativo que esses polímeros apresentam baixa interação, pois os grupamentos químicos contidos nos polímeros individuais são encontrados nas blends tanto na solução 1a, 1b e solução 2. A única exceção é o aparecimento de uma banda entre $3433\text{-}3444\text{ cm}^{-1}$, que apresenta mais

aguda após aquecimento, e pode estar relacionada com o grupo químico OH do fenol, o qual deve estar promovendo ligações fracas com o PET.

6.6. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos usando fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, ângulo 2θ com varredura de 4° a 80° , tendo um comprimento de $1,54\text{Å}$. O perfil de difração de raios X é apresentado para as amostras de PHB, PET-R e PHBPET-R.

O perfil de difração de raios X para PHB apresentado na literatura corresponde a planos de difração em 2θ igual a $13,5^\circ$, $17,0^\circ$, $22,0^\circ$ e $25,5^\circ$ ^[64] e para o PET $17,2^\circ$, $18,6^\circ$, $23,7^\circ$, 33° , e $43,5^\circ$ ^[29, 30, 41, 71, 76,77].

Com a utilização desta técnica foram feitas algumas considerações para as amostras de filmes obtidos em solução de PET-R (1a e 1b), PHB (1a e 1b), PHBPET-R 8/1 (1a e 1b), PHBPET-R 1/1 (1a e 1b), PHBPET-R 1/8 (1a e 1b), PET-R (solução 2) PHB (solução 2) e PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 (solução 2).

A análise por difração de raios X de PET-R, (Figura 18) foi realizada em filmes obtidos em solução (1a e 1b). Observa-se para as duas amostras o perfil de difração de raios X com 2θ em $14,1^\circ$ e 17° que se referem a informação de estrutura com ordenação cristalina e um plano de difração largo com 2θ variando entre 20° e 25° resultante da sobreposição destas reflexões ^[64].

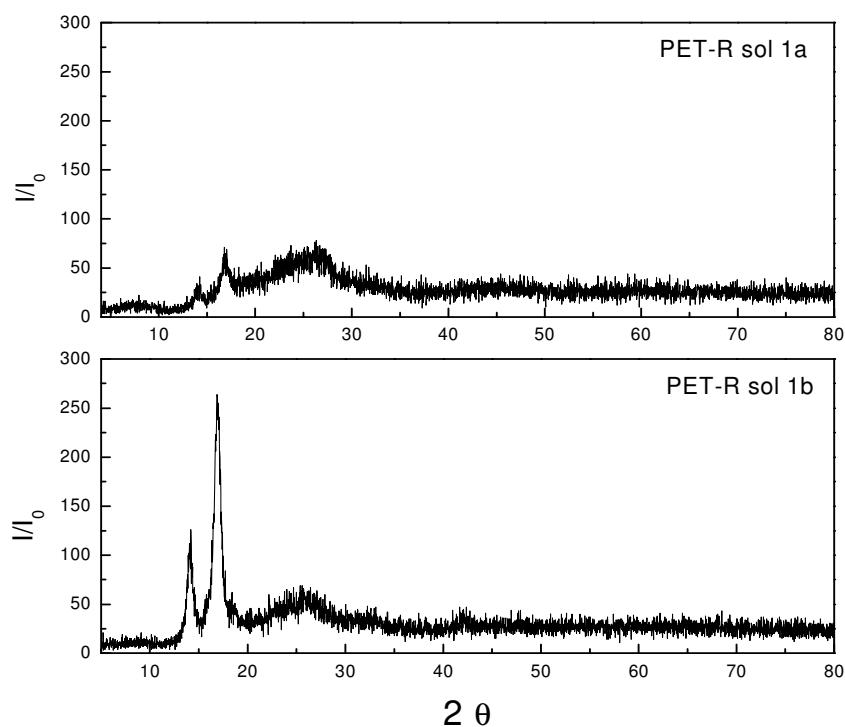


Figura 18. Difratogramas de raios X dos filmes de PET-R obtidos em solução (1a e 1b).

Os planos de difração referentes à amostra PET-R obtida pela solução 1b apresenta sinais mais intensos e agudos que a amostra PET-R 1a, indicando uma maior cristalinidade desta última.

O perfil de difração de raios X para o PHB é mostrado na Figura 19. Pode se observar que o filme de PHB da solução 1a apresenta um pico bem definido em 2θ igual a $13,5^\circ$. O PHB solução 1b apresenta em 2θ sinal bem definidos a $13,5^\circ$ e 17° e em $21,7^\circ$, $25,7^\circ$ e 31° esses planos são mais largos com menor definição. Amostra de filme de PHB obtida pela solução 1b apresenta maior cristalinidade que 1a.

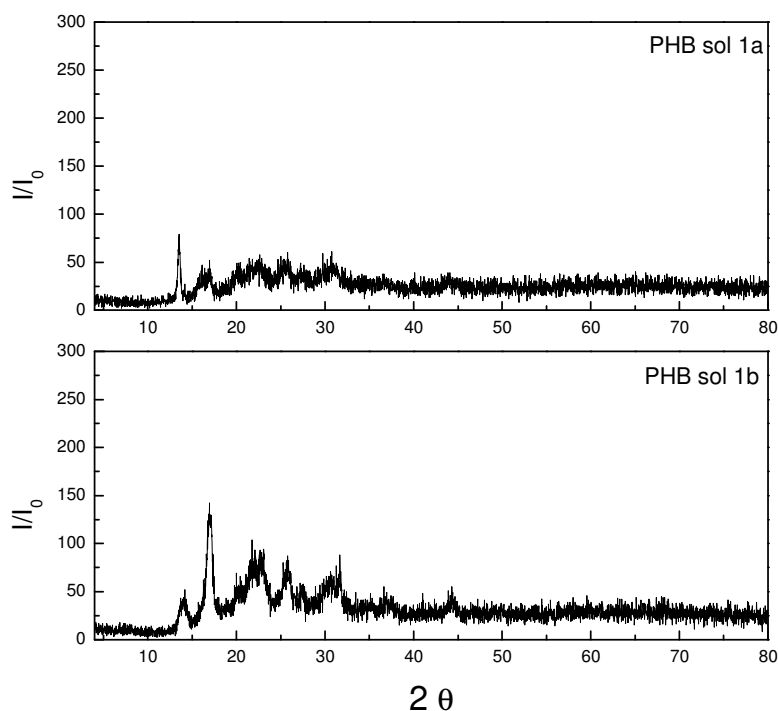


Figura 19. Difratogramas de raios X dos filmes de PHB obtidos em solução (1a e 1b).

A análise dos filmes das blendas PHBPET-R obtidas em solução (1a e 1b) são apresentadas nas Figuras 20-22. Para as amostras PHBPET-R 8/1, Figura 20, em que a massa de PHB é 8 vezes maior do que PET-R, os picos em 2θ são similares ao do PHB 1b (Figura 19). A cristalinidade em ambas as amostras são similares. Para as amostras de PHBPET-R 1/1 (1a e 1b), Figura 21, em que a massa de PHB e PET são equivalentes, os dois primeiros planos de difração 14° e 17° são característicos ao do PET-R (Figura 18) e a partir dos picos $22,5^\circ$ e $25,5^\circ$ são característicos ao de PHB, pois esses planos são inexistentes no PET-R individual (Figura 19). Nas amostras de filme de PHBPET-R 1/8 (1a e 1b), Figura 22, em que a massa de PET-R é 8 vezes maior que o de PHB, ambas as amostras apresentam característica de PET-R individual com planos em 2θ igual a $13,5^\circ$ e 17° e um halo entre 20° e 26° .

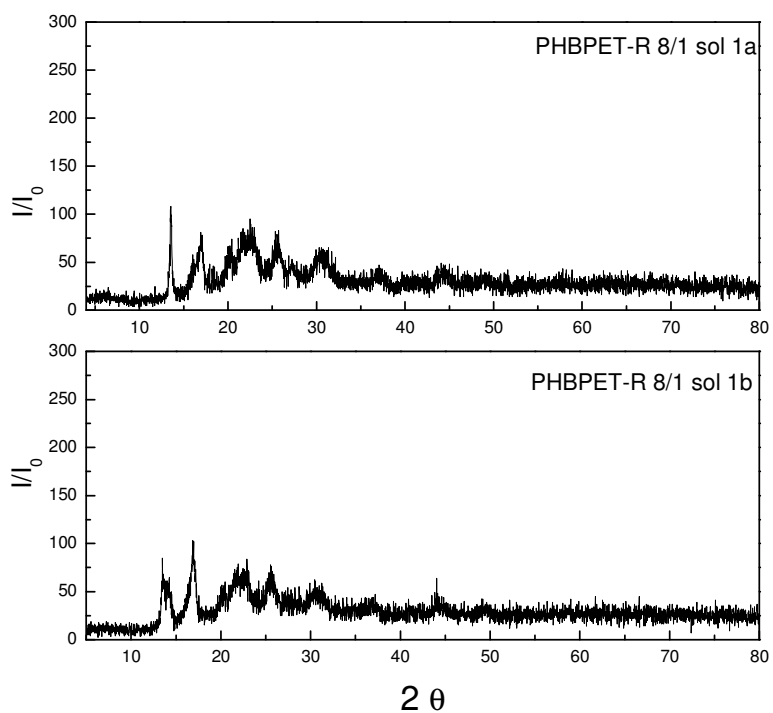


Figura 20. Difratogramas de raios X dos filmes de PHBPET-R 8/1 obtidos em solução (1a e 1b).

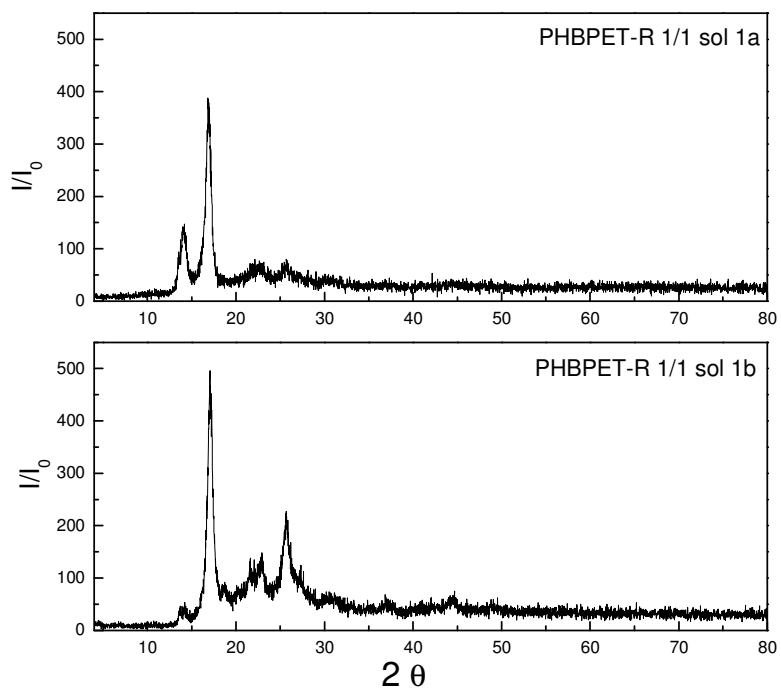


Figura 21. Difratogramas de raios X dos filmes de PHBPET-R 1/1 obtidos em solução (1a e 1b).

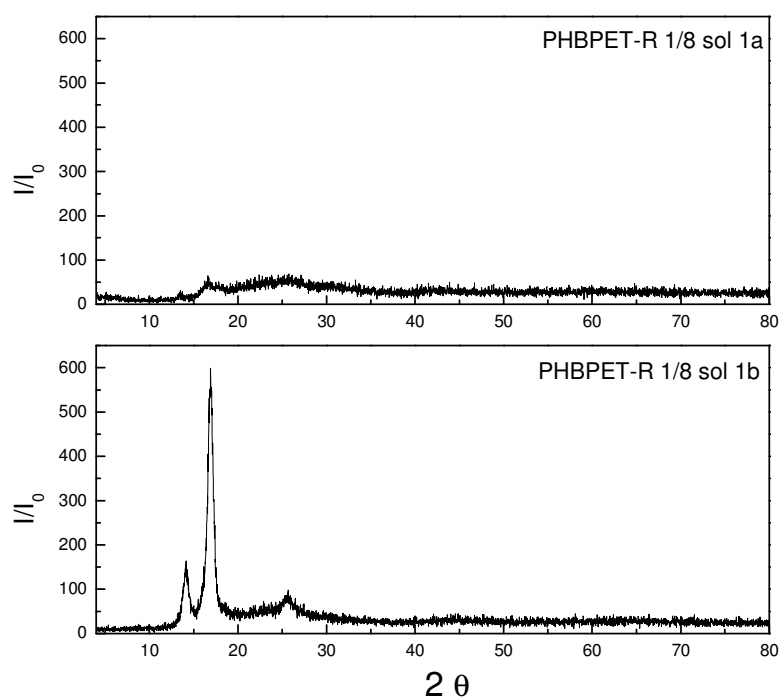


Figura 22. Difratoformas de raios X dos filmes de PHBPET-R 1/8 obtidos em solução (1a e 1b).

Dos filmes de PHBPET-R obtidos em solução, as amostras 1a apresentam menor cristalinidade que as amostras 1b.

Na Figura 23 são apresentados difratogramas de filmes de PET-R e PHB obtidos a partir da solução 2. O perfil de difração de raios X para o PET-R, apresenta a ocorrência de uma única banda larga sem picos bem definidos, características de polímeros não cristalinos. Para o PHB observam-se planos de difração em 2θ igual a $22,5^\circ$, $25,5^\circ$ e $30,7^\circ$ respectivamente, porém largos e poucos definidos indicando também material pouco cristalino.

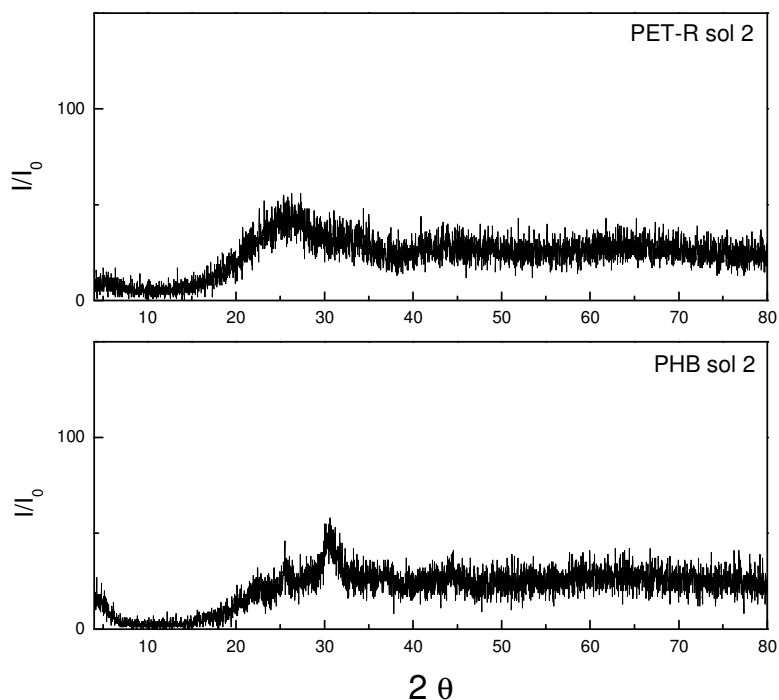


Figura 23. Difratogramas de raios X dos filmes de PHB e PET-R obtidos em solução (solução 2).

A Figura 24 apresenta difratogramas de filmes de PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) obtidos a partir da solução 2. A amostra PHBPET-R 8/1 apresenta difratograma de raios X com planos de difração em 2θ igual a $13,6^\circ$, $17,2^\circ$, $22,4^\circ$, $30,7^\circ$, 37° e $44,6^\circ$, respectivamente. Esses picos são largos e de pouca intensidade caracterizando material pouco cristalino. Para as amostras PHBPET-R1/1 e 1/8 são observados apenas um halo de $20^\circ - 35^\circ$ para o primeiro e de $15^\circ - 35^\circ$ para o segundo.

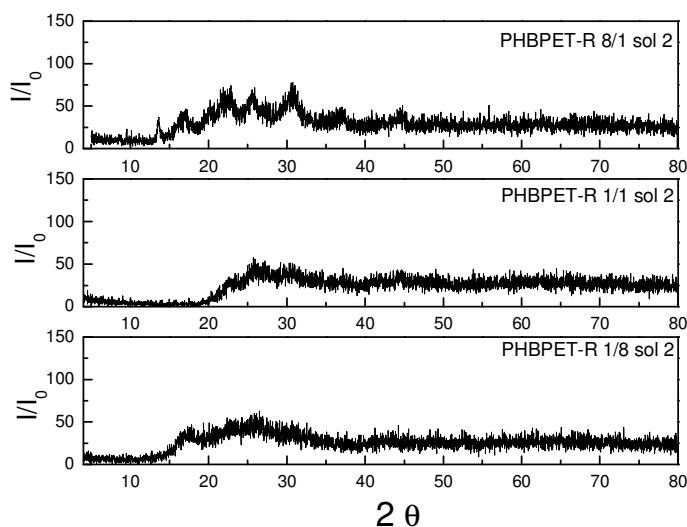


Figura 24. Difratoograma de raios X dos filmes de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução (solução 2).

Para as amostras de filmes de PHB, PET-R e PHBPET-R obtidas em solução utilizando a rota 1, observa-se que as amostras que sofreram evaporação forçada (solução 1b) apresentam maior cristalinidade do que as que sofreram evaporação dos solventes em temperatura ambiente (solução 1a). Todas as amostras de filmes de PHB, PET-R e PHBPET-R obtidos em solução a partir da rota 2 apresentam pouca cristalinidade.

O aumento da intensidade dos picos indica o aumento de cristalinidade do material em função do aumento da temperatura e o desaparecimento de alguns picos pode sugerir pequenas mudanças tanto química como física na estrutura das cadeias.

6.7. Termogravimetria (TG/DTG)

Foram analisadas amostras de PHB individual na forma de pó, PET-R individual (garrafa), PHBPET-R mistura mecânica no estado fundido, filmes de PHB, PET-R e PHBPET-R em solução rota 1 (1a e 1b) e rota 2, respectivamente.

6.7.1. Análise de PHB e PET-R individual.

Os componentes das amostras foram caracterizados utilizando curvas TG/DTG, obtidas em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de 30 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com massa de amostras de aproximadamente 8mg.

A Figura 25 apresenta curvas TG/DTG de amostra de PHB individualmente na forma de pó, na qual se observa que esta se decompõe em uma única etapa, num intervalo de temperatura de $262 - 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, não deixando resíduo [23].

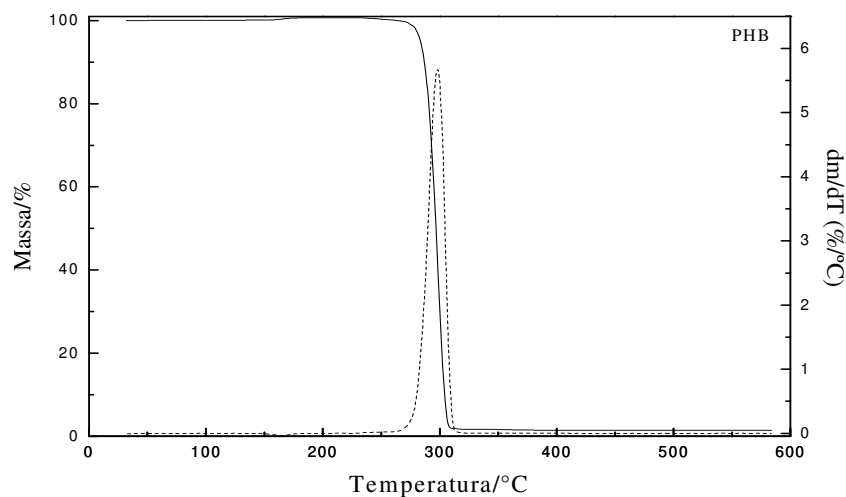


Figura 25. Curvas TG/DTG de PHB em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A Figura 26 apresenta curvas TG/DTG de amostra de PET-R individual (garrafa PET), que também se decompõe em uma única etapa, mas em temperatura mais

elevada que o PHB, num intervalo de 374 – 513°C, deixando um resíduo de 11,5 % devido aos componentes orgânicos estáveis a essa temperatura [78].

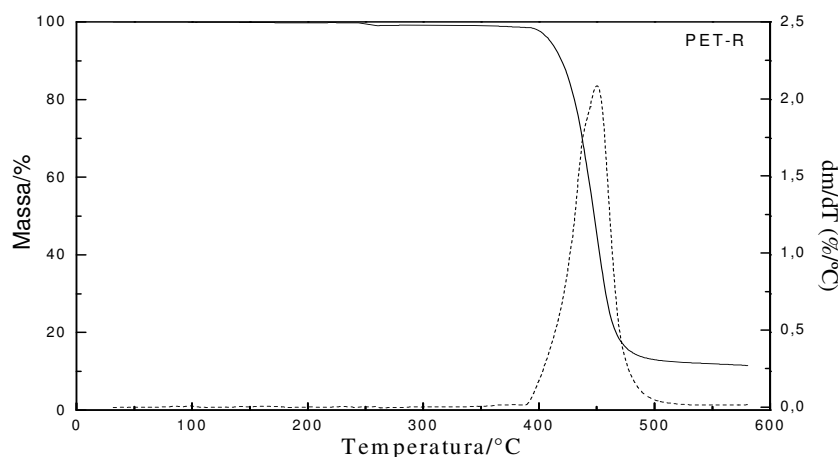


Figura 26. Curvas TG/DTG de PET-R em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 27 apresenta curvas TG/DTG do PET-R em ar sintético. Sobre essa atmosfera ele se decompõe em duas etapas não deixando resíduo. O intervalo de temperatura de decomposição térmica de cada etapa e suas respectivas perdas de massa está relacionado na Tabela 4.

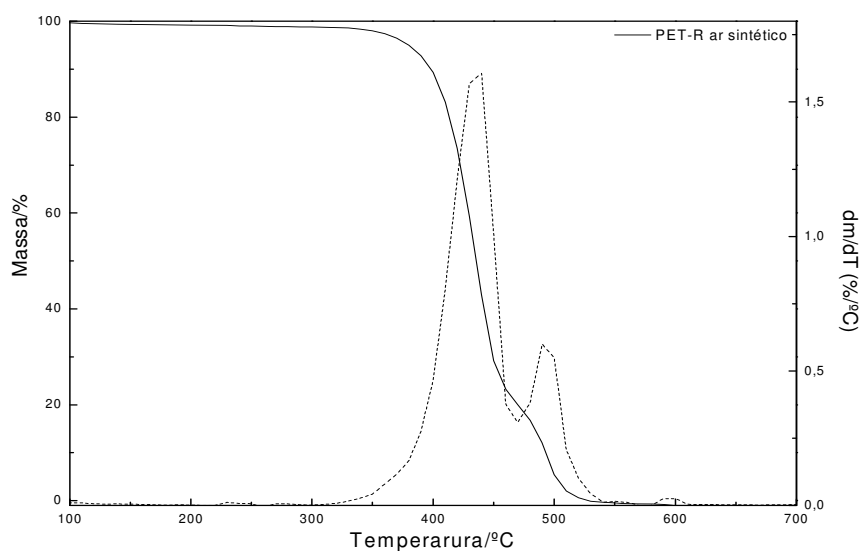


Figura 27. Curvas TG/DTG de PET-R em atmosfera de ar sintético ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Tabela 4 podemos observar os intervalos de temperatura das etapas de decomposição do PHB e do PET-R (atmosfera de nitrogênio e ar sintético) e suas respectivas perdas de massa em cada intervalo.

Tabela 4. Intervalo de temperatura e perda de massa observados nas curvas TG/DTG em atmosfera de nitrogênio e ar sintético ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ para amostras de PHB e PET-R.

Amostra	etapa	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$
PHB (nitrogênio)	1 ^a	262 – 320	100
PET-R (nitrogênio)	1 ^a	374 – 513	88,46
PET-R (ar sintético)	1 ^a	300 – 470	82,9
	2 ^a	470 – 548	17,1

O PET-R apresenta decomposição térmica completa em atmosfera de ar sintético com início em temperatura menor e se completa em temperatura maior que o PET-R em atmosfera de nitrogênio.

6.7.2. PHB individual e PHB em solução

As curvas TG/DTG foram obtidas para PHB em forma de pó e de PHB em forma de filmes através de solução utilizando a rota 1 (a e b) e rota 2. As curvas foram obtidas utilizando atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Na Figura 28 são apresentadas as curvas TG obtidas de PHB em pó, PHB solução 1a, solução 1b e PHB solução 2, respectivamente. A amostra de PHB em forma de pó se decompõe em uma única etapa, não deixando resíduo. As amostras obtidas através de solução se decompõem também em uma única etapa, mas apresentam pequena perda de massa em torno de 1,5% no intervalo de 30 a 250°C . Pode se observar que as amostras de PHB obtidas em solução iniciam a decomposição deslocada para valores de temperatura mais baixos. As amostras de filmes de PHB obtidos em solução utilizando a rota 1 (a e b) apresentam resíduo de aproximadamente 5%, enquanto que a amostra obtida pela rota 2 não deixa resíduo.

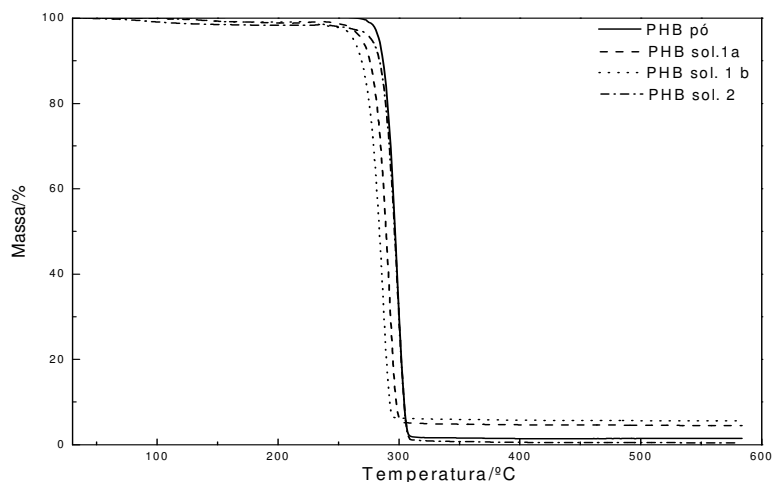


Figura 28. Curvas TG de PHB a) pó, b) solução 1a, c) solução 1b e d) solução 2. Atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 29 apresenta curvas DTG obtidas de PHB na forma de pó, PHB solução 1a, PHB solução 1b e PHB solução 2. Pelas curvas DTG verifica-se melhor a única etapa de decomposição para todas as amostras embora haja pequena variação tanto na intensidade de picos como na temperatura. A Tabela 5 apresenta o intervalo de temperatura de decomposição e perda de massa para cada amostra.

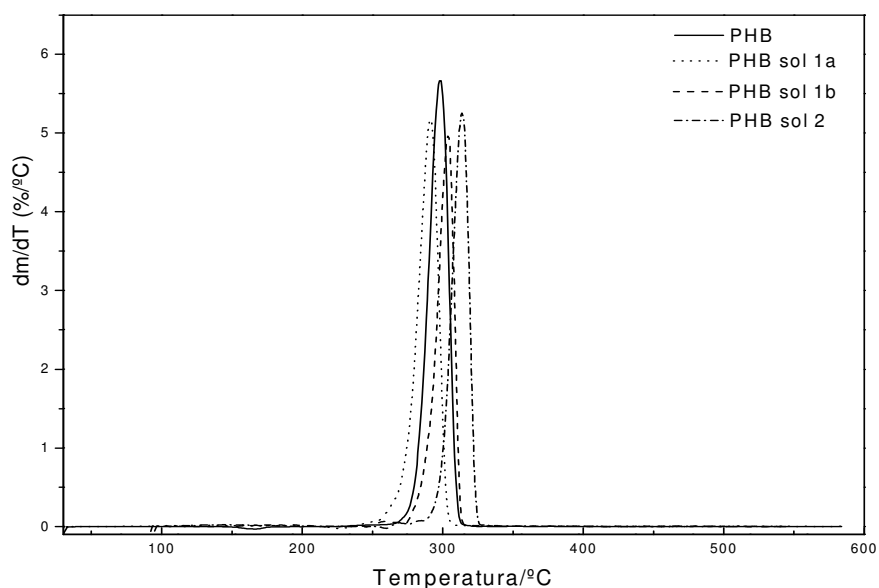


Figura 29. Curvas DTG de PHB na forma de pó, PHB solução 1a, PHB solução 1b, e PHB solução 2, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabela 5. Intervalo de temperatura para decomposição e correspondente perda de massa de PHB individual, PHB solução 1a, PHB solução 1b e PHB solução 2.

Amostra	$\Delta T/^\circ\text{C}$	Δm (%)
PHB	235 – 302	98,3
PHB solução 1a	219 – 293	93,6
PHB solução 1b	246 – 300	91,5
PHB solução 2	256 – 316	97,5

6.7.3. PET-R individual e em solução

As curvas TG/DTG foram obtidas a partir de amostras de PET-R individual (garrafa), PET-R solução 1a, PET-R solução 1b e PET-R solução 2.

A Figura 30 apresenta curva TG de PET-R individual onde se observa uma única etapa de decomposição no intervalo de temperatura de 342,2 – 513,3°C, deixando resíduo de 11,6%. A curva TG para PET-R solução 1a apresenta duas etapas de decomposição, a primeira ocorre no intervalo de temperatura 44,7 – 182,7°C com perda de massa equivalente a 21,6% e a segunda decomposição ocorre no intervalo de 376,0 – 502,0°C com perda de massa igual a 62,8%. A curva TG da amostra de PET-R solução 1b se decompõe em duas etapas sendo que a primeira ocorre no intervalo de 51,4 – 215,6°C com 3,5% de perda de massa e a segunda decomposição acontece no intervalo de temperatura de 376,1 – 533,5°C com perda de massa igual a 82,3%. A curva TG da amostra PET-R solução 2, apresenta duas etapas de decomposição. Essa curva se localiza numa região intermediária entre as curvas das amostras 1a e 1b. Esse resultado indica que essa amostra possui componentes poliméricos/solventes numa proporção menor que a amostra 1b e maior que 1a.

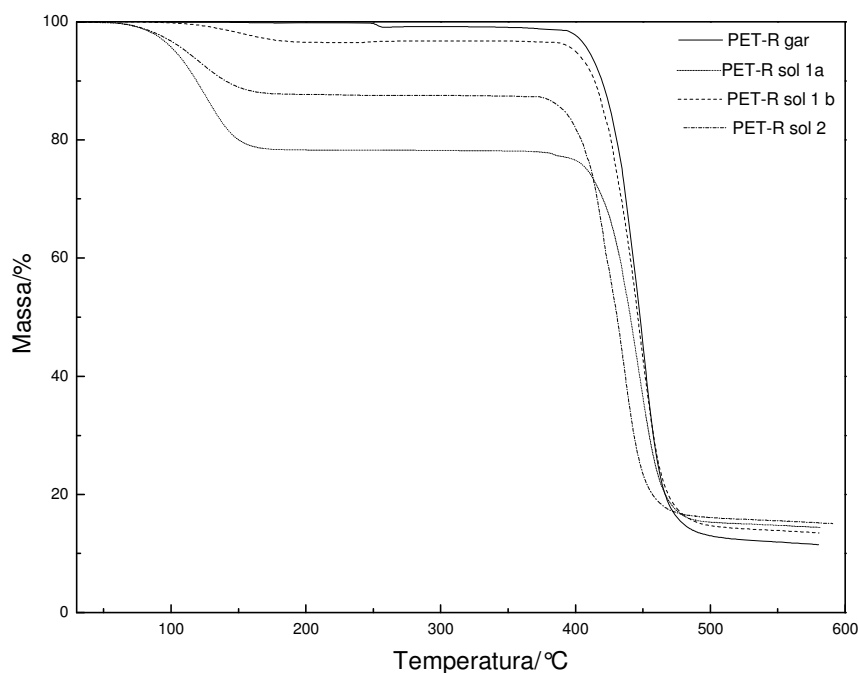


Figura 30. Curvas TG de PET-R (PET garrafa), PET-R solução 1a, PET-R solução 1b e PET-R solução 2 em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 31 apresenta as curvas DTG das amostras de PET-R individual e PET-R solução 1a, PET-R solução 1b e PET-R solução 2.

Como nas curvas TG da Figura 28, as curvas DTG apresentam o comportamento de cada amostra tais como intervalo de decomposição e variação de intensidade de pico. O PET-R individual apresenta apenas o pico de decomposição térmica sendo o mais intenso, já as amostras obtidas em solução apresentam duas etapas de decomposição. Para a primeira etapa de decomposição ocorre aumento na intensidade de picos da amostra da solução 1b, para solução 1a e solução 2. Para a segunda etapa de decomposição térmica, o intervalo de temperatura é constante para todas as amostras variando a intensidade de pico, que diminui do PET-R para solução 1b, solução 1a e solução 2.

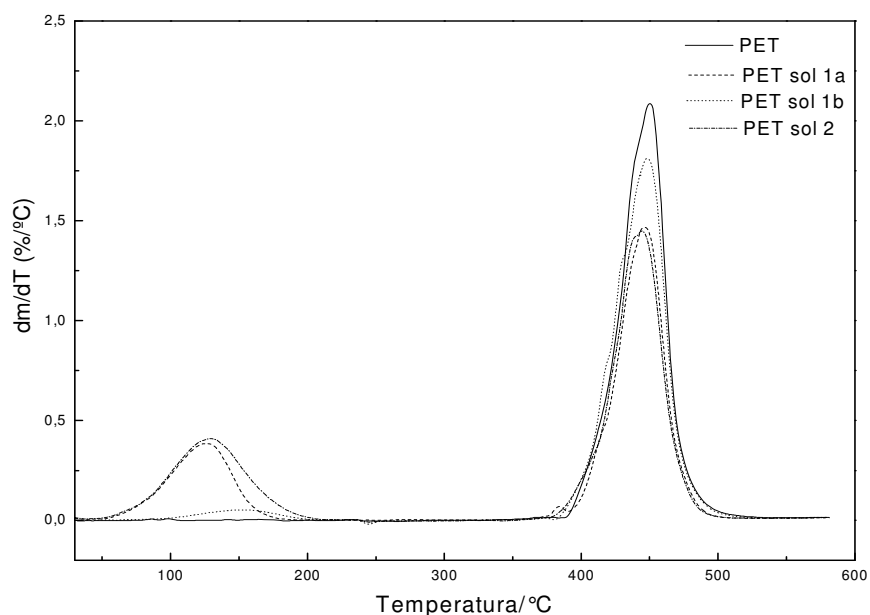


Figura 31. Curvas DTG do PET-R individual, PET-R solução 1a, solução 1b e solução 2, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 6 apresenta perda de massa e intervalo de temperatura para cada etapa de decomposição térmica para as amostras PET-R individual (garrafa), PET-R solução 1a, solução 1b e solução 2.

Tabela 6. Intervalo de temperatura para decomposição e perda de massa de PET-R individual (PET garrafa), PET-R solução 1a, solução 1b e solução 2.

Amostra	$\Delta T_1/^\circ\text{C}$	$\Delta m_1(\%)$	$\Delta T_2/^\circ\text{C}$	$\Delta m_2(\%)$
PET-R	-	-	374 – 513	88,4
PET-R solução 1a	44 - 182	21,6	376- 502	62,8
PET-R solução 1b	51 - 215	3,5	376 - 533	82,4
PET-R solução 2	40- 206	27,8	373 - 500	63,7

6.7.4. PHBPET-R em solução 1b

Curvas TG/DTG/DTA de filmes de amostras de PHBPET-R obtidas em solução utilizando a rota 1b, são apresentadas com o intuito de observar todos os eventos térmicos sofridos pelas amostras durante a decomposição térmica. As curvas

relacionadas são amostras de PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16, respectivamente.

Nas curvas TG apresentadas na Figura 32, observa-se que ocorrem três etapas de decomposição térmicas em todas as amostras. Para a primeira etapa, as amostras sofrem perdas de massa de forma crescente à medida que diminui a proporção em massa de PHB e aumenta gradativamente a de PET-R. A segunda etapa de decomposição térmica refere-se à decomposição do PHB e observa-se uma diminuição de perda de massa na medida em que as proporções em massa de PHB diminuem. Já para a terceira etapa, a qual se refere decomposição térmica do PET-R ocorre um aumento da perda de massa em função do aumento das proporções de massa desse componente.

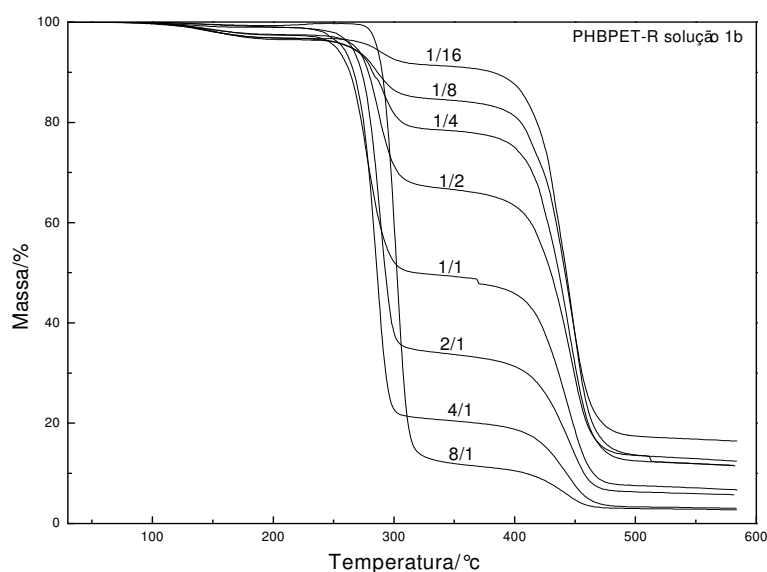


Figura 32. Curvas TG de PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16, solução 1b, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 33 apresenta curvas DTG das amostras PHBPET-R obtida em solução nas proporções em massa de 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16. Essas curvas

mostram decomposição térmica em três etapas, variando a intensidade de picos em função da massa de PHB ou de PET-R. Na primeira etapa, a intensidade de pico aumenta com o aumento da massa de PET-R e o intervalo de temperatura se mantém constante para todas as amostras. Na segunda etapa de decomposição térmica, a intensidades dos picos diminui com a diminuição das proporções de massa de PHB embora ocorra variação no intervalo de temperatura. Essa variação ocorre com deslocamento para temperaturas mais baixas para amostras onde ocorreu diminuição das proporções de massa de PHB. Já na terceira etapa de decomposição ocorre aumento da intensidade dos picos com aumento nas proporções de massa de PET-R. Para essa etapa, relativa à decomposição térmica do PET-R, o intervalo de temperatura se mantém.

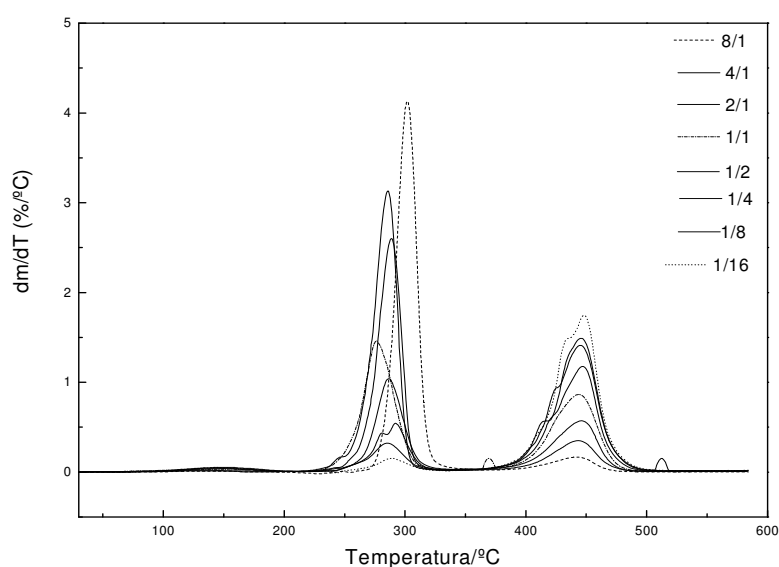


Figura 33. Curvas DTG de PHBPET-R (solução 1b: 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16) em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 34 apresenta curvas DTA de amostras de PHBPET-R nas proporções 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16. Nas curvas de DTA das amostras PHBPET-R 8/1

e 4/1 observam-se a fusão e decomposição do PHB nas temperaturas 175 e 250°C respectivamente, não sendo visível nenhum evento térmico relativo ao PET-R. A partir das amostras de PHBPET-R em que a proporção de PHB/PET-R é igual a 2/1 ou menor, inicia o aparecimento dos eventos térmicos relativos ao PET-R com fusão e decomposição térmicas nas temperaturas 75 e $\approx 250^\circ\text{C}$, respectivamente. A curva DTA relativa a amostra PHBPET-R 1/16 apresenta apenas os eventos térmicos relativos ao PET-R, sendo ausente os eventos térmicos relativos ao PHB.

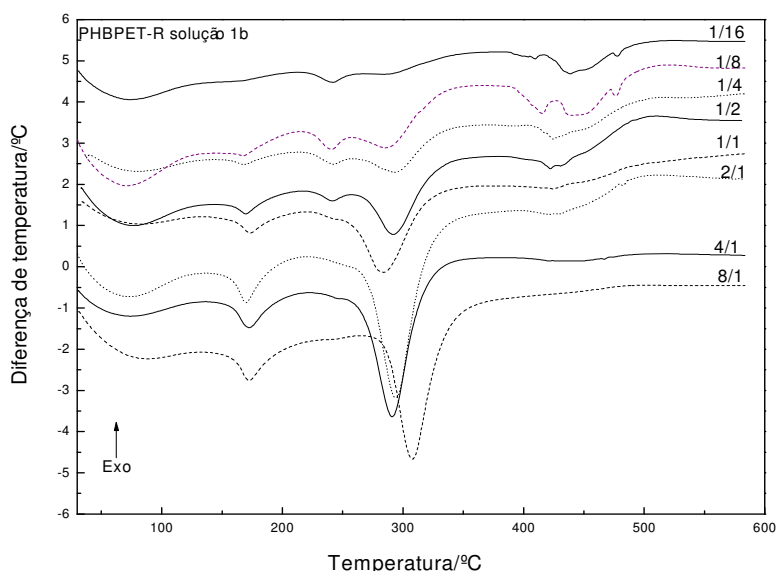


Figura 34. Curvas DTA de PHBPET-R (solução 1b: 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16) em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas DTA do PHBPET-R 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 e 1/16 apresentam picos de fusão do PET-R, em temperatura de aproximadamente 242°C pouco visível nas outras amostras.

6.7.5. PHBPET-R em mistura mecânica fundida, solução 1a, solução 1b e solução 2.

Amostras de PHBPET-R obtidos na forma de mistura mecânica fundida e em solução, utilizando a rota 1a, 1b e rota 2 são analisadas através de curvas TG/DTG, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 35 apresenta curvas TG de amostras de PHBPET-R obtidas na forma de mistura mecânica no estado fundido nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8. Essas curvas apresentam inicialmente a decomposição térmica referente ao PHB em uma única etapa seguido da decomposição do PET-R também numa única etapa, guardando aproximadamente as devidas proporções de massa de cada componente na mistura. Com o aumento da proporção em massa do PET-R na mistura, ocorre aumento de resíduo que indica ser do PET-R.

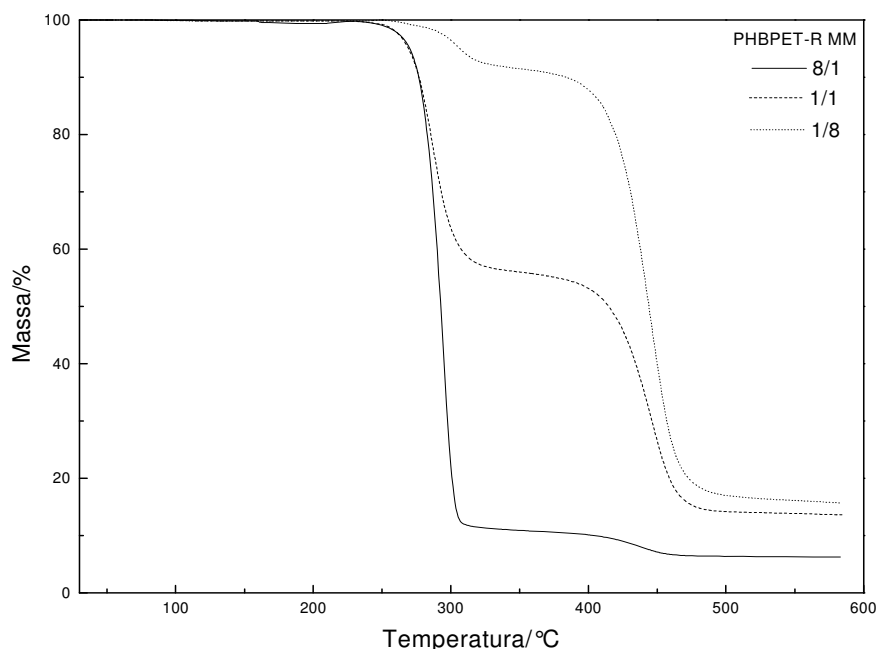


Figura 35. Curva TG de PHBPET-R, mistura mecânica nas proporções em massa de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Através das curvas DTG, Figura 36 observa-se que à medida que diminui a massa de PHB e aumenta a massa de PET-R na mistura PHBPET-R, diminui a intensidade do pico relativo ao PHB e aumenta o relativo ao PET-R. O pico relativo ao PHB sofre deslocamento com a variação de sua massa enquanto que o relativo ao PET-R mantém no mesmo intervalo de temperatura, apresentada na Tabela 7.

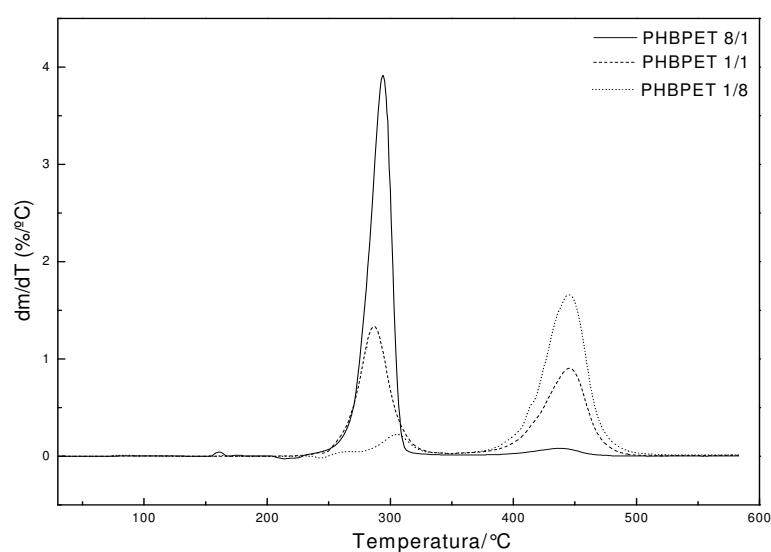


Figura 36. Curvas DTG de PHBPET-R obtidas como mistura mecânica fundida nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A Tabela 7 apresenta os intervalos de temperatura de decomposição do PHB e do PET-R na mistura e suas respectivas perdas de massa.

Tabela 7. Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmica das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos como mistura mecânica no estado fundido.

Amostra	$\Delta T_1/^\circ\text{C}$ (PHB)	Δm_1 (%)	$\Delta T_2/^\circ\text{C}$ (PET-R)	Δm_2 (%)
8/1	225 – 318	88,3	394 – 475	4,0
1/1	235 – 328	43,6	382 – 495	41,4
1/8	245 – 336	7,9	371 – 502	74,5

As curvas TG para as amostras de filmes obtidas em solução utilizando a solução 1a (Figura 37), apresentam três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa

ocorre com aumento gradativo de perda de massa em função do aumento da relação da massa de PET-R. A segunda e a terceira etapa de decomposição térmica segue o mesmo perfil observado na curva TG da Figura 35.

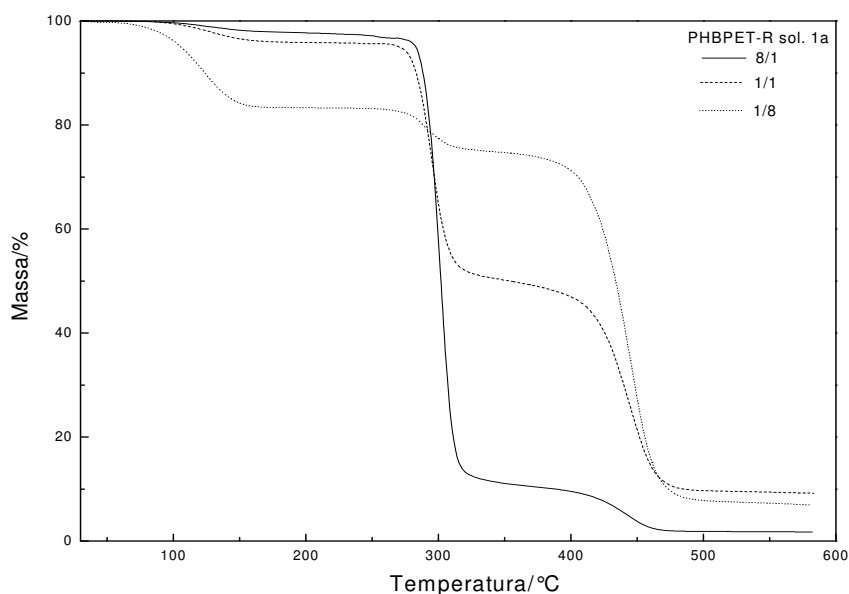


Figura 37. Curvas TG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1a, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 38 apresenta curvas DTG de filmes de PHBPET-R solução 1a, em que a intensidade dos picos para a primeira etapa de decomposição térmica aumenta em função do aumento relativo da massa de PET-R. Já a segunda e a terceira etapas de decomposição térmica referentes à decomposição do PHB e PET-R, respectivamente, seguem o mesmo perfil da curva DTG da Figura 36.

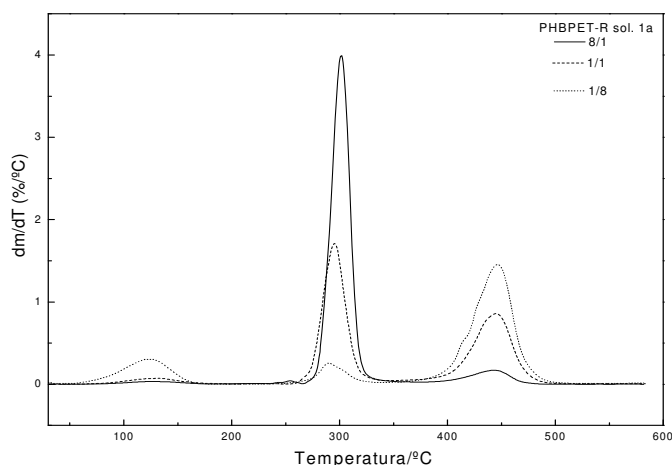


Figura 38. Curvas DTG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1a, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 8 apresenta os intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa para cada intervalo, das amostras de filmes PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidas em solução utilizando a rota 1a.

Tabela 8 Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmica das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução rota 1a.

Amostra	$\Delta T_1/^\circ\text{C}$ (solventes)	Δm_1 (%) (solventes)	$\Delta T_2/^\circ\text{C}$ (PHB)	Δm_2 (%) (PHB)	$\Delta T_3/^\circ\text{C}$ (PET-R)	Δm_3 (%) (PET-R)
8/1	60 - 189	2,1	248 - 365	86,4	376 - 489	8,5
1/1	71 - 177	4,0	251 - 344	45,2	366 - 503	39,7
1/8	44 - 177	16,4	243 - 334	8,2	354 - 508	66,9

A Figura 39 apresenta curvas TG de filmes PHBPET-R solução 1b. Essas amostras também sofrem decomposição térmica em três etapas, nos quais as perdas de massa aumentam gradativamente com o aumento de massa relativa de PET-R, mas essa proporção para a primeira etapa é menor em relação ao das amostras obtidas a partir da solução 1a. A segunda e a terceira etapa de decomposição térmica relativa à decomposição térmica do PHB e do PERT-R, respectivamente apresenta o mesmo comportamento visto para as amostras obtidas por mistura mecânica e em solução 1a.

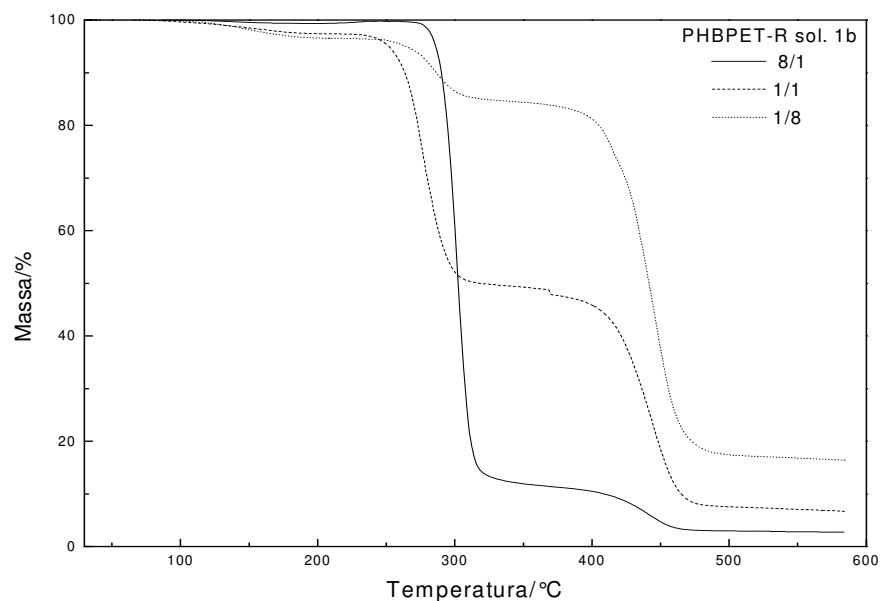


Figura 39. Curvas TG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1b, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 40 apresenta curvas DTG de PHBPET-R solução 1b. Comparando essas curvas com as curvas DTG da Figura 38 observa-se que ocorre decomposição térmica para ambas, mas a intensidade dos picos relativos ao primeiro evento térmico apresenta perfil diferente. Nas amostras obtidas a partir da solução 1b a intensidade desses picos são menores. Para a segunda e a terceira etapa de decomposição térmica relativa ao PHB e PET-R respectivamente, a intensidade desses picos é similar, mas com deslocamento para valores de temperaturas menores para o PHB.

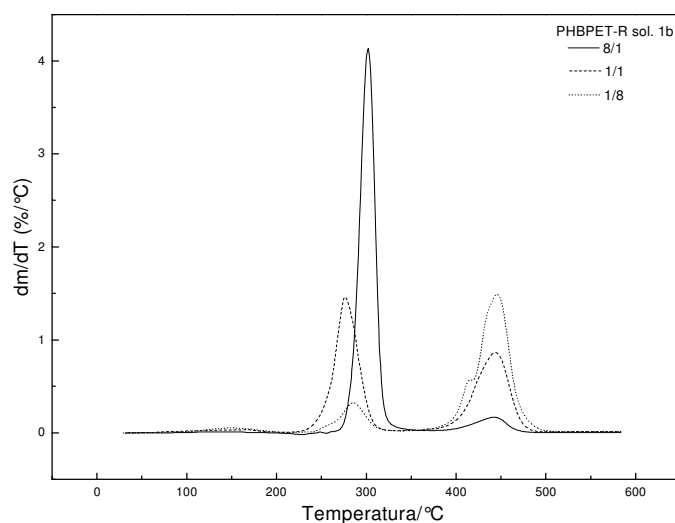


Figura 40. Curvas DTG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 1b, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 9 apresenta os intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa para cada intervalo, das amostras de filmes PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidas em solução utilizando a rota 1b.

Tabela 9. Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmica das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução rota 1b.

Amostra	$\Delta T_1/^\circ\text{C}$ (solventes)	Δm_1 (%) (solventes)	$\Delta T_2/^\circ\text{C}$ (PHB)	Δm_2 (%) (PHB)	$\Delta T_3/^\circ\text{C}$ (PET-R)	Δm_3 (%) (PET-R)
8/1	0	0	261 - 384	87,6	384 - 404	8,0
1/1	109 - 200	2,0	210 - 333	47,7	361 - 504	41,4
1/8	81 - 213	2,4	231 - 338	11,8	350 - 522	67,2

Na Figura 41 são apresentadas curvas TG de filmes PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, solução 2. A perda de massa relativa aos solventes (primeira etapa) apresenta aumento com o aumento da massa de PET-R. A segunda e a terceira etapas referentes à decomposição térmica do PHB e do PET-R, respectivamente, apresentam o mesmo perfil das TG apresentadas para blendas obtidas a partir das soluções 1a e 1b.

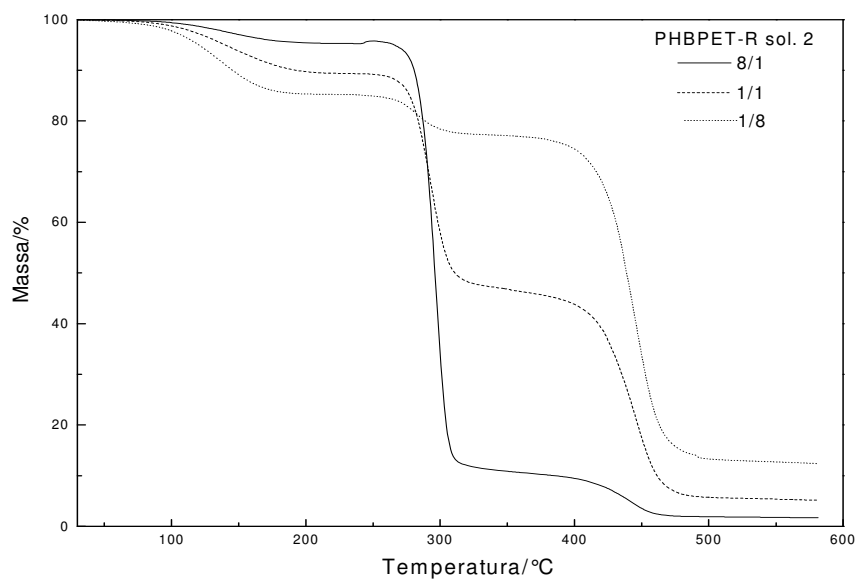


Figura 41. Curvas TG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 2, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nas curvas DTG da Figura 42 são observados os três eventos térmicos como perda de massa pela eliminação de solventes, decomposição térmica para o PHB e PET-R, respectivamente, para as amostras de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8.

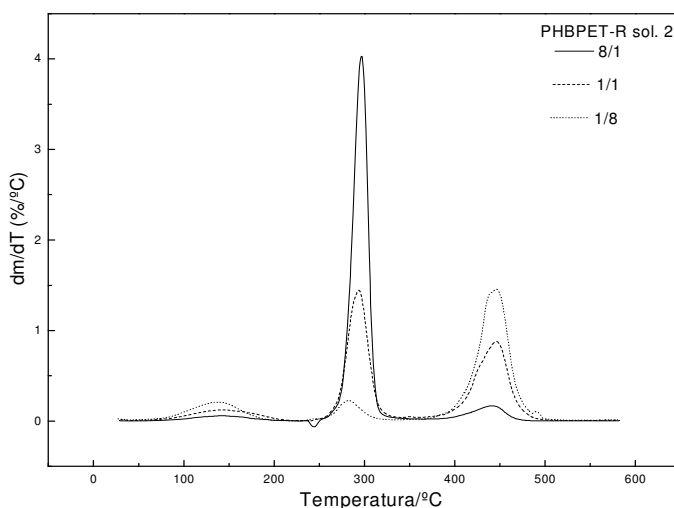


Figura 42. Curvas DTG de PHBPET-R, obtidos em solução através da rota 2, nas proporções de 8/1, 1/1 e 1/8, atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A tabela 10 apresenta as perdas de massa e os respectivos intervalos de temperatura para cada amostra de PHBPET-R nas proporções 8/1, 1/1 e 1/8, respectivamente.

Tabela 10. Intervalos de temperatura e perdas de massa para cada etapa de decomposição térmicas das amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidos em solução rota 2.

Amostra	$\Delta T_1/^\circ\text{C}$ (solventes)	Δm_1 (%) (solventes)	$\Delta T_2/^\circ\text{C}$ (PHB)	Δm_2 (%) (PHB)	$\Delta T_3/^\circ\text{C}$ (PET-R)	Δm_3 (%) (PET-R)
8/1	60 - 207	4,5	234- 347	84,4	363- 483	8,6
1/1	55 - 215	10,4	237- 344	42,2	363- 505	40,5
1/8	56 - 203	14,3	240- 336	7,9	349- 505	63,9

As curvas TG/DTG das amostras PHBPET-R obtidas por mistura mecânica no estado fundido apresentam, como era esperado apenas duas etapas de decomposição, referentes à decomposição do PHB e PET-R, respectivamente. Já as amostras preparadas em solução, o que as diferencia são as perdas de massa no intervalo de temperatura de 50 – 215°C com aumento gradativo dessa perda, para as blendas de solução 1b, solução 2 e solução 1a, respectivamente. A segunda e a terceira etapa de decomposição térmica relativas ao PHB e PET-R são similares.

6.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Curvas DSC foram utilizadas para identificação de eventos térmicos observados nas amostras de PET-R e PHB individual, PET-R e PHB em solução, PHBPET-R mistura mecânica, PHBPET-R em solução 1a e 1b e solução 2. Foram utilizadas atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e massa de amostras de aproximadamente 8mg.

6.8.1. Dados obtidos de curvas DSC de PET-R e PHB na forma de pó.

Na Figura 43 estão representadas curvas DSC do PET-R para o primeiro e segundo aquecimentos. A amostra de PET-R foi aquecida de 30 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, numa razão de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, gerando a curva DSC, Figura 43a. Em seguida foi realizado resfriamento rápido da amostra de 300 a $-7 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando nitrogênio líquido, e promovendo segundo aquecimento de -7 até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ nas mesmas condições do primeiro aquecimento, gerando a curva DSC Figura 43b. Analisando a curva DSC de PET-R, primeiro aquecimento, observa-se somente a fusão da amostra a $245 \text{ }^\circ\text{C}$, e no segundo aquecimento verificam-se três eventos característicos: temperatura de transição vítrea (T_g) a $80,3 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura onset), temperatura de cristalização (T_c) a $165 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de fusão (T_m) a $247 \text{ }^\circ\text{C}$, em concordância com os dados apresentados na literatura ^[79,80]. Assim, um segundo aquecimento permite observar a transição do estado sólido para um estado viscoelástico metaestável, no qual as cadeias do polímero voltam a adquirir mobilidade suficiente e a uma determinada temperatura se organizam, formando núcleos sob os quais crescem os cristalitos e novamente adquirindo uma condição sólida estável até uma temperatura específica denominada fusão cristalina, na qual o material muda do estado sólido cristalino para o estado fundido ^[25,75,81].

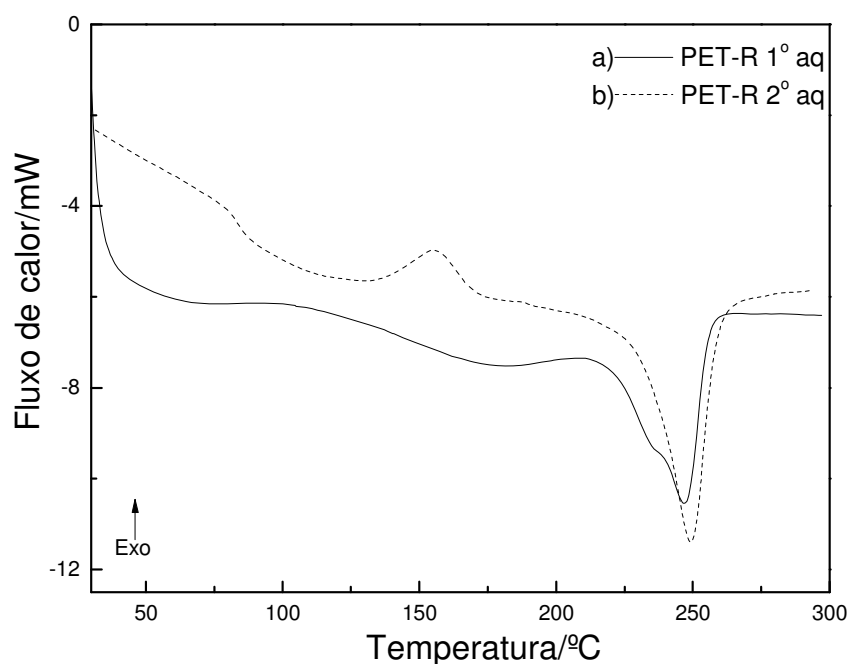


Figura 43. Curvas DSC do PET-R, primeiro e segundo aquecimento, razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), massa de amostra aproximadamente 8 mg.

Utilizando o mesmo procedimento aplicado ao PET-R, foram obtidas as curvas DSC para amostras de PHB (Figura 44), em que se observa no primeiro aquecimento, a fusão da amostra a $170,4^{\circ}\text{C}$, Figura 44a, e no segundo aquecimento (Figura 44b) verificam-se os três eventos característicos: T_g a 7°C (temperatura onset), T_c a 65°C e T_m a 175°C , em concordância dos dados apresentados na literatura ^[77].

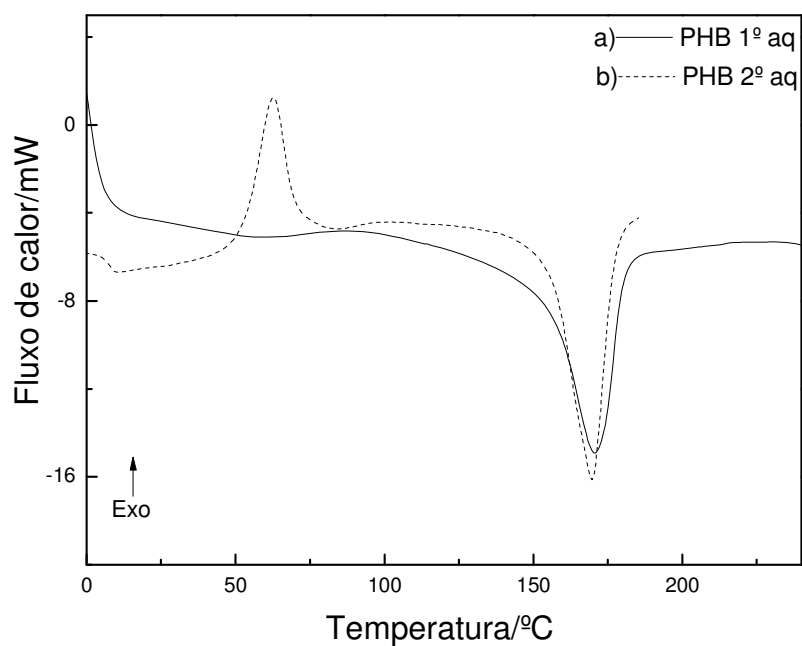


Figura 44. Curvas DSC do PHB, primeiro e segundo aquecimento, razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), massa de amostra aproximadamente 8 mg.

6.8.2 Dados obtidos de curvas DSC de filmes de PET-R e PHB obtidos em solução 1a

Foram obtidas curvas DSC com amostras de filmes contendo PET-R e PHB respectivamente preparadas em solução. O intuito de apresentar curvas obtidas de filmes preparados em solução é comparar o perfil desses polímeros na forma individual e em solução. As curvas DSC foram obtidas para o primeiro e segundo aquecimentos.

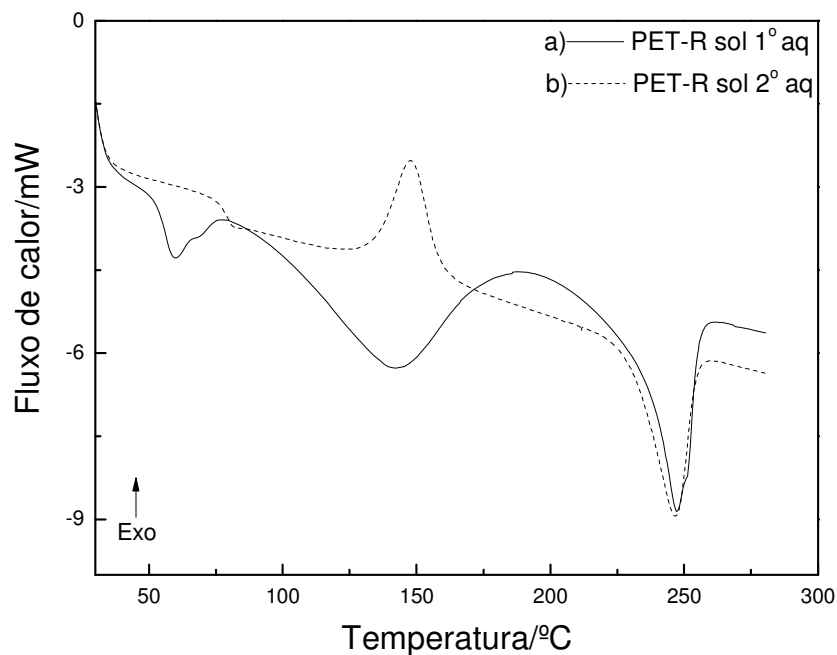


Figura 45. Curvas DSC de filmes de PET-R solução 1a, primeiro e segundo aquecimento, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 45 apresenta curvas DSC de filmes de PET-R obtidos em solução para o primeiro e segundo aquecimentos.

Analisando o perfil das curvas da Figura 45a, vemos que o PET-R em solução, primeiro aquecimento, foi influenciado pelo solvente, pois apresenta dois eventos térmicos a 70 e $147 \text{ }^\circ\text{C}$ os quais não aparecem no primeiro aquecimento do PET-R individual, Figura 43a (primeiro aquecimento). A fusão da amostra é observada tanto no primeiro como no segundo aquecimento a $245 \text{ }^\circ\text{C}$. A curva para o segundo aquecimento é similar ao da Figura 43b (segundo aquecimento).

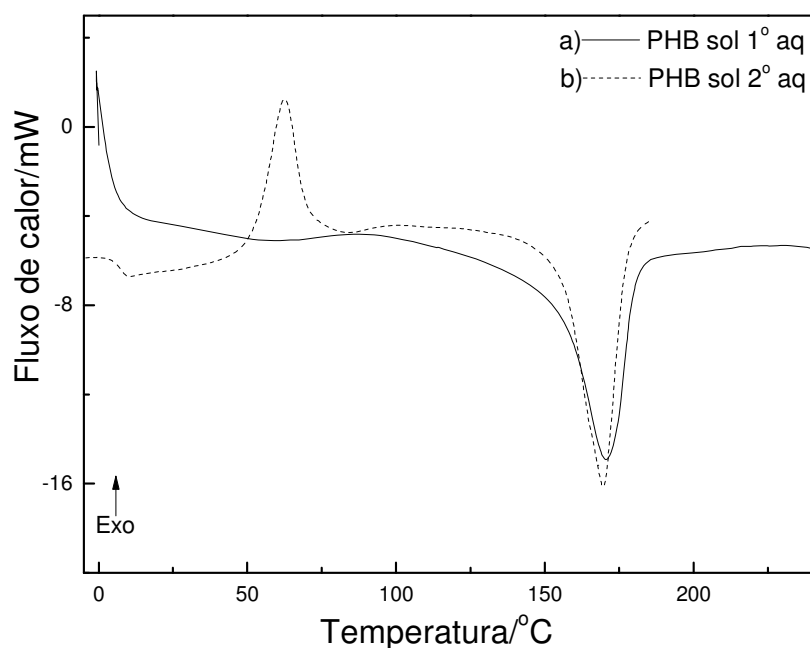


Figura 46. Curvas DSC de filmes de PHB em solução 1a, em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Já a curva obtida para o PHB, Figura 46a apresenta perfil similar ao apresentado na Figura 44a, tanto para o primeiro como para o segundo aquecimento, indicando que os solventes não influenciaram no resultado do aspecto das curvas.

A Figura 47 apresenta curvas DSC de fenol (a) e de PHBPET-R 1/8 solução 1a (b). O fenol apresenta ponto de fusão a $44,3^\circ\text{C}$ e mais dois eventos térmicos, sendo um a $127,6$ e $149,3^\circ\text{C}$, respectivamente ^[82]. Já o filme PHBPET-R 1/8 solução 1a apresenta evento endotérmico a $69,3^\circ\text{C}$.

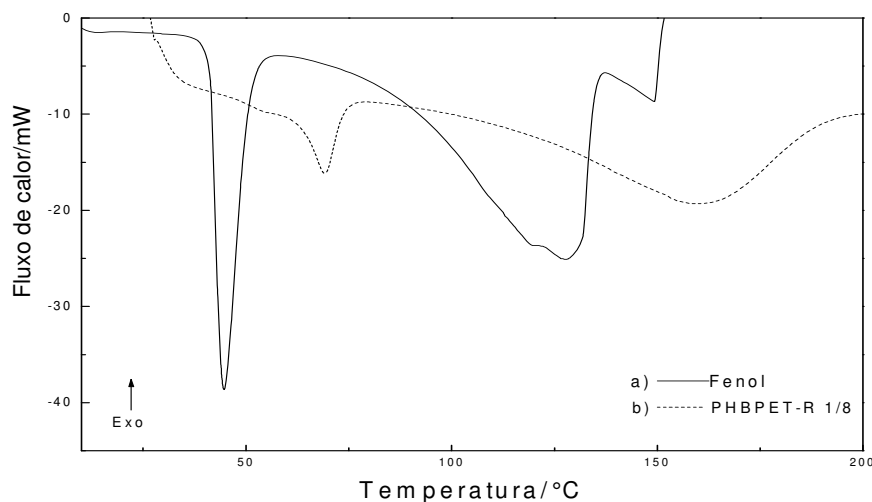


Figura 47. Curvas DSC de fenol e PHBPET-R 1/8, primeiro aquecimento em atmosfera de nitrogênio (50 mL. min⁻¹) e razão de aquecimento 10°C min⁻¹.

Comparando os eventos endotérmicos apresentados nas curvas DSC do fenol (44,3°C) e do filme de PHBPET-R 1/8 (69,3°C), verifica-se que este último sofre deslocamento para temperatura mais elevada de aproximadamente de 25°C, o que indica a possibilidade de haver interação fraca irreversível entre PET-R e fenol e a não existência de resíduo de fenol remanescente, do processo de preparação dos filmes.

6.8.3. Dados obtidos a partir de curvas DSC de amostras preparadas por mistura mecânica no estado fundido.

Curvas DSC de blendas de PHBPET-R na proporção em massa 1/1, foram obtidas em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e massa de amostras de aproximadamente 8 mg.

A Figura 48 apresenta curva DSC de PHBPET-R em que a amostra foi aquecida de 30 a 190°C com uma isoterma de 5 minutos, seguido de resfriamento rápido utilizando nitrogênio líquido até a temperatura atingir -7°C e procedendo ao segundo aquecimento de -7°C até 300°C. Esse procedimento visa observar a T_g, T_c e T_m do

PHB na mistura. A curva DSC de PHBPET-R, apresentada na Figura 48 refere-se ao segundo aquecimento onde são observados os seguintes eventos térmicos: um pico exotérmico a 40°C devido à cristalização do PHB e dois picos endotérmicos a 180 e 247°C, que correspondem à fusão do PHB e do PET-R, respectivamente. A 286°C observa-se um terceiro pico endotérmico que corresponde à decomposição do PHB. Por essa técnica não se observa os eventos térmicos relativos à transição vítrea do PHB entre 2 – 7°C e do PET-R entre 65 – 75°C, respectivamente. Também não se observa a cristalização do PET-R a 150°C.

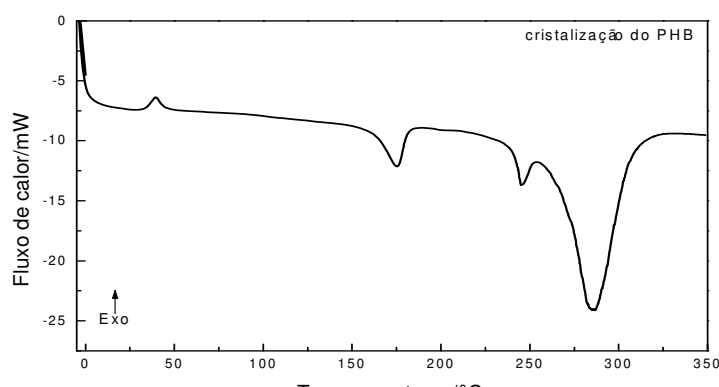


Figura 48. Curva DSC de PHBPET-R 1/1, segundo aquecimento, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa de amostra aproximadamente 8mg.

Procedimento similar foi aplicado para encontrar a cristalização individual do PET-R na amostra PHBPET-R 1/1, apresentado na curva DSC, Figura 49. Essa amostra foi aquecida de 30 a 250°C e aplicada uma isoterma de 5 minutos e resfriamento rápido utilizando nitrogênio líquido até a temperatura de -7°C e um segundo aquecimento de -7 a 300°C. Os eventos térmicos observados são: a 5,5°C correspondente a Tg do PHB e dois picos endotérmicos a 175 e 248°C devido à fusão do PHB e PET-R, respectivamente e um terceiro pico endotérmico a 290°C que corresponde a decomposição do PHB. Nesta curva deveriam aparecer dois picos exotérmicos a uma

temperatura de 45°C e a 150°C correspondentes à cristalização do PHB e PET-R, respectivamente. Quanto à temperatura de cristalização do PET-R, praticamente coincide com temperatura de fusão do PHB, sendo que a reação de fusão deve prevalecer sobre a de cristalização.

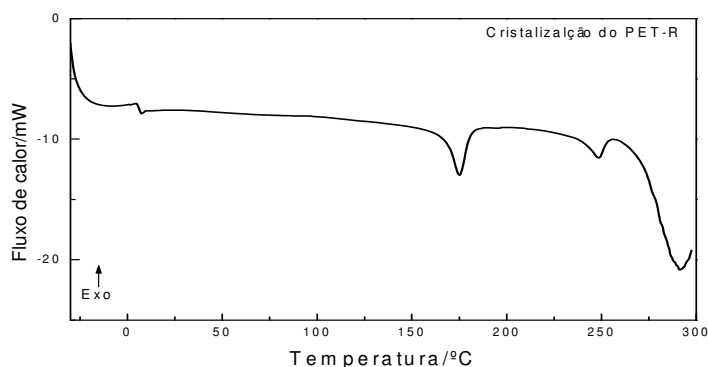


Figura 49. Curva DSC de PHBPET-R, segundo aquecimento, razão de aquecimento 10°C min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (50mL.min⁻¹), massa de amostra aproximadamente 8mg.

As curvas DSC apresentadas nas Figuras 48 e 49 indicam que não houve interação química entre PHB e PET-R, na proporção 1/1, pois se verifica a cristalização e a fusão do PHB na mistura nas mesmas temperaturas observadas individualmente. Da mesma forma, apresenta a fusão do PET-R na blenda na mesma faixa de temperatura quando feito individualmente, embora não apareça a T_g e a cristalização, fato esse que pode ser a aproximação de eventos do outro polímero tais como cristalização e fusão.

Na Figura 50 são comparadas curvas de PHBPET-R com aumento gradual da massa de PET-R sobre PHB.

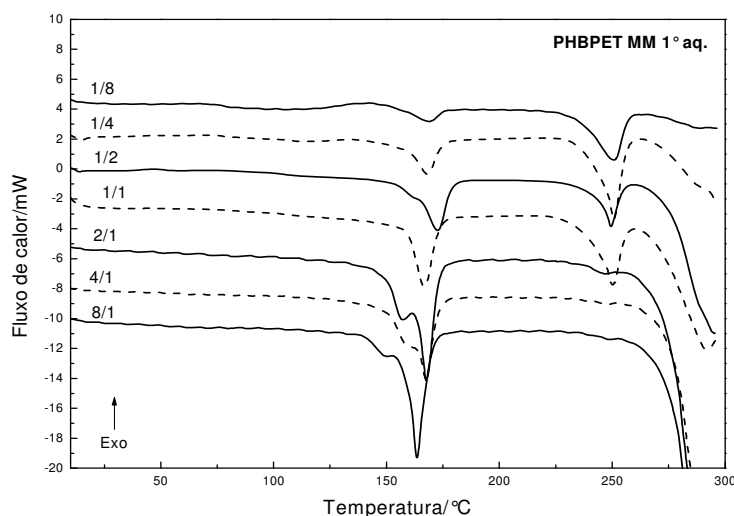


Figura 50. Curvas DSC de mistura mecânica PHBPET-R nas proporções de 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8, primeiro aquecimento, razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio (50mL.min^{-1}), massa de amostra aproximadamente 8mg.

As curvas DSC da Figura 50 referem-se ao primeiro aquecimento de PHBPET-R preparadas por processo de mistura mecânica. A curva DSC na qual a massa de PHB é oito vezes maior do que PET-R (8/1) mostra um pico intenso a 170°C relativo à fusão do PHB e um pico quase imperceptível a 250°C relativo à fusão do PET-R. Relacionando essas curvas entre si observa-se que diminuindo a massa do PHB e aumentando a massa do PET-R ocorre a inversão em relação intensidade dos picos de fusão, diminuindo a intensidade dos picos relativos da fusão do PHB e aumentando a intensidade do pico relativo a fusão do PET-R. As curvas DSC das amostras 8/1, 4/1 e 2/1 mostram um segundo pico endotérmico próximo ao pico de fusão de PHB entre 150 a 156°C .

Curvas DSC obtidas para o segundo aquecimento das amostras PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8, são apresentadas na Figura 51. A cristalização e a fusão do PHB são observadas em todas as amostras com diminuição de intensidade de picos à medida que diminui a relação de massa na mistura de 8/1 até 1/8. As amostras de

PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1 e 1/1 apresentam pico endotérmico no intervalo temperatura de 128 a 138°C. Esses picos, também observados para o primeiro aquecimento, referem-se a cristais formados a partir de lamelas menos espessas e que fundiram a temperaturas menores [29]. Com referência ao PET-R, observa-se apenas um evento térmico relativo a sua fusão, aumentando a intensidade dos picos em função do aumento da sua relação de massa nas blendas para as amostras 8/1 a 1/8.

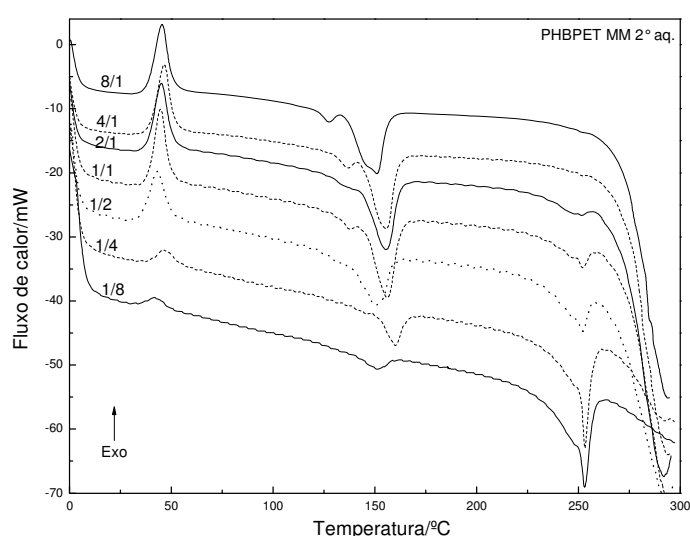


Figura 51. Curvas DSC de mistura mecânica PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8, primeiro aquecimento, razão de aquecimento 10°C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio (50mL.min⁻¹), massa de amostra aproximadamente 8mg.

As curvas DSC segundo aquecimento da Figura 51 não apresentam cristalização do PET-R em nenhuma amostra. Esse evento está ausente pela coincidência com a fusão do PHB contido na mistura e que de prevalecer em termos de variação de energia.

6.8.4. Curvas DSC obtidas de filmes de PHBPET-R preparadas utilizando solução 1a e solução 2

São apresentadas curvas DSC de PHBPET-R de filmes obtidos utilizando solução 1a e solução 2.

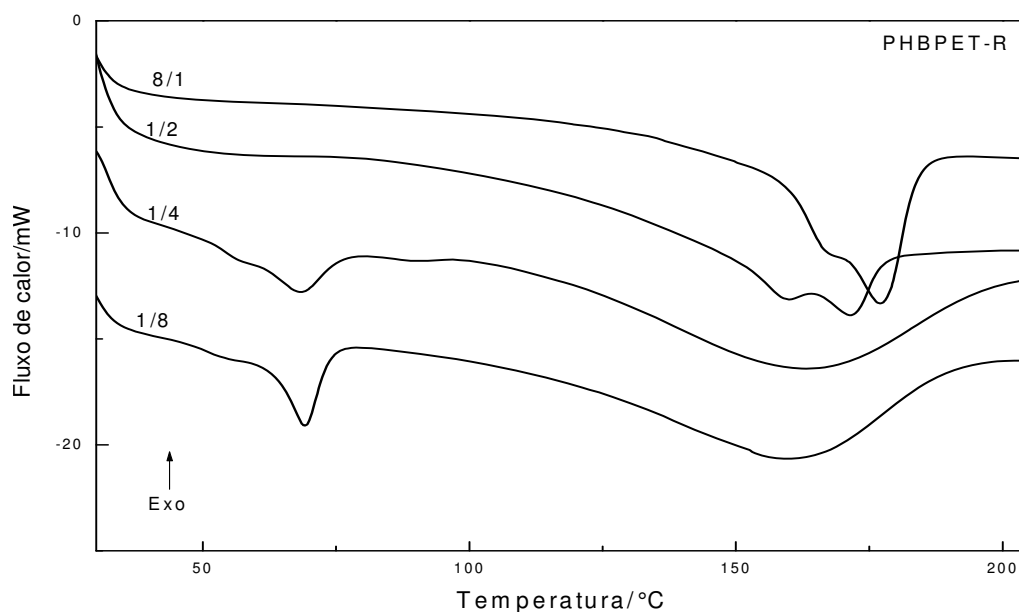


Figura 52. Curvas DSC de PHBPET-R 8/1, 1/2, 1/4 e 1/8 respectivamente em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A Figura 52 apresenta curvas DSC de filmes de PHBPET-R obtidos pela solução 1a. As curvas DSC do primeiro aquecimento foram utilizadas porque indicam em quais proporções de massa de PET-R e PHB sofrem influência da ação dos solventes. Observa-se que o perfil das curvas das blendas PHBPET-R 8/1 e 1/2 não sofreram ação dos solventes, pois não apresentam eventos térmicos no intervalo de 60 a 80°C, embora mostre a fusão da amostra entre 160 e 180°C. Já as amostras 1/4 e 1/8 indicam que sofreram influência dos solventes, apresentando um pico endotérmico a 70°C e ao invés de pico endotérmico a 170°C apresenta uma depressão num intervalo de temperatura que vai de 100 a 200°C. A amostra 1/8 possui maior proporção em massa de PET-R em relação ao PHB do que a 1/4 causando aparecimento de depressão mais intensa na região de temperatura 150 – 180°C e o aparecimento de picos com intensidade crescente no intervalo de temperatura de 50 – 70°C.

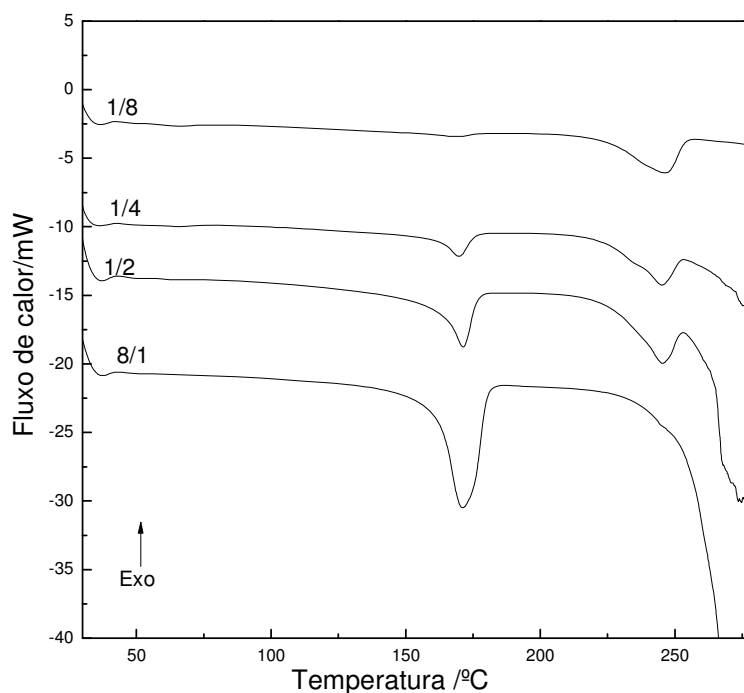


Figura 53. Curvas DSC de filmes obtidos pela rota 1 de PET-R e PHBPET-R 8/1, 1/2, 1/4 e 1/8, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 53 apresenta curvas DSC, primeiro aquecimento, de filmes de PHBPET-R 8/1, 1/2, 1/4 e 1/8, obtidos a partir da solução 1b. Nessas curvas não se observa evento endotérmico a $69,3\text{ }^\circ\text{C}$ e a depressão no intervalo de 100 a $200\text{ }^\circ\text{C}$ observados nas blendas de filmes obtidos a partir da solução 1a (Figura 52). Há indicativo de que com o aquecimento dos filmes ocorreu reação irreversível no intervalo de temperatura estudado.

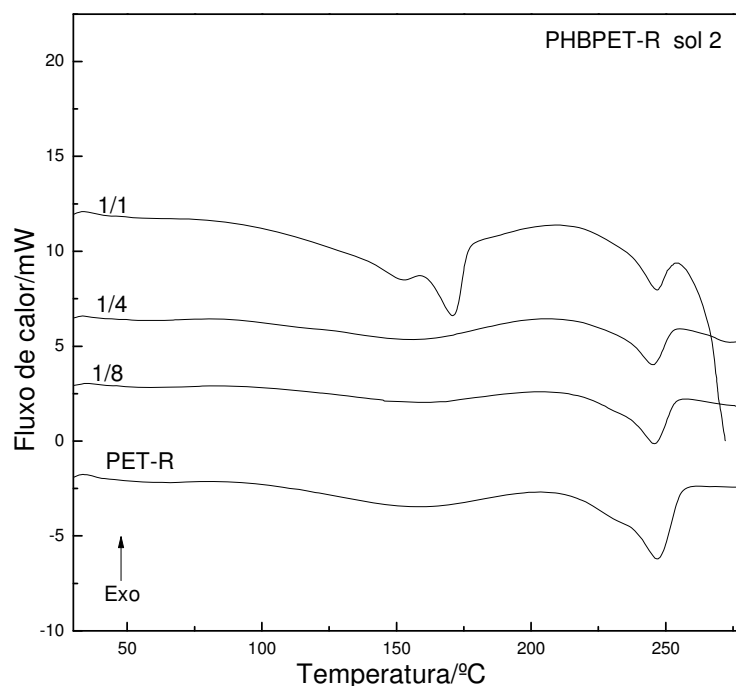


Figura 54. Curvas DSC de filmes PET-R, PHBPET-R 1/1, 1/4 e 1/8, solução 2, em atmosfera de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Figura 54 apresenta curvas DSC de PET-R, PHBPET-R 1/2, 1/4 e 1/8 obtidos pela solução 2. Essas curvas não apresentam pico endotérmico a $69,3^\circ\text{C}$ e a depressão no intervalo de temperatura de $100 - 200^\circ\text{C}$. O desaparecimento desses eventos térmicos indica que as ligações fracas entre fenol e PET-R não aconteceram ou são muito fracas que não foram identificadas pelo equipamento.

Pelos resultados obtidos conclui-se que o fenol foi o componente que apresentou mudança nas características das blendas de PHB e PET-R no intervalo de temperatura de $60 - 70$ e $100 - 200^\circ\text{C}$, respectivamente.

6.8.5. Obtenção de temperatura de transição vítrea de blendas de PHBPET-R

A metodologia utilizada para a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) do PHB e do PET-R individual foram apresentados na seção 6.8.1 e Figuras 43 e 44.

O intervalo de temperatura que ocorre a transição vítrea do PET-R coincide com o intervalo de temperatura de cristalização do PHB. Dessa forma para a determinação da transição vítrea do PET-R na mistura, a amostra foi aquecida até a temperatura de fusão do PET-R e resfriada rapidamente até 70°C utilizando nitrogênio líquido e submetida a uma isoterma por 20 minutos para cristalização do PHB. Em seguida essa amostra foi resfriada até 0°C, seguido de aquecimento até 300°C. Com esse procedimento não ocorrerá cristalização do PHB ao aquecer a amostra de PHBPET-R, pois essa cristalização deve ocorrer na isoterma ^[29].

Para tentar obter a transição vítrea do PHB nas blendas PHBPET-R, a amostra foi aquecida até temperatura de 200°C, seguido de uma isoterma de 5 minutos. Em seguida resfriada utilizando nitrogênio líquido até temperatura de -20°C. Em seguida essa mesma amostra foi aquecida até 250°C ^[29].

A Figura 55 apresenta curvas DSC em que se observa temperatura de transição vítrea para o PHB a 5,1°C (temperatura onset) e para o PET-R, 80,3°C (temperatura onset). Não foi observada a transição vítrea tanto do PHB como do PET-R, contido nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8.

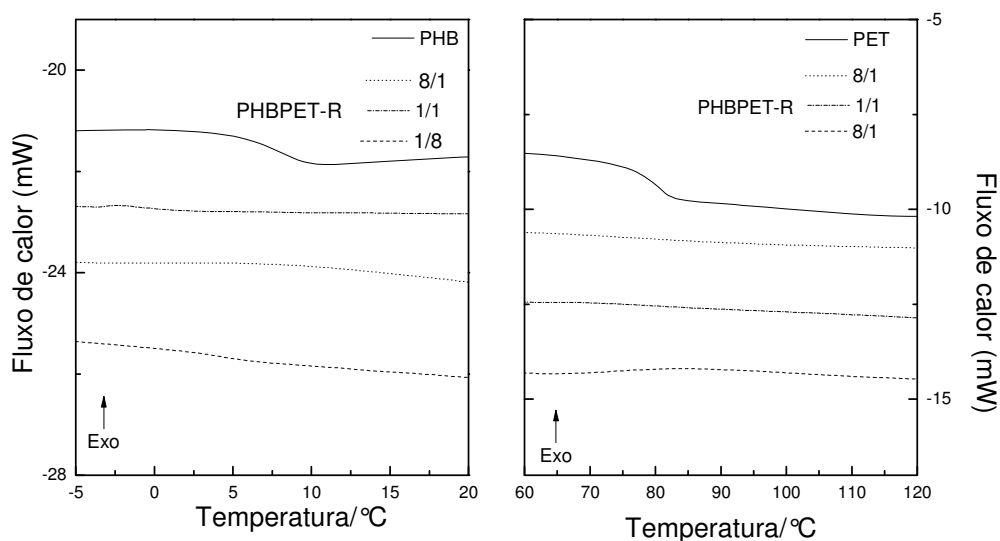


Figura 55. Curvas DSC de PHB, PET-R e filmes de PHBPET-R solução 1b em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A apresentação da transição vítrea é um fator importante na indicação de miscibilidade de misturas de polímeros, pois ela pode ocorrer com deslocamento parcial da temperatura em relação aos polímeros individuais ou não apresentar nenhum deslocamento para o caso de misturas imiscíveis. No caso das blendas de PHBPET-R nas quais não foi possível observar a transição vítrea o fator deve estar relacionado com a sensibilidade do equipamento utilizado, com o qual não foi possível detectar tal evento.

6.9. Determinação dos parâmetros cinéticos (TG)

Os parâmetros cinéticos foram determinados para decomposição térmica de amostras de PHB e PET-R individuais e de PHB e PET-R, respectivamente contidos nas blendas PHBPET-R. Foram utilizadas amostras obtidas por mistura mecânica e filmes a partir de soluções utilizando a solução 1a e 1b. A literatura apresenta energia de ativação de 152kJ/mol para o PHB e de 210 kJ/mol para o PET-R ^[83,84].

A energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial A foram obtidas por medidas não isotérmicas (dinâmicas) através do método isoconversional Flynn-Wall-Ozawa. Esses parâmetros cinéticos foram determinados a partir de curvas TG utilizando três razões de aquecimento distintas, em atmosfera de nitrogênio.

A derivada da curva TG foi utilizada com o objetivo de determinar o intervalo de temperatura na qual ocorreu a decomposição térmica do PHB ou do PET-R.

A Tabela 11 apresenta o intervalo de temperatura em que ocorre a decomposição térmica do PHB, PET-R nas amostras de PHB pó, PET-R garrafa e nas blendas de PHBPET-R mistura mecânica (8/1, 1/1 e 1/8) PHBPET-R solução 1a (8/1, 1/1 e 1/8) e PHBPET-R solução 1b (8/1, 1/1 e 1/8).

Tabela 11. Razão de aquecimento ($\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$), limite de reação ($\Delta T/^\circ\text{C}$), perda de massa $\Delta m/\%$ obtidos das curvas TG em atmosfera de nitrogênio para o cálculo de E_a e $\log A$ das reações de decomposição térmica de PHB, PET-R e blendas de PHBPET-R.

Amostra	β ($^\circ\text{C min}^{-1}$)	PHB			PET		
		Ti ($^\circ\text{C}$)	Tf ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)	Ti ($^\circ\text{C}$)	Tf ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)
PHB	5, 10 e 20	230,0	322,2	99,01	-	-	-
PET-R	5, 10 e 20	-	-	-	365,0	508,7	87,0
PHBPET-R MM 8/1	5, 10 e 20	245,2	317,1	91,2	355,4	480,2	4,5
PHBPET-R MM 1/1	5, 10 e 20	230,3	339,8	41,2	350,3	496,9	48,1
PHBPET-R MM 1/8	5, 10 e 20	231,7	334,8	8,8	350,6	494,1	76,2
PHBPET-R sol 1b 8/1	5, 10 e 20	224,6	324,8	89,1	347,6	473,4	8,8
PHBPET-R sol 1b 1/1	5, 10 e 20	223,9	333,4	48,1	355,4	496,2	41,0
PHBPET-R sol 1b 1/8	5, 10 e 20	239,1	327,6	9,6	348,1	507,0	74,4
PHBPET-R sol 1a 1/8	5, 10 e 20	219,0	331,0	87,4	350,1	487,0	9,0
PHBPET-R sol 1a 1/8	5, 10 e 20	224,3	336,0	48,3	351,2	496,3	38,5
PHBPET-R sol 1a 1/8	5, 10 e 20	228,5	340,1	8,4	352,0	520,0	64,2

A Figura 56 ilustra a aplicação do método isoconversional, ou seja, a fixação das frações α sobre as curvas TG para a reação de decomposição térmica do PET-R, nos intervalos de temperatura selecionados.

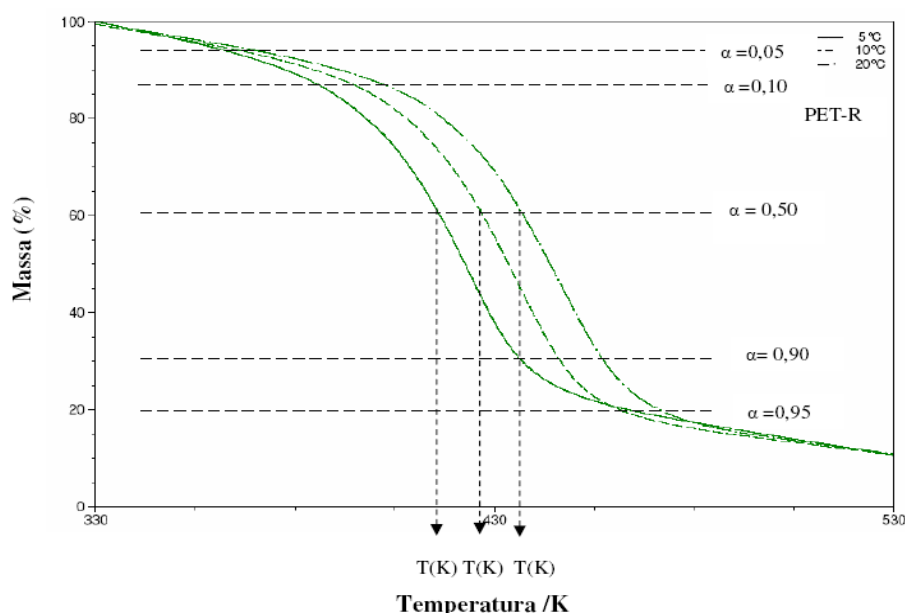


Figura 56. Frações conversionais α selecionadas sobre as curvas TG obtidas a 5, 10 e 20°C em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para a etapa de decomposição do PET-R e massa de amostra de aproximadamente 8mg.

Aplicando-se o método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa para os intervalos de temperatura fixados para os diferentes níveis de conversão α , obteve-se o conjunto de energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão α (0,05 – 0,95), através do coeficiente angular da inclinação da reta gerada pelo gráfico de $\ln \beta$ versus $1000/T$, apresentado na Figura 57 para amostra de PET-R. A energia de ativação média (E_a) e fator pré-exponencial médio ($\log A$) e os valores do desvio padrão (S) para o PET-R corresponde a $195,8 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 19,7$ e $10,93 \text{ 1/min} \pm 1,31$, respectivamente.

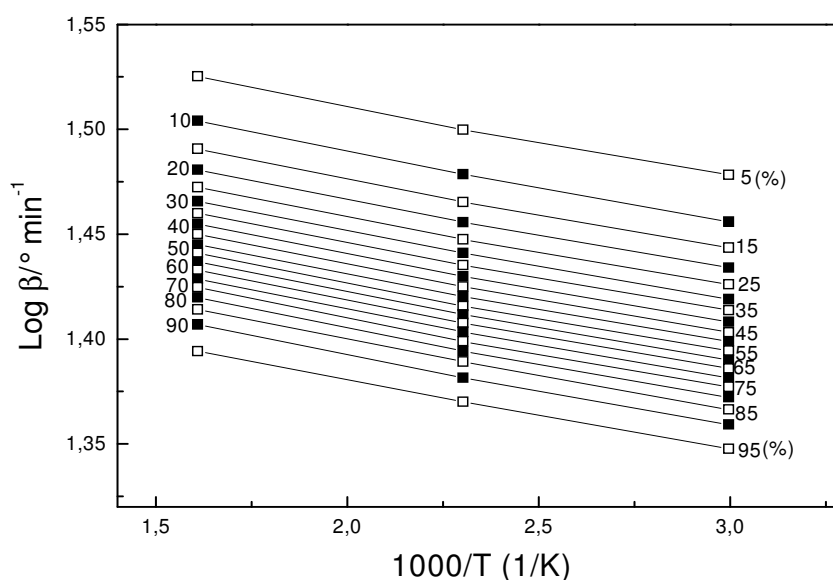


Figura 57. Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de conversão de α (0,05 – 0,95) para a reação de decomposição térmica do PET-R.

O mesmo procedimento utilizado para a determinação da energia de ativação (E_a) e $\log A$, para o PET-R aplicando três razões de aquecimento (5, 10 e 20°C/min), foi utilizado para a determinação das amostras de PHB, PHBPET-R mistura mecânica (8/1, 1/1 e 1/8), PHBPET-R solução 1b (8/1, 1/1 e 1/8) e solução 1a (8/1, 1/1 e 1/8).

Os resultados da média da energia de ativação (E_a), $\log A$ e desvio padrão (S) dessas amostras são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Energia de ativação do PET-R, PHB e do PHB e PET-R nas blendas PHBPET-R MM (8/1, 1/1 e 1/8) PHBPET-R sol 1b (8/1, 1/1 e 1/8) e PHBPET-R sol 1a (8/1, 1/1 e 1/8).

Amostra	$E_a \pm S$ (kJ/mol)	$\text{Log } A \pm S$ (1/min)	$E_a \pm S$ (kJ/mol)	$\text{Log } A \pm S$ (1/min)
PET-R	-	-	195,8 ±19,7	10,93 ±1,31
PHB	161,3 ±13,0	10,82 ±1,03	-	-
		PHB		PET-R
PHBPET-R 8/1 MM	233,0 ±23,6	17,33 ±1,93	283,1 ±12,7	17,33 ±1,37
PHBPET-R 1/1 MM	158,9 ±40,1	10,49 ±3,61	236,9 ±6,6	13,69 ±0,31
PHBPET-R 1/8 MM	117,4 ±5,9	13,66 ±3,30	226,6 ±5,5	12,93 ±0,19
PHBPET-R 8/1 sol 1b	128,6 ±1,50	8,18 ±8,18	168,8 ±4,5	8,87 ±0,57
PHBPET-R 1/1 sol 1b	128,2 ±7,0	7,95 ± 0,82	222,6 ±11,5	12,72 ±0,54
PHBPET-R 1/8 sol 1b	97,3 ± 7,6	6,21 ±1,23	226,5 ±7,1	12,99 ±0,52
PHBPET-R 8/1 sol 1a	66,1 ±1,4	2,08 ±0,14	169,2 ±13,7	8,94 ±0,82
PHBPET-R 1/1 sol 1a	138,5 ±11,6	9,03 ±1,27	215,7 ±6,4	12,20 ±0,36
PHBPET-R 1/8 sol 1a	235,5 ±25,9	17,80 ±2,05	214,6 ±5,2	12,12 ±0,62

S= desvio padrão

A Figura 58 apresenta as energias de ativação média do PHB (58a) e do PET-R (58b) nas amostras de PHBPET-R (MM) nas proporções em massa de 8/1, 1/1 e 1/8 em função da relação de massa PHB/PET-R. Para o PHB na mistura, a energia de ativação apresenta diminuição de forma não linear com a diminuição gradual de sua massa e para o PET-R apresenta diminuição da energia de ativação de forma não linear com aumento gradual da massa.

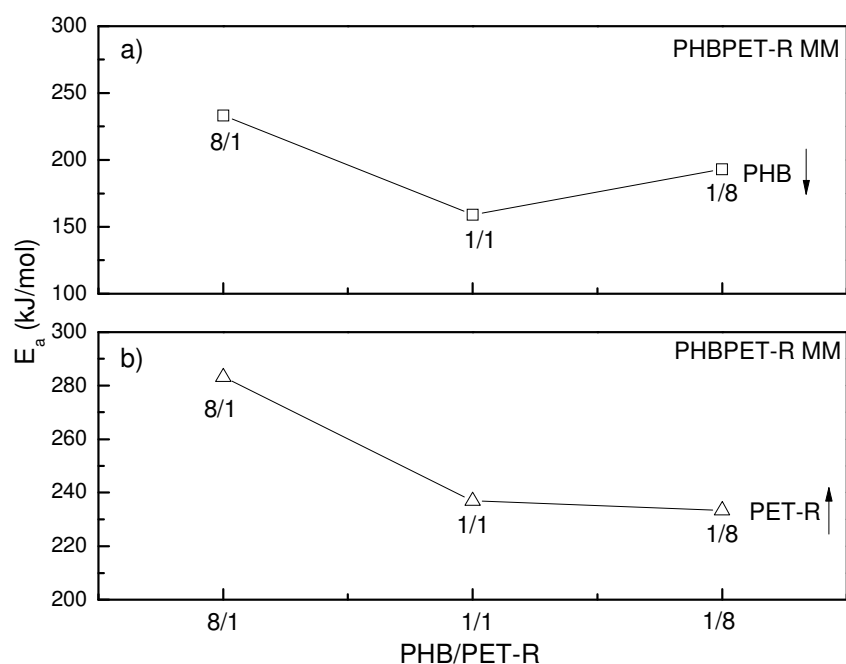


Figura 58. Variação da energia de ativação do PHB e do PET-R para PHBPET-R MM (8/1, 1/1 e 1/8).

Na Figura 59 são apresentadas as energias de ativação média do PHB (a) e do PET-R (b) para as amostras de PHBPET-R (solução 1b) nas proporções em massa de 8/1, 1/1 e 1/8. Ao diminuir a massa de PHB na mistura ocorreu diminuição da energia de ativação média de forma não linear e para o PET-R ocorreu de forma inversa, pois ao aumentar sua massa ocorreu aumento da energia de ativação de forma não linear.

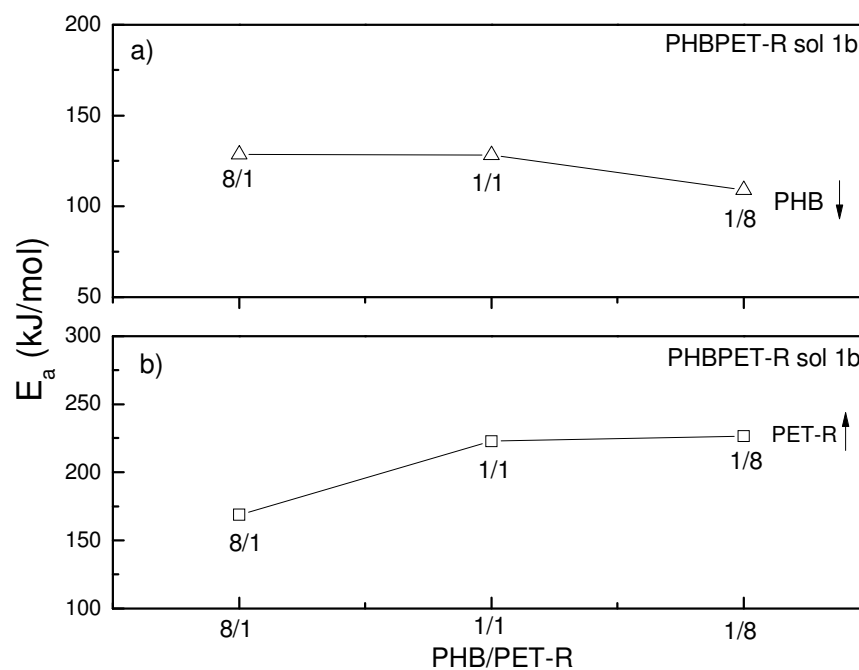


Figura 59. Variação da energia de ativação do PHB e do PET-R para PHBPET-R solução 1b (8/1, 1/1 e 1/8).

Na Figura 60 são apresentadas as energias de ativação média do PHB (a) e do PET-R (b) nas blendas de PHBPET-R solução 1a (8/1, 1/1 e 1/8). Nesse caso ao diminuir gradativamente a massa do PHB na mistura ocorre aumento de energia de ativação deste polímero e ocorre o inverso para o PET-R que com aumento de massa aumenta a energia de ativação de forma não linear.

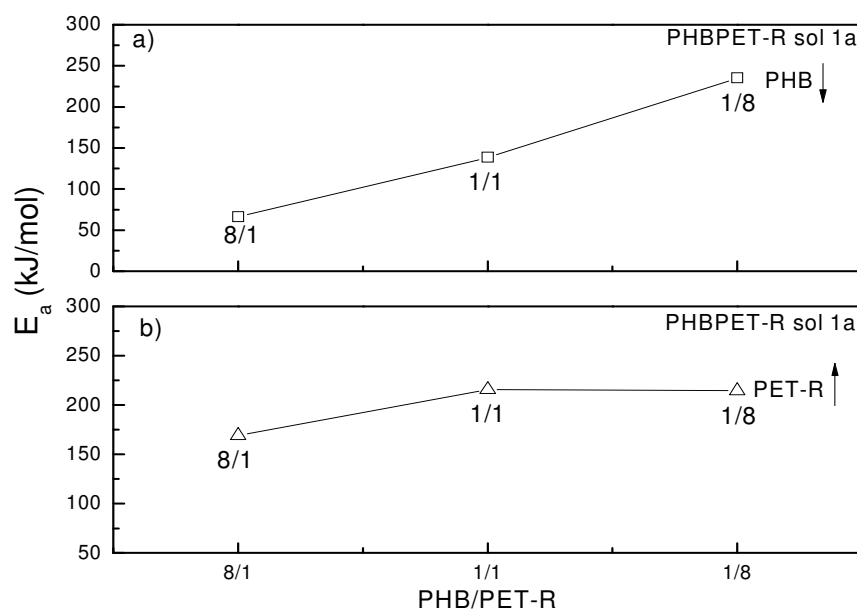


Figura 60. Variação da energia de ativação do PHB e do PET-R para PHBPET-R solução 1a (8/1, 1/1 e 1/8).

A energia de ativação (E_a) para a decomposição térmica do PHB e do PET-R contidos nas blendas de PHBPET-R, obtidas por mistura mecânica, em solução 1a e solução 1b apresentaram comportamentos diferentes. O PHB na mistura apresentou diminuição da energia de ativação com a diminuição da massa tanto para amostras obtidas por misturas mecânicas como para a obtida por solução 1b, mas aumentando nas amostras de solução 1a. O PET-R, por sua vez ao aumentar gradativamente sua massa nas blendas, apresentou diminuição da energia de ativação para amostras obtidas por mistura mecânica e aumento da energia de ativação para as amostras obtidas por solução 1a e 1b.

6.10. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre a fração de conversão (α) e efeito de compensação cinética.

A variação da energia de ativação com a extensão de conversão foi originalmente observada por Flynn e Wall e aplicada em método isoconversional. Quando a variação de E_a versus α possui valor menor que 10%, considera-se que esses parâmetros são independentes e o valor da energia de ativação como constante. Quando ocorre uma variação mais pronunciada provavelmente indica um mecanismo mais complexo. Essa dependência pode revelar a complexidade do processo, mas também pode identificar o mecanismo ^[85,86,87].

A noção habitual de mecanismo é usualmente utilizada para designar a seqüência de passos elementares envolvidos no processo. Essa informação abrangente em princípio não pode ser obtida de dados de análise térmica. Apenas as reações que induzem a mudança das propriedades medidas são acessíveis à observação. Nesse contexto seria razoável usar o termo “esquema cinético”. Este pode ser definido como uma seqüência de passos que afetam uma mudança em uma propriedade física medida pela técnica de análise térmica.

O método isoconversional aplicado a um processo de múltiplas etapas revela a dependência de E_a sobre α . Por esse motivo, essa dependência deve ser considerada como uma fonte de informação que passa a mostrar a complexidade do processo, mas também é utilizada para identificar o seu regime cinético.

A forma de dependência de E_a sobre α pode ser identificada pelos dados obtidos como reação: competitiva, independente, consecutiva e reversível, bem como as reações dificultadas pela difusão.

Um incremento da dependência de E_a sobre α é definida como reação competitiva, embora seja através de algumas reações independentes e consecutivas é que podem dar origem a essa dependência. Esta interpretação pode ser aplicada na decomposição térmica de muitos polímeros e observada essa dependência em todo intervalo de conversão ou freqüentemente no início da decomposição térmica [86].

Uma diminuição de E_a sobre α corresponde a um esquema cinético de uma reação reversível seguida de uma de caráter irreversível. A energia de ativação (E_a) é limitada pela soma dos valores da energia de ativação da reação irreversível e da entalpia na reação reversível a baixa conversão e pela energia de ativação a alta conversão.

Quando ocorre uma diminuição de E_a sobre α apresentando uma curva de forma convexa pode ser característica do esquema de uma reação consecutiva. Ela não é aplicável apenas a processos de reações consecutivas, mas para reações com regime de cinética de difusão. Baixo valor da energia de ativação e alto grau de conversão são características de regime de difusão [88,89,90].

Estudos cinéticos que envolvem reações homogêneas são importantes para avaliação dos parâmetros cinéticos como energia de ativação e fator pré-exponencial, pois estes podem ser considerados indicativos de mecanismo da reação. Porém em reações heterogêneas estes parâmetros perdem sua relevância e são questionados, pois os conceitos ordem de reação e concentração não são aplicáveis como, por exemplo, nas reações no estado sólido. A literatura indica que a energia de ativação é dependente de alguns fatores tais como geometria, distribuição e razão de aquecimento da amostra, tamanho de partículas, impurezas e atmosfera utilizada e do modelo

cinético. Desta forma, torna-se importante o questionamento a respeito da aplicabilidade desses parâmetros na prática, isto é, se estes parâmetros têm algum significado para sua aplicação prática. A resposta parece verdadeira, pois se observa que para reações similares ou para uma dada reação sob várias condições experimentais, tem sido verificada uma relação linear entre o logaritmo do fator experimental e a energia de ativação. Desse modo uma mudança em um parâmetro é compensada por uma correspondente variação do outro. Esse comportamento da dependência da energia de ativação (E_a) versus $\ln A$, é chamado de Efeito da Compensação Cinética ou Efeito Isocinético e é expressa matematicamente como:

$$\ln A = a + bE$$

em que a e b são constantes características do sistema ^[91,92,93,94,95,96,97].

A dependência da energia de ativação sobre α e efeito de compensação cinética (ECC) foi observado para reações de decomposição térmicas de amostras de filmes de PHB, PET-R e blendas PHBPET-R obtidas por mistura mecânica e a partir da solução 1 (1a e 1b) e solução 2.

Os parâmetros cinéticos foram determinados utilizando o método isoconversional de Flynn – Wall - Ozawa (FWO).

A Figura 61 apresenta a dependência da energia de ativação (E_a) sobre a fração conversional (α). Observa-se que ocorre aumento acentuado na energia de ativação (E_a) na fração conversional α , entre 0,05 – 0,95. Esse formato de curva indica um tipo de reação característica chamada de concorrente (competitivas) através de alguma reação independente e consecutiva. O PHB utilizado apresenta uma massa molar com distribuição muito grande, que vai de 500 a 6350000 ^[81]. Essa variação na distribuição

da massa molar pode ser o indicativo da variação na energia de ativação em função da conversão fracional α , apresentando uma reação bastante complexa embora apresente um mesmo mecanismo.

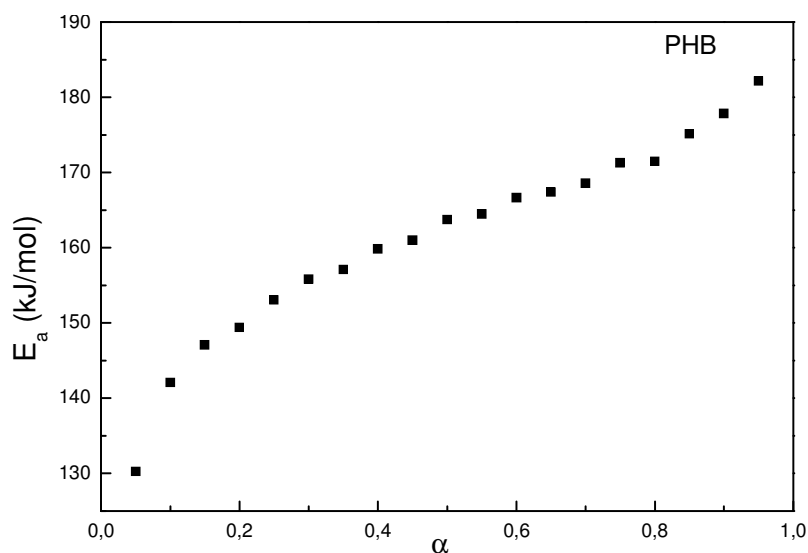


Figura 61. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB.

Mesmo sendo uma reação complexa, ela apresenta efeito de compensação cinética, pois ao plotar $\ln A$ versus E_a, (Figura 62) as intersecções dos pontos apresentam uma reta, indicando mecanismo similar em todo o intervalo estudado.

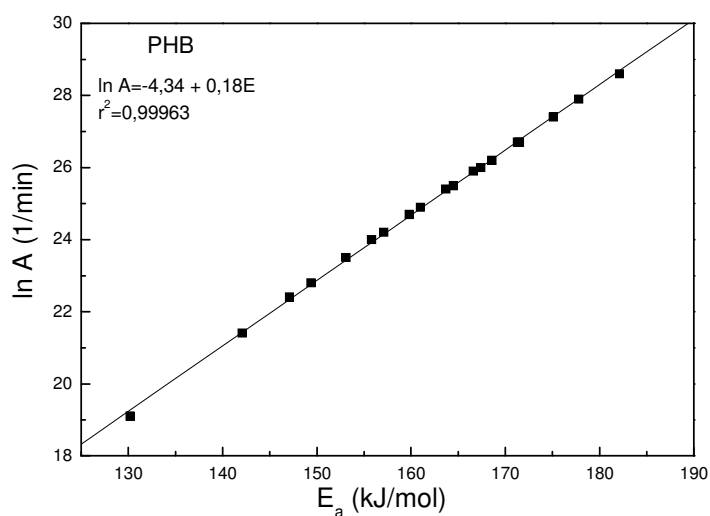


Figura 62. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB individual (pó).

A Figura 63 apresenta E_a versus α do PET-R em duas etapas. Para a primeira etapa a E_a versus α apresenta valores que podem ser considerados constantes, estando abaixo de 10%. Para a segunda etapa, o valor da E_a apresenta aumento sobre α indicando uma reação mais complexa podendo ser comparado com a reação de decomposição do PHB.

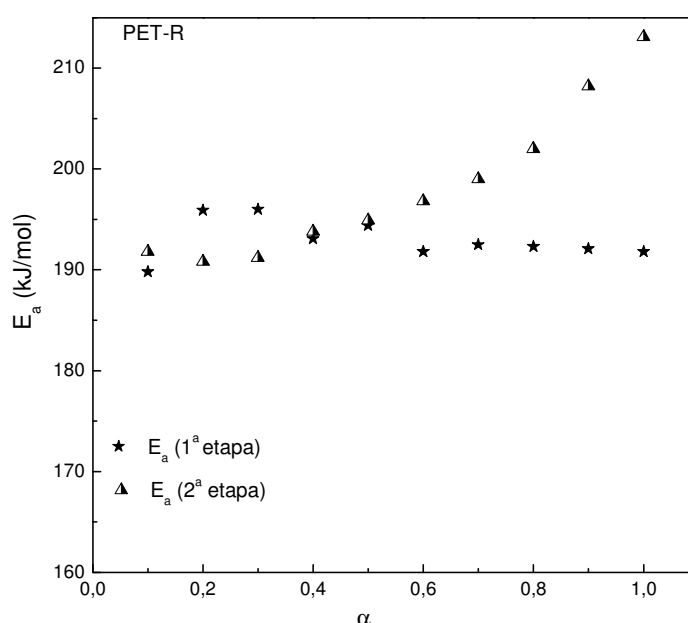


Figura 63. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R.

A Figura 64 apresenta efeito de compensação cinética para a primeira e segunda etapa de decomposição do PET-R. Essa reação é bastante complexa apresentando mecanismo distinto para a primeira e segunda etapa. Para a primeira etapa o efeito de compensação cinética apresenta dispersão dos pontos. A segunda etapa apresenta efeito de compensação cinética mais acentuada, ocorrendo neste caso uma melhor linearidade dos pontos.

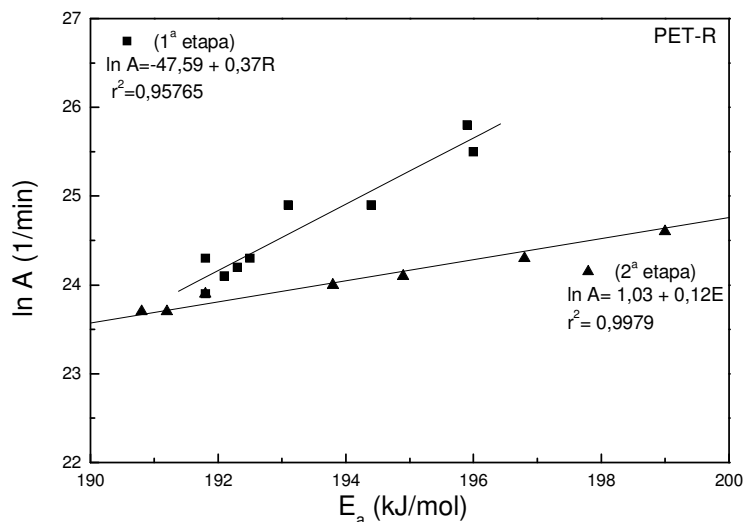


Figura 64. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R individual (garrafa).

A energia de ativação média das duas etapas (E_{a1} e E_{a2}) apresenta valores próximos da média calculada para toda a extensão de conversão α . Para o PET-R, a conversão em toda a extensão ($0,05 < \alpha < 0,95$) apresenta valor médio de E_a igual a 195,8 kJ/mol (Tabela 12) e para as duas etapas $(193,0 + 198,2)/2$, 195,6 kJ/mol.

6.10.1. Dependência da energia de ativação para o PHB e PERT-R nas blendas PHBPET-R MM.

A Figura 65 apresenta E_a versus α para a decomposição térmica do PHB contido nas blendas de PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) obtidas por mistura mecânica. A energia de ativação foi obtida em toda a extensão de conversão α (uma etapa) para todas as amostras. As amostras 8/1 e 1/1 apresentam aumento da energia de ativação em função de α . A amostra de PHBPET-R 1/8 apresenta E_a versus α com valores considerados constantes.

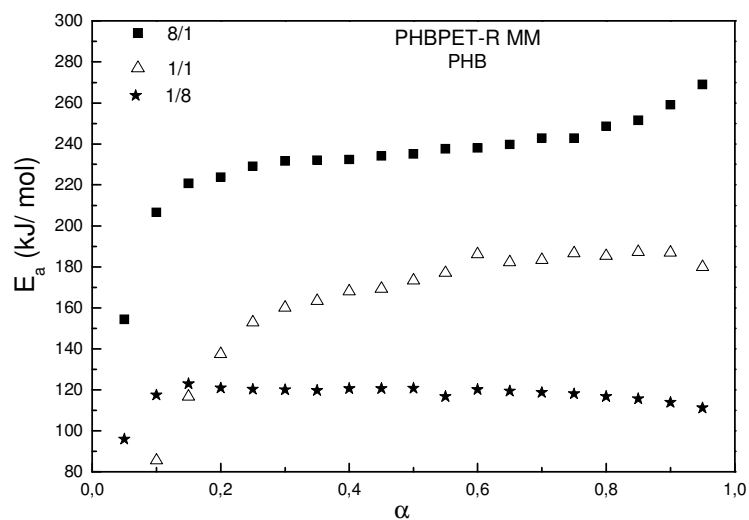


Figura 65. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB nas blends de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 mistura mecânica.

Aplicando a relação $\ln A$ versus E_a (Figura 66) para essas amostras verifica-se que todas apresentam linearidade com coeficiente de correlação próximo de 1.

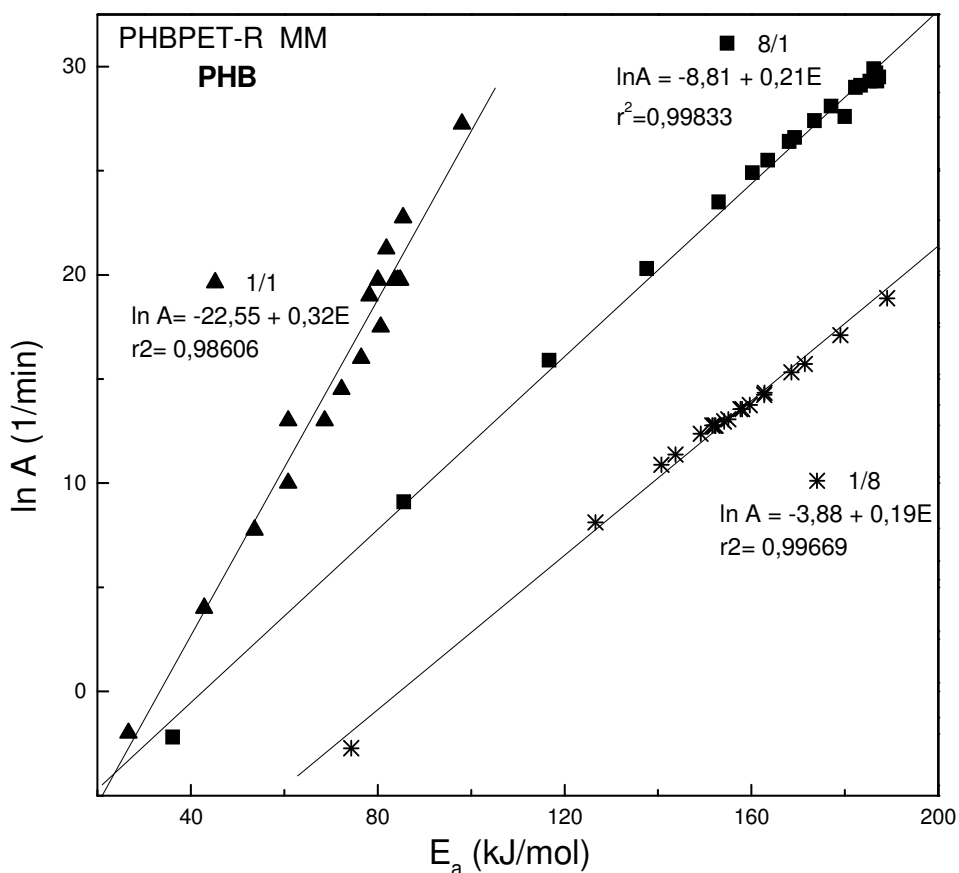


Figura 66. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) mistura mecânica.

A Figura 67 apresenta os parâmetros cinéticos E_a versus α para a decomposição do PET-R nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) MM. A amostra PHBPET-R 8/1 apresenta diminuição da energia de ativação em função da conversão fracional α . O aspecto da curva apresentada para a amostra PHBPET-R 8/1 é característica de reação consecutiva com regime de difusão onde ocorre alta conversão com baixa energia de ativação.

As amostras de PHBPET-R 1/1 e 1/8 apresentam duas etapas de energia de ativação em função de α . Os parâmetros cinéticos para essas reações estão

relacionados na Tabela 13. Para a amostra PHBPET-R 1/1, a primeira etapa ocorre com pequeno aumento da energia de ativação em função de α e para a segunda etapa a energia de ativação permanece constante. De maneira similar ocorre para a amostra PHBPET-R 1/8, com pequeno aumento da energia de ativação para a primeira etapa e valor considerado constante para a segunda etapa.

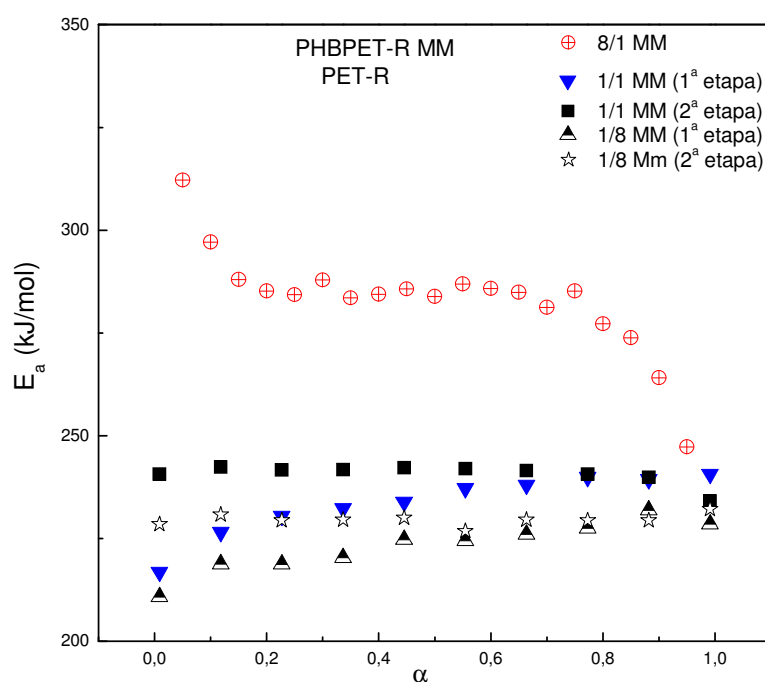


Figura 67. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R nas blends de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 mistura mecânica.

Na Figura 68 são apresentados os resultados do efeito de compensação cinética para as amostras PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) mistura mecânica. A amostra PHBPET-R 8/1 apresenta efeito de compensação cinética para toda a extensão de conversão, indicando a ocorrência de um mesmo mecanismo embora ocorra dispersão de alguns pontos. As amostras PHBPET-R 1/1 e 1/8 apresentaram efeito de compensação cinética em duas etapas. O efeito de compensação cinética para o PHBPET-R 1/1 tanto

para a primeira como para a segunda etapa apresenta melhor linearidade que para o PHBPET-R 1/8.

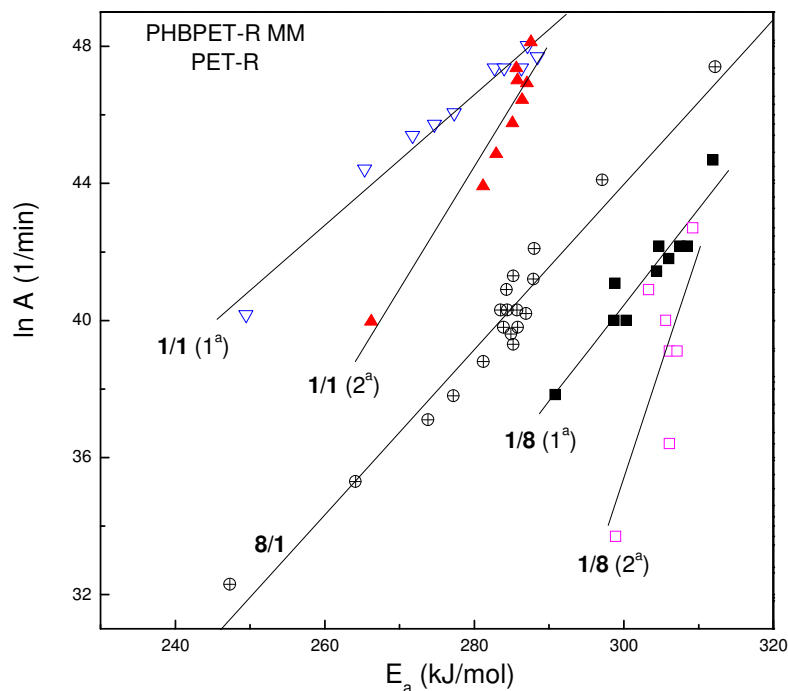


Figura 68. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) mistura mecânica.

A decomposição térmica do PET-R apresenta um processo mais complexo que o PHB também nas blendas de mistura mecânica.

6.10.2. Dependência da energia de ativação para o PHB e PERT-R nas blendas solução 1b

A Figura 69 apresenta a dependência da E_a sobre α para decomposição do PHB nas amostras de filmes PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8) obtidos em solução 1b. O PHB contido no PHBPET-R 8/1 apresenta decomposição térmica com duas etapas, indicando mecanismo distinto para cada etapa. Para ambas as etapas a E_a se mantém com valores considerados constantes. As amostras PHBPET-R 1/1 e 1/8 apresentam uma única etapa em toda a extensão, mas com mecanismo diferentes, a primeira

ocorre com diminuição da E_a e a segunda com aumento. Os parâmetros cinéticos para essas reações são relacionados na Tabela 13.

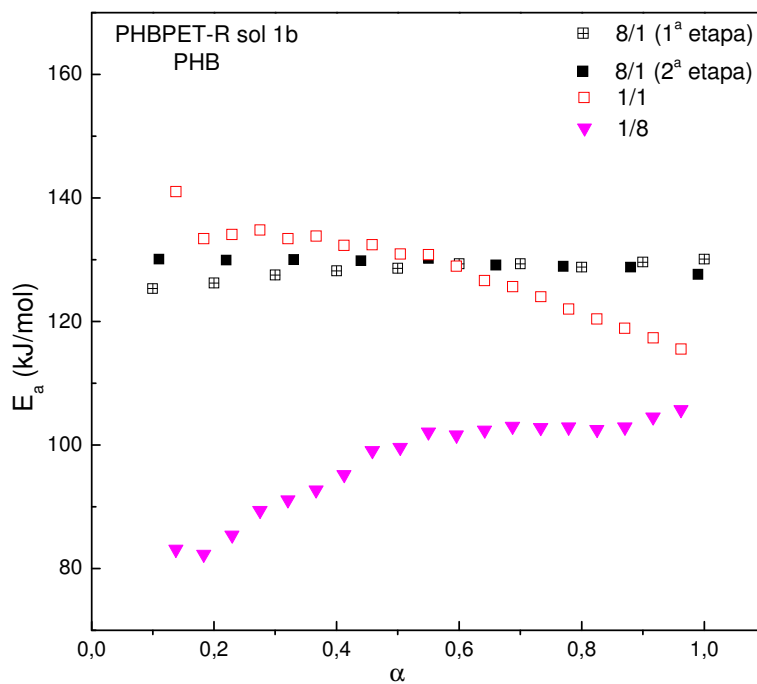


Figura 69. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, solução 1b.

Na Figura 70 são observados o efeito de compensação cinética para essas reações.

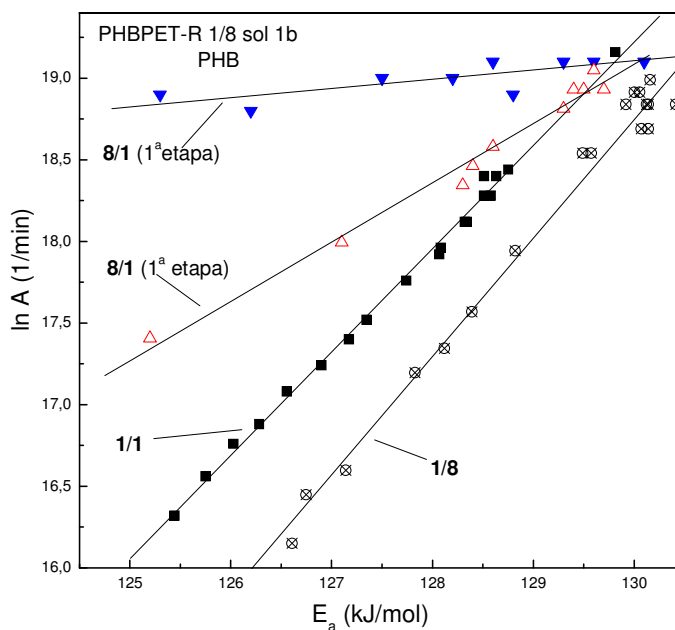


Figura 70. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1b.

A E_a versus α do PET-R nas blendas PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 são apresentadas na Figura 71. As amostras 8/1 e 1/1 se decompõem com variação da energia de ativação, aumentando para a primeira e diminuindo para a segunda em função da fração conversional α . A amostra 1/8 apresenta duas etapas de decomposição térmica, e nas duas etapas a energia de ativação sofre pouca variação em função de α .

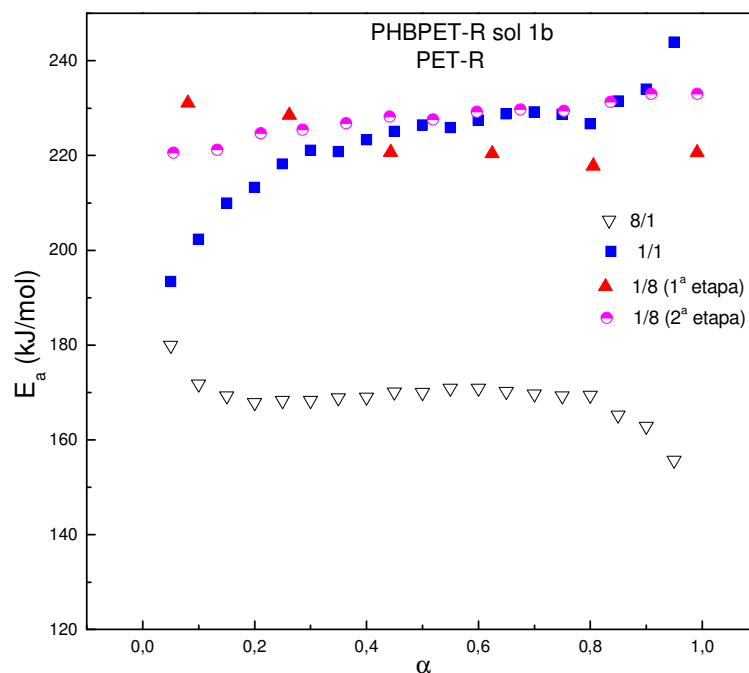


Figura 71. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1b.

O efeito de compensação cinética para a decomposição térmica de PET-R nas blendas 8/1, 1/1 e 1/8, solução 1b, é apresentada na Figura 72. As amostras PHBPET-R 8/1 e 1/1 apresentam efeito de compensação cinética, embora a primeira apresente uma maior dispersão de pontos, indicando uma reação mais complexa do que a segunda. O efeito de compensação cinética para o PHBPET-R 1/8 ocorreu em duas etapas indicando que esta reação ocorreu com dois mecanismos diferentes.

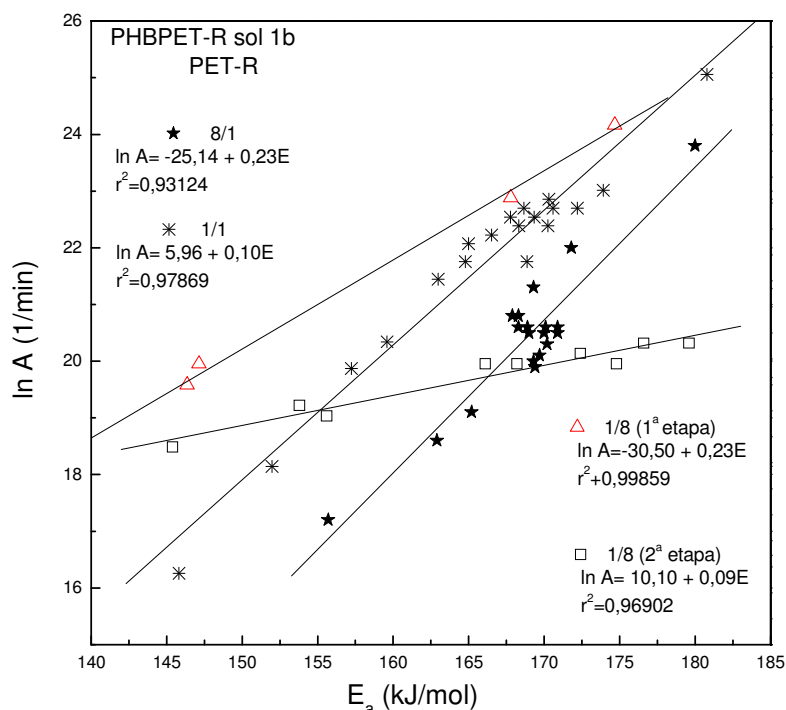


Figura 72. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1b.

6.10.3. Dependência da energia de ativação para o PHB e PERT-R nas blendas da solução 1a

A Figura 73 apresenta curvas referentes à dependência da E_a x α , para decomposição térmica do PHB nas blendas PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1a. A amostra PHBPET-R 8/1 apresenta decomposição térmica em duas etapas e os valores da energia de ativação se mantêm constante em ambas as etapas. Para as amostras PHBPET-R 1/1 e 1/8, essa relação de E_a versus α ocorre de forma inversa, aumentando para a primeira e diminuindo para a segunda.

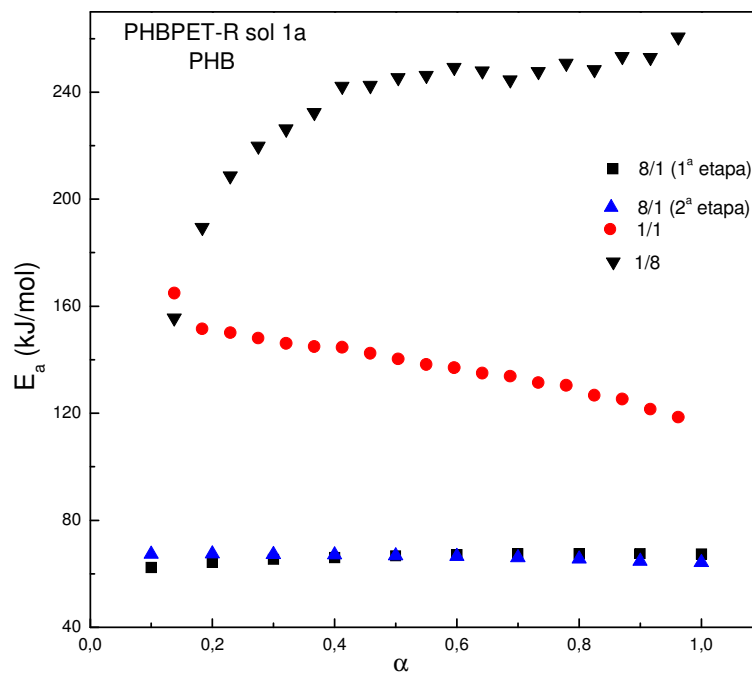


Figura 73. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PHB nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1a.

O efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica para o PHB nas amostras PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1a são apresentadas na Figura 74. A amostra PHBPET-R 8/1 apresenta duas etapas de compensação cinética indicando mecanismo diferente para cada etapa e as amostras PHBPET-R 1/1 e 1/8 ambas apresentam um único efeito de compensação cinética.

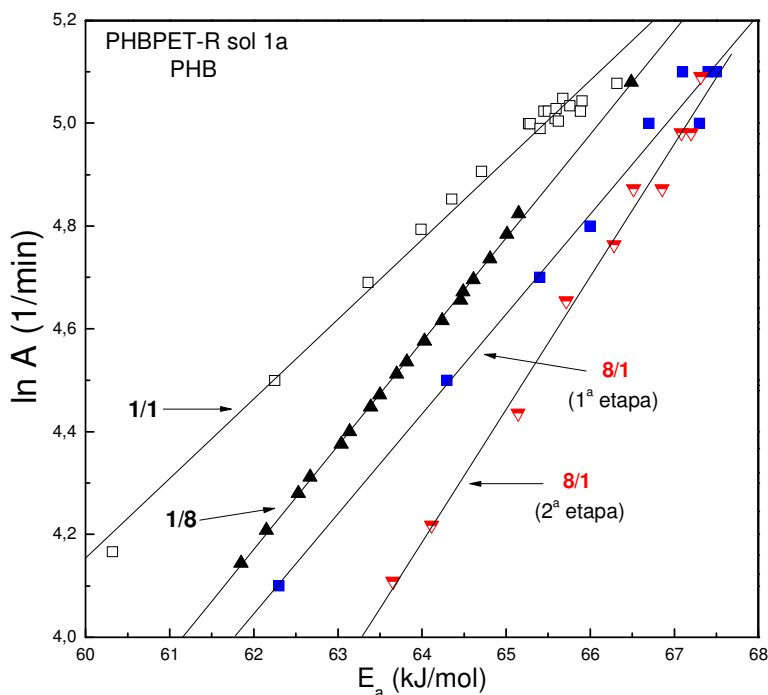


Figura 74. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PHB contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1a.

Na Figura 75 são apresentadas curvas do perfil de dependência de energia de ativação em função de α , para decomposição térmica do PET-R nas amostras de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, solução 1a. A decomposição térmica da amostra PHBPET-R 8/1 ocorre em duas etapas, sendo que a primeira ocorre com aumento da energia de ativação e a para a segunda essa energia se mantém constante. A amostra de PHBPET-R 1/1 apresenta decomposição térmica do PET-R também em duas etapas e em ambas a energia de ativação se mantém constante. Para a amostra PHBPET-R 1/8 o PET-R se decompõem em uma única etapa e a energia de ativação se mantém constante até quase 80% da reação, ocorrendo diminuição dessa energia nos 20% finais da reação.

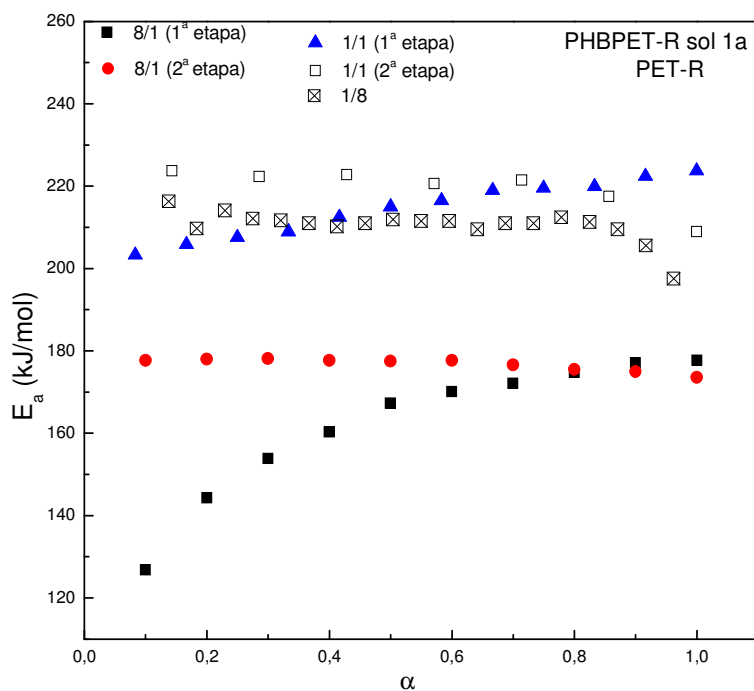


Figura 75. Dependência da energia de ativação (E_a) sobre (α) para a decomposição térmica do PET-R nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 solução 1a.

A Figura 76 apresenta efeito de compensação cinética para a decomposição térmica do PET-R nas blendas PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, solução 1a. As amostras de PHBPET-R 8/1 e 1/1 apresentam efeito de compensação cinética para a decomposição térmica em duas etapas cada um, respectivamente. Já a amostra de PHBPET-R 8/1 apresenta efeito de compensação cinética em uma única etapa para toda a extensão da conversão de α , embora ocorra dispersão dos pontos e baixo valor de coeficiente de correlação, com $r^2=0,8872$. Os valores dos parâmetros cinéticos são apresentados na tabela 13.

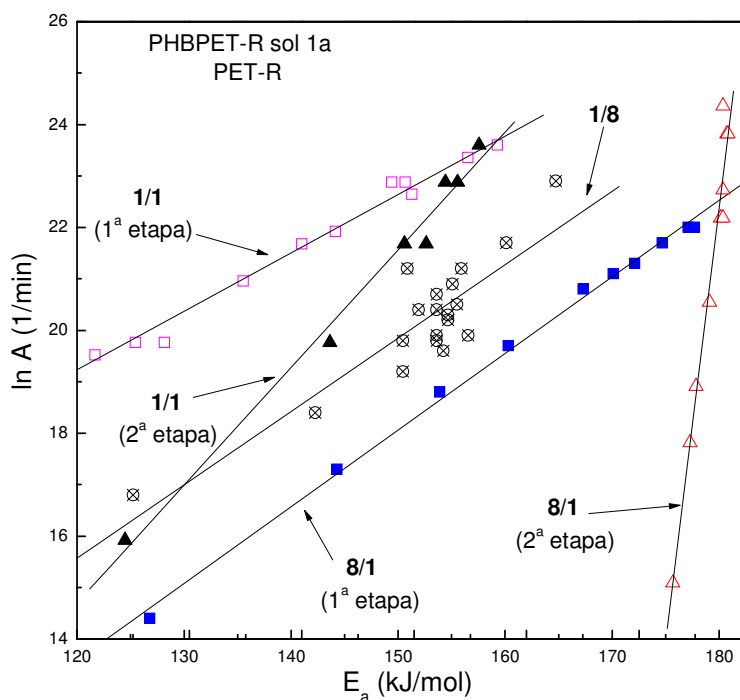


Figura 76. Efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica do PET-R contido nas blendas PHBPET-R (8/1, 1/1 e 1/8), solução 1a.

Em todas as amostras de PHBPET-R, a decomposição térmica do PHB apresenta comportamento mais previsível do que a do PET-R indicando que a decomposição térmica desse último ocorre de maneira mais complexa.

A Tabela 13 apresenta os valores dos parâmetros de compensação do ECC obtidos para decomposição térmica das amostras de PHB, PET-R individuais e desses polímeros nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 8/1 em mistura mecânica e em solução (solução 1a e 1b).

Tabela 13. Parâmetros de compensação cinética (a , b e r) para efeito de compensação cinética para reação de decomposição térmica de PHB, PET-R individual e nas blendas PHBPET-R.

Amostra	PHB/PET-R		a (kJ/mol)	B	r	
PHB	1	-	-4,34	0,18	0,99663	
PET-R	1	-	-47,59	0,37	0,95765	
	2	-	1,03	0,12	0,9977	
PHBPET-R MM	8/1	PHB	-8,81	0,21	0,99669	
		PET-R	-28,29	0,24	0,97577	
	1/1	PHB	-22,55	0,32	0,98606	
		PET-R ₁	10,48	0,09	0,98237	
	1/8	PET-R ₂	-37,68	0,29	0,95885	
		PHB	-3,85	0,19	0,99669	
PHBPET-R sol 1b	8/1	PET-R ₁	11,71	0,08	0,95687	
		PET-R ₂	-27,71	0,25	0,90396	
		PHB ₁	12,52	0,05	0,74427	
	1/1	PHB ₂	-21,75	0,31	0,96007	
		PET-R	-25,14	0,23	0,93124	
		PHB	-16,5	0,27	0,99793	
	1/8	PET-R	5,96	0,10	0,97869	
		PHB	-3,62	0,17	0,99844	
		PET-R ₁	-19,47	0,22	0,99946	
		PET-R ₂	13,72	0,07	0,9398	
		8/1	PHB ₁	-7,45	0,19	0,99921
			PHB ₂	-13,13	0,27	0,99947
PET-R ₁	-4,28		0,15	0,9985		
PHBPET-R sol 1a	1/1	PET-R ₂	-38,96	0,34	0,9942	
		PHB	-14,14	0,25	0,99965	
		PET-R ₁	6,79	0,10	0,99343	
	1/8	PET-R ₂	-19,10	0,21	0,99308	
		PHB	-1,46	0,18	0,99366	
		PET-R	-35,83	0,30	0,8872	

Os valores da Tabela 13 indicam que as amostras estudadas apresentam efeito de compensação cinética para a decomposição térmica do PHB e do PET-R contido nas blendas, com coeficiente de correlação bom, exceto o PHB na amostra PHBPET-R 8/1 solução 1b e PET-R amostra PHBPET-R 1/8 solução 1a.

A Figura 77 apresenta o efeito de compensação cinética para o PHB individual e para o PHB contido nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidas em mistura mecânica, solução 1a e 1b. Pelos valores apresentados, com coeficiente de correlação próximo de 1, o efeito de compensação cinética indica que a decomposição térmica do PHB individual e deste nas respectivas blendas ocorrem segundo o mesmo mecanismo.

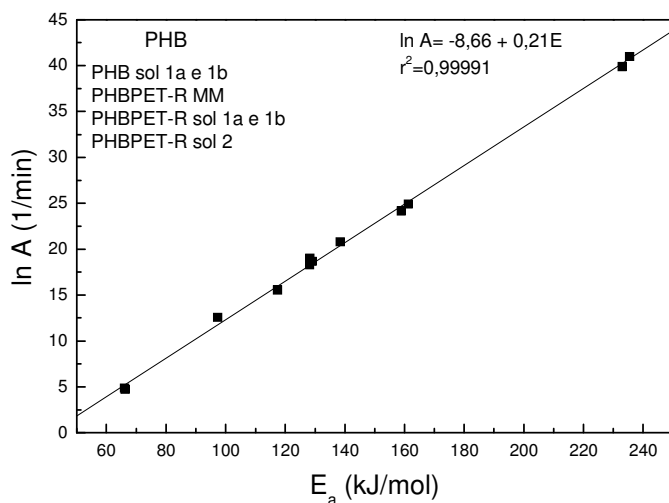


Figura 77. Efeito de compensação cinética para decomposição térmica do PHB individual e nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 8/1, respectivamente (mistura mecânica, solução 1a, solução 1b e solução 2).

Na Figura 78 são apresentados os resultados do efeito de compensação para o PET-R individual e desse polímero nas blendas PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 obtidas por mistura mecânica e em solução 1a e 1b. Pelos resultados obtidos, tais como coeficiente de correlação próximo de um e distribuição dos pontos no gráfico com baixa dispersão, pode-se também afirmar que o PET-R individual e deste nas blendas estudadas apresentam o mesmo mecanismo de decomposição térmica.

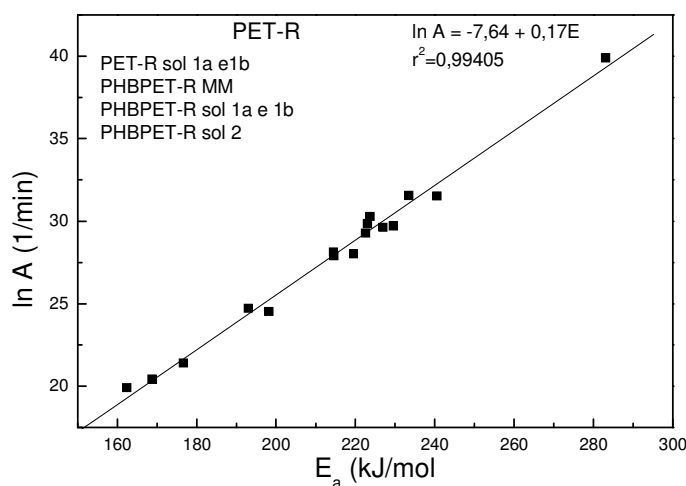


Figura 78. Efeito de compensação cinética para decomposição térmica do PET-R individual e nas blendas de PHBPET-R 8/1, 1/1 e 8/1, respectivamente (mistura mecânica, solução 1a, solução 1b e solução 2).

A Tabela 14 apresenta os resultados da energia de ativação (E_a), $\ln A$ e desvio padrão (S) para o PHB e PET-R individuais e desses polímeros nas respectivas blendas. Esses resultados são apresentados para decomposição térmica do polímero em uma etapa ou em duas etapas. Quando o resultado é apresentado em uma única linha, corresponde a uma etapa e caso seja apresentado em duas linhas, esse resultado corresponde a duas etapas.

Tabela 14. Energia de ativação e $\ln A$ do PHB e PET-R individual e das blendas PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 para mistura mecânica e das soluções 1a e 1b.

Amostra	PHB/PET-R	PHB		PET-R	
		$E_a \pm S$ (kJ/mol)	$\ln A \pm S$ (1/min)	$E_a \pm S$ (kJ/mol)	$\ln A \pm S$ (1/min)
PHB	1	161,3 ± 13,0	24,92 ± 2,37	-	-
PET-R	1	-	-	193,0 ± 1,9	24,71 ± 0,65
	2	-	-	198,2 ± 7,6	24,53 ± 0,91
PHBPET-R (MM)	8/1	233,0 ± 23,6	39,90 ± 4,45	283,1 ± 12,7	39,89 ± 3,14
	1/1	158,9 ± 40,1	24,15 ± 8,32	233,5 ± 7,4	31,56 ± 0,70
	1/1	-	-	240,6 ± 2,4	31,52 ± 0,74
	1/8	117,4 ± 5,9	15,54 ± 1,32	223,1 ± 6,1	29,85 ± 0,5
	1/8	-	-	229,6 ± 1,4	29,71 ± 0,38
PHBPET-R (sol 1b)	8/1	128,3 ± 1,6	19,01 ± 0,11	168,8 ± 4,5	20,42 ± 1,31
	8/1	129,0 ± 1,4	18,67 ± 0,45	-	-
	1/1	128,2 ± 7,0	18,30 ± 1,89	222,6 ± 11,5	29,28 ± 1,24
	1/8	97,3 ± 7,6	12,57 ± 1,29	223,7 ± 5,7	30,29 ± 1,30
	1/8	-	-	227,0 ± 4,6	29,62 ± 0,30
PHBPET-R (sol 1a)	8/1	66,1 ± 1,7	4,86 ± 0,82	162,4 ± 16,5	19,91 ± 2,45
	8/1	66,3 ± 1,1	4,73 ± 0,31	176,7 ± 1,5	21,41 ± 0,55
	1/1	138,5 ± 11,6	20,8 ± 2,92	214,5 ± 6,6	28,13 ± 0,68
	1/1	-	-	219,6 ± 5,1	28,02 ± 1,12
	1/8	235,5 ± 25,9	40,99 ± 4,72	214,6 ± 5,2	27,91 ± 1,43

S = Desvio padrão

Observando os valores da Tabela 13 e 14 e comparando esses resultados com a decomposição térmica do PHB e PET-R, conclui-se que apresentam comportamentos similares individualmente ou nas blendas e que o PET-R normalmente apresenta reação com mais de um mecanismo.

6.11. Testes preliminares de degradabilidade

Amostras de filmes de PHBPET-R obtidos em solução pela rota 2 (solução 2), foram avaliadas em ambientes diversos para obter uma resposta positiva em relação à degradabilidade. Foram avaliados cinco ambientes distintos: a) sem nenhuma fonte de degradação, b) absorção direta da radiação solar e isenta de contaminações de partículas, c) solo úmido de jardim, d) água tratada da rede pública e e) água servida (água residual doméstica proveniente de cozinha) antes do descarte na rede de esgoto.

Foram avaliadas as amostras de filmes de PHB, PET-R e PHBPET-R 1/8, 1/4, 1/2, 1/1, 2/1, 4/1, e 8/1 durante 5 meses (novembro - março). Essas amostras foram divididas em cinco partes e cada parte foi colocada em eppendorf de 2,0 mL com tampa lisa. Os eppendorf foram perfurados na ponta para haver deslocamento de umidade através das amostras.

6.11.1. Amostras isoladas de fontes degradativa.

A Figura 79 apresenta fotomicrografias de filmes de amostras de PHB, PET-R e PHBPET-R 8/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8 os quais não foram colocados em ambientes propícios à degradação. Essas amostras foram acondicionadas em vasilhame seco e hermeticamente fechadas, isento de umidade e de radiação solar, não sofrendo, portanto nenhuma degradação por motivo externo.



a) PET-R



b) PHBPET-R 1/8



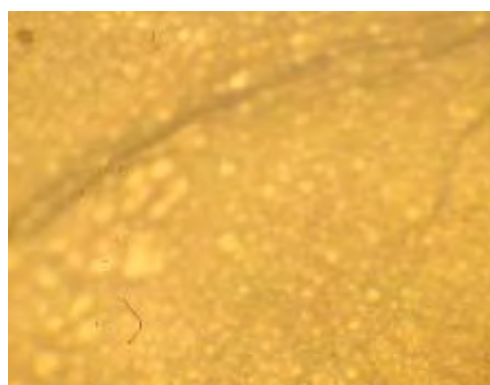
c) PHBPET-R 1/4



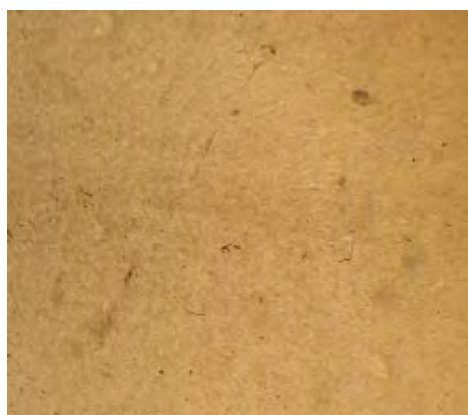
d) PHBPET-R 1/2



e) PHBPET-R 1/1



f) PHBPET-R 2/1



g) PHBPET-R 4/1



h) PHBPET-R 8/1



i) PHB

Figura 79. Fotomicrografias de filmes de PET-R (a), PHBPET-R 1/8 (b), 1/4 (c), 1/2 (d), 1/1 (e), 2/1 (f), 4/1 (g), 8/1 (h) e PHB (i) isentos de fatores degradativo.

6.11.2. Amostras avaliadas por radiação solar

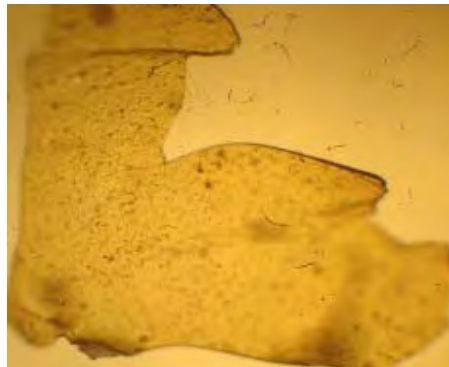
As amostras avaliadas pela radiação solar, foram acondicionadas juntamente com o eppendorf em vidro de 500 mL, transparente e tampa de rosca, para ficar ausente de umidade e partículas ambientais. O vasilhame de vidro foi colocado sobre telhado de telhas de cerâmica em posição suficiente para receber os raios solares o dia todo.

A Figura 80 apresenta fotomicrografias das amostras de PHB, PET-R e PHBPET-R 8/1, 4/1/ 2/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8 as quais foram avaliadas quanto ao poder degradativo da radiação solar. Todas as amostras tiveram suas propriedades modificadas, tornando

altamente quebradiças ao simples toque e com isso a cristalinidade deve estar aumentada. A coloração variou de amarela clara para o PET-R (a), âmbar para as amostras intermediárias (b-h) a laranja para o PHB (i).



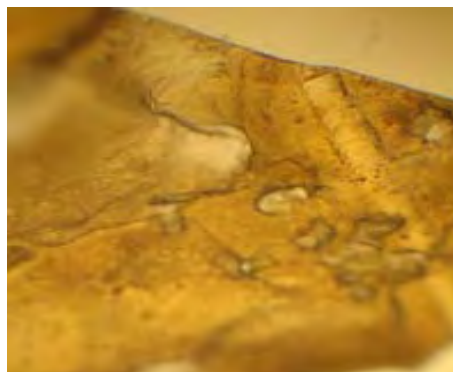
a) PET



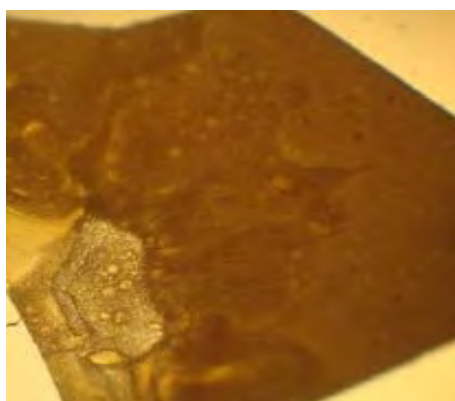
b) PHBPET-R 1/8



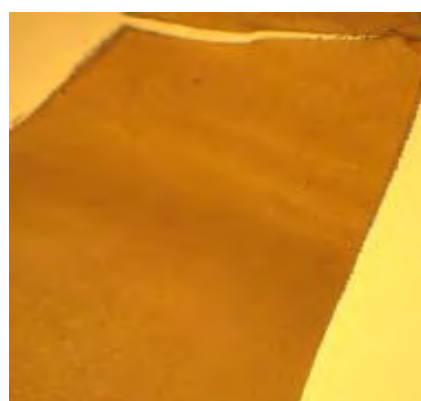
c) PHBPET-R 1/4



d) PHBPET-R 1/2



e) PHBPET-R 1/1



f) PHBPET-R 2/1



g) PHBPET-R 4/1



h) PHBPET-R 8/1



i) PHB

Figura 80. Fotomicrografias de filmes de PET (a), PHBPET-R 1/8 (b), 1/4 (c), 1/2 (d), 1/1 (e), 2/1 (f), 4/1 (g), 8/1 (h), e PHB (i), avaliadas pelo poder degradativo da radiação solar direta.

Pelas de fotomicrografias foi possível observar apenas a variação de coloração das amostras, ficando mais evidente que ocorreu transformação de propriedades quando necessário o seu manuseio.

6.11.3. Amostras avaliadas em solo úmido de jardim

As fotomicrografias das amostras de PHB, PET-R e PHBPET-R avaliadas em solo úmido são apresentadas na Figura 81. Em vasilhame de 10L de capacidade foi adicionado solo úmido de jardim, até aproximadamente 5 cm da borda superior. Os eppendorf contendo as amostras foram introduzidos no solo com a ponta para baixo

para facilitar a mobilidade de umidade através das amostras. O solo do vasilhame foi mantido constantemente úmido.

Os filmes de PET-R e PHBPET-R 1/8, Figura 81a e 81b, apresentam superfície, observada por microscopia óptica, isenta de ataque degradativo. Esses filmes são similares ao da parte respectiva que não foi exposta a agentes degradativos. A fotomicrografias do filme de PHBPET-R 1/4, (81c) apresenta regiões escuras em sua superfície indicando que pode ter iniciado processo degradativo nesses pontos. A partir da fotomicrografias do filme de PHBPET-R 1/2 (81d) observa-se regiões de desgastes não somente na superfície, mas em todo o corpo atingindo ambas as superfícies. Esses filmes são formados por pequenas esferas aglutinadas uma sobre a outra. No processo degradativo essas esferas vão se soltando em camadas formando uma outra camada contendo esferas visíveis e aflorando na superfície. Essas observações podem ser estendidas para as amostras de PHBPET-R 1/2, 1/1, 2/1, 4/1 e 8/1. A amostra do filme contendo PHB individual se dissolveu no meio do solo, não sendo possível fotografá-la.



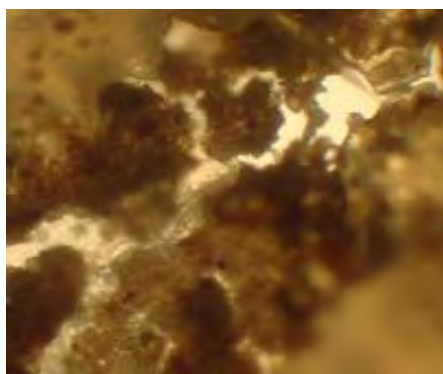
a) PET



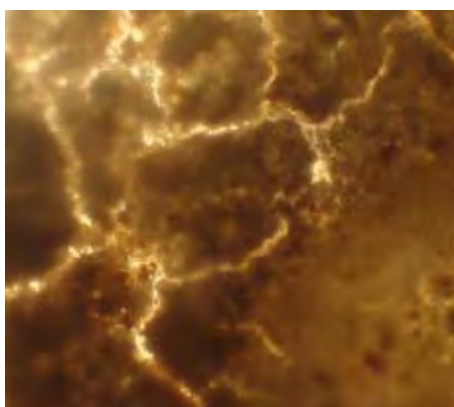
b) PHBPET-R 1/8



c) PHBPET-R 1/4



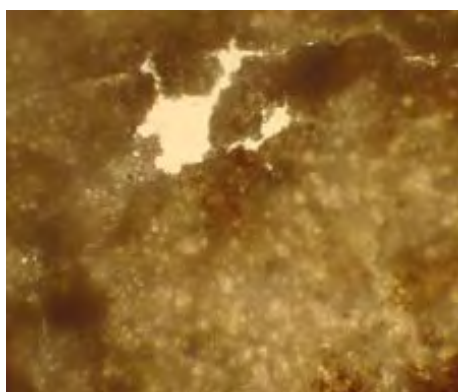
d) PHBPET-R 1/2



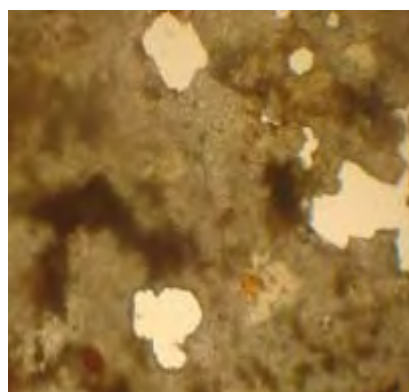
e) PHBPET-R 1/1



f) PHBPET-R 2/1



g) PHBPET-R 4/1



h) PHBPET-R 8/1

Figura 81. Fotomicrografias de filmes de PET-R (a) PHBPET-R 1/8 (b) 1/4 (c), 1/2 (d) 1/1 (e), 2/1 (f), 4/1 (g) e 8/1 (h) avaliadas em solo úmido de jardim.

Nesta etapa de trabalho não foi possível identificar qual polímero está contido nas esferas desses filmes e se o PET-R da blenda também sofreu decomposição ou foi somente o PHB.

6.11.4. Amostras avaliadas em meio aquoso de água tratada da rede pública.

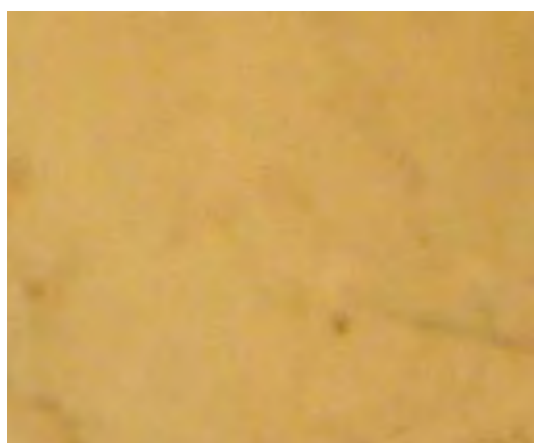
As amostras de PHB, PET-R, e blendas PHBPET-R 8/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8 foram testadas frente a meio aquoso de água tratada da rede pública. A Figura 82 apresenta fotomicrografias de amostras PHB, PET-R, e PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8.



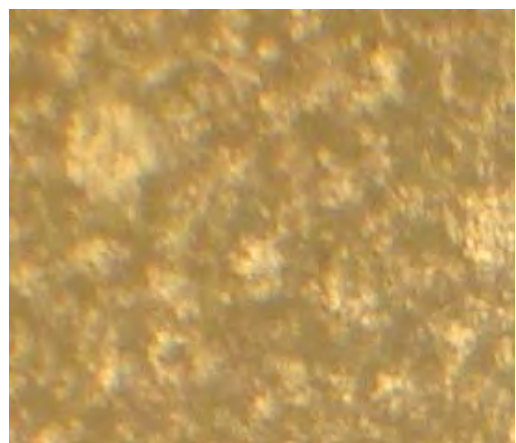
a) PET-R



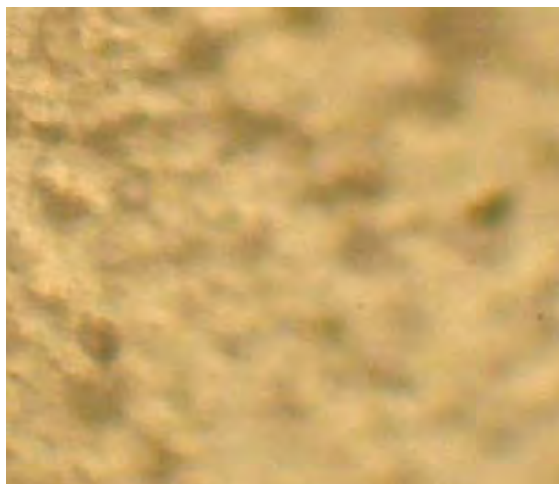
b) PHB



c) PHBPET-R 8/1



d) PHBPET-R 1/1



e) PHBPET-R-R 1/8

Figura 82. Fotomicrografias de filmes de PHB (a) PET-R (b) PHBPET-R 8/1 (c), PHBPET-R 1/1 (d), PHBPET-R 8/1 (e), após 5 meses em meio aquoso de água tratada da rede pública.

Foram apresentadas na Figura 82 apenas amostras de PHB, PET-R e PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8, respectivamente. Pela observação dessas amostras com fotomicrografias foi possível concluir que não sofreram processo degradativo frente à água tratada da rede pública.

6.11.5. Amostras avaliadas em meio aquoso de água servida (água residual doméstica proveniente de cozinha).

As amostras de PHB, PET-R, e blendas PHBPET-R 8/1, 1/1, 1/2, 1/4 e 1/8 foram testadas frente a meio aquoso através de água servida. A Figura 83 apresenta fotomicrografias de amostras PHB, PET-R, e PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8. Foram apresentadas as amostras extremas (8/1 e a 1/8) e a intermediária (1/1).



a) PET-R



b) PHB



c) PHBPET-R 8/1



d) PHBPET-R 1/1



e) PHBPET-R 1/8

Figura 83. Fotomicrografias de filmes de PHB (a)PET-R (b) PHBPET-R 8/1 (c) PHBPET-R 1/1 e PHBPET-R 8/1 (e), após 5 meses em meio aquoso de água servida.

Não foi observados efeitos degradativos para as amostras de PHB, PET-R e blendas de PHBPET-R, colocadas em presença de água servida.

Dos ambientes degradativos avaliados, foi obtida resposta positiva para as amostras avaliadas em solo úmido de jardim e de radiação solar. O solo úmido de jardim apresentou resposta positiva gradativamente para os filmes de PHBPET-R 1/4, 1/2, 1/1, 2/1, 4/1, 8/1 e PHB individual. A radiação solar apresenta ou resposta positiva para todas as amostras avaliadas, tanto para filmes de PHB e PET-R, como para as blendas de PHBPET-R.

6.12. Avaliação de amostras utilizando DSC

Os filmes de PHB, PET-R, PHBPET-R que foram submetidos à degradação em solo úmido de jardim, não foram avaliados por análise térmica TG ou DSC porque as amostras possuíam resíduos de solo em sua superfície e quase todas se dissolveram totalmente, tornando impossível essa tarefa.

A Figura 84 apresenta curvas DSC de PHB na forma de pó e PET-R tipo garrafa para o segundo aquecimento. Amostras de filmes de PHBPET-R 1/8, 1/1 e 8/1 que foram submetidos à degradação por radiação solar, foram avaliados por DSC. Essas amostras apresentaram picos de cristalização e de fusão do PHB contido na mistura, em temperatura com valores menores em relação ao PHB individual na forma de pó. O PET-R contido na mistura apresentou apenas pico de fusão e não ocorreu deslocamento de temperatura em relação ao PET-R individual tipo garrafa.

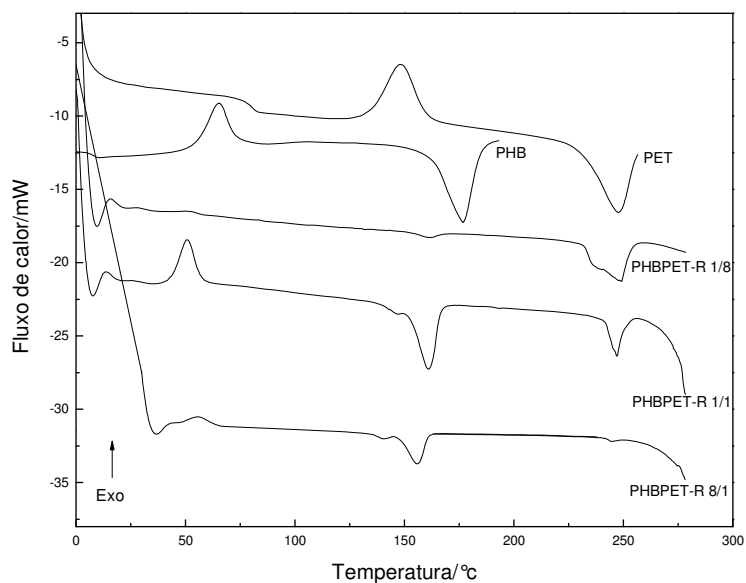


Figura 84. Curvas DSC de filmes de PHB e PET-R individuais não degradados e PHBPET-R 8/1, 1/1 e 1/8 os quais foram avaliadas pela radiação solar direta.

O PHB contido nas blendas de PHBPET-R que sofreram influência da radiação solar deve ter se fragmentado diminuindo sua massa molar, pois tanto a temperatura de cristalização quanto a de fusão deslocaram para valores mais baixos ^[29]. Já o PET-R contido na mistura apresenta pico de fusão em temperatura similar ao do PET-R individual garrafa indicando que esse componente não sofreu alteração da massa molar.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Garrafas de refrigerante pós-consumo tipo PET (PET-R) e PHB foram dissolvidas e obtidas soluções. Foi avaliado o processo de formação de filmes a partir de soluções de PHB, PET-R e misturas de soluções de PHB e PET-R (PHBPET-R) utilizando microscopia óptica. O aspecto dos filmes obtidos foi avaliado por Microscopia Óptica e por Microscopia Eletrônica de Varredura. Através dessas técnicas foi possível observar a porosidade dos filmes obtidos quando são acrescentadas quantidades crescentes de PET-R sobre PHB. Também foi possível observar a diferença de porosidade quando a mesma amostra é obtida a quente ou em temperatura ambiente.

Através do espectro de absorção no infravermelho verificou-se que os grupamentos químicos do PHB e do PET-R mantiveram invariáveis nas misturas, em todas as amostras obtidas, independente de como foram obtidas. Indicando a possibilidade da ocorrência de interação química fraca do grupo OH do fenol com o PET-R apresentando banda em torno de $3433\text{-}3444\text{ cm}^{-1}$.

Pelo perfil dos difratogramas de raios X obtidos para filmes de PHB, PET-R e blendas de PHBPET-R, verificou-se a cristalinidade aumentada quando o filme foi obtido pelo aquecimento da solução (solução 1b).

O estudo termoanalítico do PHB, PET-R e das blendas PHBPET-R tanto por TG/DTG como por DSC foi importante para a determinação dos principais eventos térmicos apresentados pelos componentes individuais e nas misturas, indicando a influência que cada um provoca sobre o outro. Foi possível observar com essas técnicas o efeito que os solventes e a temperatura provocam no perfil das curvas TG/DSC das blendas.

Com a obtenção de curvas TG/DTG em diferentes razões de aquecimento (5,10 e 20°C/min) obtiveram-se os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial de Arrhenius), para o PHB, PET-R e as blendas de PHBPET-R através do método não-isotérmico de Flynn-Wall-Ozawa, utilizando vários níveis de conversão α ($0,05 \leq \alpha \leq 0,95$).

Através dos parâmetros cinéticos foi determinada a dependência da energia de ativação (E_a) sobre α , e o efeito de compensação cinética, para as etapas de decomposição térmica do PHB e PET-R individuais e das respectivas decomposições desses polímeros nas blendas estudadas. Observou-se que a decomposição térmica do PHB individual ocorre em uma única etapa e PET-R em duas, indicando esta última como sendo mais complexa. A decomposição térmica do PET-R apresenta reação mais complexa que o PHB também nas misturas entre esses dois polímeros.

Através das médias da energia de ativação (E_a) e médias de $\ln A$ foi possível observar o efeito de compensação cinética para o PHB individual e nas respectivas blendas. Esse mesmo comportamento foi observado para o PET-R, embora esse último apresente pequena dispersão de pontos, confirmando com isso que a reação de decomposição térmica desse polímero seja mais complexa tanto individual como nas blendas.

O efeito degradativo foi positivo para o PHB em amostras com quantidade crescente desse polímero, quando submetido a um ambiente com radiação solar direta e em solo úmido de jardim. Curvas DSC de amostras submetidas à radiação solar direta, apresentaram deslocamento para temperaturas menores, para a fusão do PHB indicando a possibilidade desse polímero ter sofrido degradação e fragmentação com

diminuição da massa molar. Os resultados preliminares indicam que o PET-R não sofre degradação, no mesmo ambiente degradativo e tempo de exposição (5 meses) em comparação com o PHB.

Com esse trabalho foi possível obter filmes de PHBPET-R com porosidades variadas a partir de soluções, utilizando para isso processos diferentes e com forte potencial para uso como filtro. Isso evidencia pontos relevantes com contribuição ao meio ambiente, já que o PET-R é retirado de locais inadequados onde são descartados além do processo apresentar-se economicamente viável, pela diminuição do custo do produto final.

TRABALHOS FUTUROS

- Identificar qual polímero está contido nas esferas do filme PHBPET-R das preparações obtidas a partir das soluções 1a e 1b após degradação.
- Fazer testes reológicos nos filmes.
- Determinar transição vítrea dos filmes utilizando outra técnica (TMA).
- Fazer testes de porosidade para utilização desses filmes como material filtrante.

REFERÊNCIAS

- 1 ALLINGER, N. L. et al. **Organic chemistry**. 2nd ed. New York: Worth Publishers, 1976. 1024 p.
- 2 ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1991. 768 p.
- 3 PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. **Fundamentals of polymer science: an introductory text**. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1997. 478 p.
- 4 YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. 2nd ed. London: CRC Press. 1991. 443 p.
- 5 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 191 p.
- 6 ALFREY, T.; GURNEE, E. F. **Polímeros orgânicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1976. 131 p.
- 7 STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1990. 663p.
- 8 CHANDA, M. **Introduction to polymer science and chemistry: a problem solving approach**. New York: Taylor & Francis, 2006. 640 p.
- 9 PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL. Faculdade de Engenharia. Departamento de Engenharia Mecânica e Mecatrônica. **Processamento de polímeros**. Disponível em: <http://www.pucrs.br/feng/cei/eder/aula01/processamento_de_polimeros_elf.doc>. Acesso em: 26 jun. 2009.
- 10 MILTON, Q. et al. **The vocabulary and concepts of organic chemistry**. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 894 p.
- 11 PEZZIN, S. H. **Físico-química de polímeros**. Joinville: Centro de Ciências Tecnológicas. Disponível em: <<http://allchemistry.iq.usp.br/metabolizando/word-2/evolucao.doc>>. Acesso em: 20 jun. 2009.
- 12 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET. **O que é PET**. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/oqepet.php>>. Acesso em: 21 jun. 2009.
- 13 MANCINI, S.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 2, p. 68-75, 1998.

-
- 14 MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: Edgar Blücher, 2004. 328 p.
- 15 CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002. 183 p.
- 16 MOLINARI, D. **PHB Industrial**. Disponível em: <www.inovacao.unicamp.br/pipe/report/061030-phb.shtml>. Acesso em: 15 jun. 2009.
- 17 TRANSIÇÃO vítrea: uma importante propriedade para caracterização de materiais. **Boletim de Aplicação**. Disponível em: <http://www.micronal.com.br/artigos/tecnicos/transicao_vitrea.htm>. Acesso em: 18 jun. 2009.
- 18 EL-HADI, A. et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. **Polymer Testing**, v. 21, p. 665-674, 2002.
- 19 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**: fundamentals and applications to polymer science. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 158 p.
- 20 CÂNDIDO, G. M.; ALMEIDA, S. F. M. Processamento de laminados de compósitos poliméricos avançados com bordas moldadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 31-41, 2000.
- 21 TIMMONS, A. B. **Polímeros**: conceitos gerais. Disponível em: <<http://www2.dq.ua.pt/qne/doc/polimeros.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2009.
- 22 SILVA, G. A. **Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com vaniltriacetoxissilano**: comportamento morfológico e biodegradação. 2003. 105 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 23 SOUZA, J. L. et al. Thermal behavior of the maleic anhydride modified poly(3-hydroxybutyrate). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 673-677, 2007.
- 24 QUENTAL, A. C. **Blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli(propileno-co-eteno-co-1 buteno)**. 2000. 93 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 25 DIAS, D. S. et al. Application of non-isothermal cure kinetic on the interaction of poly(ethylene terephthalate) – alkyd resin paints. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 409-412, 2008.
- 26 SANTOS, A. F. et al. Determinação de parâmetros de validação de métodos cromatográficos para análise de 5-hidroximetilfurfural e açúcares em amostras de

- processo de produção de polímero biodegradável. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 13-19, 2006.
- 27 ZHANG, L. et al. Biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and starch acetate. **Polymer International**, v. 44, p. 104-110, 1997.
- 28 RABELLO, M. S.; WALLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3. n. 2, p. 1-9, 2008.
- 29 QUENTAL, A. C. **Blendas de PHB e PET-G**: formação de um poliéster aromático/alifático via processamento reativo. 2004. 174 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 30 QUENTAL, A. C.; FELISBERTI, M. I. Reactive blends of PHB/PETG: formation of an aliphatic/aromatic copolyester. In: INTERNATIONAL ON NATURAL POLYMER AND COMPOSITES, 5th, 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2004. 1 CD-ROM.
- 31 TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. Orlando: Academic Press, 1981. 338 p.
- 32 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1985. 814 p. (Chemical analysis, v. 19).
- 33 DODD, J. W.; TONGE, K. H. **Thermal methods – analytical chemistry by open learning**. London: John Wiley & Sons, 1987. 337 p.
- 34 MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise térmica - termogravimetria. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 209-228.
- 35 GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica—parte II. **Cerâmica**, v. 34, p. 163-164, 1988.
- 36 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.
- 37 CHEN, D.; GREEN, A.; DOLLIMORE, D. DSC: the importance of baseline calibration. **Thermochimica Acta**, v. 284, p. 429-433, 1996.
- 38 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis**: techniques and applications. London: Chapman & Hall, 1988. 211 p.
- 39 LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros**: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

-
- 40 NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**. 2nd ed. New York: Wiley, 1970. 338 p.
- 41 KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 17-39.
- 42 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1992. 712 p.
- 43 MAHAN, B. M.; MYERS, J. R. **Química, um curso universitário**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 582 p.
- 44 BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 41-60.
- 45 OLIVEIRA, M. J. Microscopia óptica. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnica de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 147-164.
- 46 DAVIDSON, M. W.; ABRAMOWITZ, M. **Optical microscopy**. Disponível em: <<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/pdfs/microscopy.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2009.
- 47 GONÇALVES, M. C. Microscopia eletrônica de varredura. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 165-175.
- 48 HEARLE, J. W. S.; SPARROW, J. T.; CROSS, P. M. **The use of the scanning electron microscope**. New York: Pergamon Press, 1972. 278 p.
- 49 FLYNN, J. H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. **Journal of the Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 27, n. 1, p. 95-102, 1983.
- 50 MÁLEK, J.; CRIADO, J. M. The boundary conditions for kinetic models. **Thermochimica Acta**, v. 153, p. 429-432, 1989.
- 51 CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D. A generalized form of the Kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 215, p.109-117, 1993.
- 52 DOLLIMORE, D. et al. Calculation of activation energy and pre-exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves A and E values. **Thermochimica Acta**, v. 188, p. 77-85, 1991.
- 53 VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 407-433, 1999.

-
- 54 FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70A, n. 6, p. 487-523, 1966.
- 55 FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for method for the determination of activation energy from thermogravimetry data. **Journal Polymer Science, Part B**, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.
- 56 DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal Applied Polymer Science**, v. 5, p. 285-292, 1961.
- 57 DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetry data. **Journal Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.
- 58 BROWN, M. E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 300, p. 93-106, 1997.
- 59 MÁLEK, J. et al. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature-or-rate-controlled) for kinetic studies. **Journal of Thermal Analysis**, v. 38, p. 71-87, 1992.
- 60 OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p.1881-1886, 1965.
- 61 LIU, N. et al. Kinetic compensation effect in thermal decomposition of cellulosic materials in air atmosphere. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 1, p. 135-141, 2003.
- 62 LAI, V. M. F. et al. Kinetic compensation effect in depolymerization of food polysaccharides. **Food Chemistry**, v. 68, p. 319-325, 2000.
- 63 GALWEY, A. K.; BROWN, M. E. Arrhenius parameters and compensation behaviour in solid-state decompositions. **Thermochimica Acta**, v. 300, p.107-115, 1997.
- 64 POÇO, J. G. R.; FURLAN, H.; GIUDICI, R. A discussion on kinetic compensation effect and anisotropy. **Journal Physical Chemical B**, v. 106, p. 4873-4877, 2002.
- 65 GUPTA, M. C.; VISWANATH, S. G. Kinetic compensation effect in the thermal degradation of polymer. **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, p. 1081-1091, 1996.
- 66 DIAS, D. S. et al. Calorimetric and SEM studies of polymeric blends of PHB-PET. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2009. In press.
- 67 VOGELSANGER, N. et al. Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ϵ -caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**, v. 6, n. 6, p. 359-365, 2003.

- 68 KOENING, J. L. **Spectroscopy of polymer**. 2nd ed. Washington: ACS Professional Reference Book, 1992. 491 p.
- 69 BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 198 p.
- 70 SMITH, B. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC Press, 1999. 265 p.
- 71 LIANG, C. Y.; KRIMM, S. Infrared spectra of high polymers. part IX. polyethylene terephthalate. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 3, p. 554-574, 1959.
- 72 URBANOVÁ, M. et al. IR laser ablative degradation of poly(ethylene terephthalate): formation of insoluble films with differently bonded C=O groups. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2318-2323, 2006.
- 73 ZHANG, G. Q. et al. Thermodynamics properties and isothermal crystallization kinetics of carbon black/poly(ethylene terephthalate) composites. **Journal of Composite Materials**, v. 41, n. 12, p. 1459-1475, 2007.
- 74 DUARTE, M. A. T. **Estudo do processamento e da degradação térmica do poli(3-hidroxiobutirato) e de suas blendas com poli(ϵ -caprolactona)**. 2004. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade para o Desenvolvimento do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2004.
- 75 MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência de meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 34-40, 2002.
- 76 LOYENS, W.; GROENICKX, G. Phase morphology development in reactively compatibilized polyethylene terephthalate/blends. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, p. 1702-1714, 2002.
- 77 WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. **Polímeros**, v. 17, n. 2, 2007.
- 78 DIAS, D. S. **Estudo termoanalítico da interação PET-R e resina alquídica**. 2005. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 79 HAKOORT, G.; HAKOORT, T. E. A practical thermal analysis course. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49. p. 1715-1723, 1997.
- 80 KAWAMURA, C. et al. Coating resin synthesized from recycled PET. **Progress in Organic Coating**, v. 45, p. 185-191, 2002.

-
- 81 SANTOS, A. F. **Caracterização, modificação e estudo cinético não isotérmico de poli(3-hidroxiбутирато)**. 2005. 148 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 82 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Organic chemistry**. 8th ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. 1344 p.
- 83 SANTOS, A. F. et. al. Kinetic model of poly (3-hydroxybutyrate) thermal degradation from experimental non-isothermal data. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, n. 2, p. 539-543, 2008.
- 84 HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation. **Thermochimica Acta**, v. 388, p. 253-273, 2002.
- 85 MÁLEK, J. Kinetic analysis of crystallization process in amorphous materials. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 239-253, 2000.
- 86 VYAZOVKIN, S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, p. 95-10, 1996.
- 87 VIAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics solids. **Annual Review Physical Chemistry**, v. 48, p. 125-149, 1977.
- 88 VIAZOVKIN, S. An approach the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex process. Part 4. Chemical reaction complicated by diffusion. **Thermochimica Acta**, v. 223, p. 201-206, 1993.
- 89 VIAZOVKIN, S. et al. Thermolysis kinetics of polypropylene on rapid heating. **Thermochimica Acta**, v. 215, p. 325-328, 1993.
- 90 VIAZOVKIN, S. V.; LESNIKOVICH, A. I.; LIUTSKO, V. A. Thermal decomposition of tetrazole. Part II. Kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, v. 165, p. 17-22, 1990.
- 91 DIAS, D. S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. Non-isothermal decomposition kinetics of the interaction of poly(ethylene terephthalate) with alkyd varnish. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 94, n. 2, p. 539-543, 2008.
- 92 DANTAS, M. B. **Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho**. 2006. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- 93 MacCALLUN, J. R.; MUNRO, M. V. The kinetic compensation effect for the thermal decomposition of some polymers. **Thermochimica Acta**, v. 203, p. 547-463, 1992.
- 94 PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 203, n. 1, p. 503-514, 1992.

95 BROWN, M. E.; GALWEY, A. K. The significance of “compensation effects” appearing in data published in “computational aspects of kinetic analysis”: ICTAC project, 2000. **Thermochimica Acta**, v. 387, p. 173-183, 2002.

96 GALWEY, A. K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. **Thermochimica Acta**, v. 413, p. 139-183, 2004.

97 BUDRUGEAC, P.; SEGAL, E. On the apparent compensation effect found for two parallel reactions. **International Journal Chemical Kinetics**, v. 30, p. 673-681, 1998.