

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº243

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cinética da cristalização não isotérmica de poli(3-hidroxitirato) em compósitos com fibra de babaçu

Salim Abdelnor Arruda

Orientadora: Profa. Dra. Yeda M. Bastos de Almeida
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo L. Canedo



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT

Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis



Cinética da cristalização não isotérmica de poli(3-hidroxi-butirato) em compósitos com fibra de babaçu

Salim Abdelnor Arruda
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadoras

Prof^a Dra. Yeda Medeiros de Bastos Almeida

Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

FEVEREIRO, 2016

SALIM ABDELNOR ARRUDA

CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE BABAÇU

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Processos Bioquímicos

Orientadores: Profa. Dra. Yeda M. Bastos de Almeida

Prof. Dr. Eduardo L. Canedo

**Recife
2016**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

A778c Arruda, Salim Abdelnor.
Cinética da cristalização não isotérmica de poli(3-Hidroxibutirato) em compósitos com fibra de babaçu / Salim Abdelnor Arruda - 2016.
91folhas. Il.; Abr.; Sig.; Simb. e Tab.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiro Bastos de Almeida.
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências Anexos e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. PHB. 3. Babaçu. 4. Pseudo-Avrami. 5 Ozawa.
6. Método Isoconversional de Friedman. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de.
(Orientadora). II. Canedo, Eduardo Luís. III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2015 - 152

SALIM ABDELNOR ARRUDA

CINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) EM COMPÓSITOS COM FIBRA DE BABAÇU

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 26 de fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^ª. Dr^ª. Yêda Medeiro Bastos de Almeida/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo/UAEMa-UFPE
(Co-Orientador)

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva/DEQ-UFPE
(Examinador Externo)

Prof^ª. Dr^ª. Maria de Los Angeles Perez Palha/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

À Deus, pois sem Ele nada seria possível.

À minha mãe que sempre é uma incentivadora dos meus estudos e abdicou de tantas coisas em sua vida para me trazer conforto e tranquilidade.

Ao meu pai, que partiu tão cedo mas me ensinou tantos princípios em tão pouco tempo.

À minha namorada Rafaella por sempre estar ao meu lado, apoiando e aconselhando em todos os âmbitos.

Aos meus amigos que sempre me motivam e apoiam em todos os momentos.

À ilustre professora Yêda por sempre ser prestativa e muito sábia na arte de ensinar e aconselhar.

Ao eminente professor Eduardo Canedo por toda sua disposição e paciência em passar seus conhecimentos mesmo estando a centenas de quilômetros.

AGRADECIMENTOS

À todos os professores do Departamento de Engenharia Química, os quais fomentam o conhecimento de incontáveis engenheiros químicos, químicos industriais, bacharéis e licenciados em química.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e à PETROBRAS, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão, perder com classe e vencer com ousadia, por que o mundo pertence a quem se atreve. E a vida é muito bela para ser insignificante”. Charles Chaplin

RESUMO

O acúmulo de resíduos plásticos em aterros sanitários, rios e ilhas, além da contaminação da fauna e da flora com esses dejetos, acarretou uma pesquisa intensa em materiais biodegradáveis que possam substituir os tradicionais materiais sintéticos advindos do petróleo. Os polímeros biodegradáveis são uma opção que vem sendo constantemente estudada e que pode, em um futuro próximo, competir com os polímeros a base de petróleo. O Poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) é um polímero produzido por bactérias que utilizam a sacarose da cana de açúcar ou do milho como fonte de alimento. O PHB possui características interessantes como biodegradabilidade, sustentabilidade, plasticidade e sua durabilidade. Porém, ele possui um maior custo, além de ser duro e quebradiço e termicamente instável durante o processamento. Portanto, torna-se necessário o estudo da cristalização do PHB atrelado a fibras de babaçu, com o intuito de diminuir o custo do compósito, além de buscar melhorias nas propriedades térmicas, como cristalinidade relativa, taxa de cristalização, temperatura do pico de cristalização, entre outras variáveis. Neste trabalho foram estudados os parâmetros de cristalização a partir do fundido para o sistema PHB/20% fibra de babaçu conduzidos a diferentes taxas de resfriamento (2, 3, 4, 6, 8, 12, 16 e 24 °C/min) e fluxo de nitrogênio a 50 mL/min e, posteriormente, esses parâmetros de cristalização, como a granulometria, tempo de processamento e diferentes partes do babaçu, foram comparados para as diferentes taxas de resfriamento. Uma segunda análise foi realizada para os parâmetros de cristalização a frio conduzidos a diferentes taxas de aquecimento. A partir do tratamento de dados obtidos para os parâmetros de cristalização a partir do fundido, realizou-se a modelagem cinética para os modelos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo. Entre as modelagens, o modelo de Pseudo-Avrami apresentou a melhor correlação com os dados experimentais com erro relativo de aproximadamente 5%. O modelo de Ozawa apresentou um erro em torno de 8% e Mo aproximadamente 10%. A análise da energia de ativação foi realizada a partir do Método Isoconversional de Friedman, obtendo energias de ativação negativas, indicativo que há reações complexas na cristalização a partir do fundido para o sistema PHB/20% fibra de babaçu.

Palavras-chaves: PHB. Babaçu. DSC. Pseudo-Avrami. Ozawa. Mo. Método Isoconversional de Friedman.

ABSTRACT

The accumulation of plastic waste in landfills, rivers and islands, as well as the contamination of fauna and flora with these wastes, led to intensive research into biodegradable materials that can replace traditional synthetic materials. Biodegradable polymers are an option that has been constantly studied and that may, in the near future, compete with petroleum-based polymers. Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) is a polymer produced by bacteria that use sucrose from sugar cane or corn as a food source. PHB has interesting features such as biodegradability, sustainability, plasticity and durability. However, it has a high cost, in addition to being hard and brittle and thermally unstable during processing. Therefore, it was found convenient to study the crystallization of PHB/20% babassu compounds, with the intention of reducing the cost of the composite, in addition to seeking improvements in thermal properties such as relative crystallinity, crystallization rate, peak crystallization temperature, etc. In this work, the parameters of melt crystallization were studied for PHB/20% babassu compounds driven at different cooling rates (2, 3, 4, 6, 8, 12, 16 and 24°C/min) under a nitrogen flow of 50 ml/min. Subsequently, crystallization parameters determined in compounds prepared with different filler particle size, processing times, and different parts of babassu, were compared for different cooling rates. A second analysis was performed for the parameters of cold crystallization conducted at different heating rates. A kinetic analysis of data obtained for melt crystallization, using Pseudo-Avrami, Ozawa, and Mo models was performed. Among the models studied, Pseudo-Avrami showed the best correlation with experimental data, with relative error about 5%. The Ozawa model presented a discrepancy around 8% and Mo approximately 10%. The activation energy was estimated using the isoconversional Friedman method, obtaining negative activation energies, which suggests that there are complex reactions involved in the crystallization from the melt in the system PHB/20% babassu.

Keywords: PHB. Babassu. DSC. Pseudo-Avrami. Ozawa. Mo. Isoconversional Friedman method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Estrutura química do PHB.	20
Figura 2.2 -	Estrutura química da celulose.	24
Figura 2.3 -	Corte transversal do babaçu.	26
Figura 3.1 -	Fluxograma das etapas de processamento	
Figura 3.1 -	Fluxograma de uma amostra no DSC (curva azul) e programação da temperatura (curva vermelha).	37
Figura 3.2 -	Determinação dos pontos inicial e final para construção da linha de base virtual a partir do gráfico de Fluxo de calor versus temperatura.	39
Figura 4.1 -	Temperatura do pico de cristalização e taxa máxima de cristalização em função da taxa de resfriamento.	43
Figura 4.2 -	Cristalinidade relativa em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento.	44
Figura 4.3 -	Taxa de cristalização em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento.	45
Figura 4.4 -	Cristalinidade relativa em função da taxa de resfriamento.	46
Figura 4.5 -	Efeito da incorporação da fibra de babaçu na temperatura de cristalização e taxa de cristalização.	48
Figura 4.6 -	Ponto de fusão cristalina determinado durante o estágio de reaquecimento para todas as amostras testadas.	51
Figura 4.7 -	Cristalinidade avaliada durante o reaquecimento para todas as amostras testadas.	52
Figura 4.8 -	Gráfico de y versus $\ln \tau$ da cristalização a partir do fundido de PHB/20% fibra de babaçu para obtenção dos parâmetros de Pseudo-Avrami.	53
Figura 4.9 -	Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Pseudo-Avrami para cristalização a partir do fundido do compósito PHB/20% fibra de babaçu.	55
Figura 4.10 -	Discrepância entre a cristalinidade relativa estimada e experimental.	56
Figura 4.11 -	Plots de Ozawa y versus $\ln \phi$ para cada temperatura para o compósito PHB/20% fibra de babaçu para a cristalização a partir do fundido.	58
Figura 4.12 -	Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	60
Figura 4.13 -	Dependência do expoente de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	61

Figura 4.14 -	Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Ozawa para a cristalização a partir do fundido no compósito PHB/20% fibra de babaçu.	62
Figura 4.15 -	Discrepância entre os valores da cristalinidade relativa do modelo e o experimental.	63
Figura 4.16 -	Plot de Mo (y^* versus $\ln \tau$) a diferentes taxas de cristalinidade relativa para a cristalização não isotérmica a partir do fundido do compósito PHB/20% fibra de babaçu.	65
Figura 4.17 -	Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para a cristalização não isotérmica do compósito PHB/20% fibra de babaçu.	67
Figura 4.18 -	Comparação dos pontos experimentais (círculos) e calculados pelo modelo de Mo (linha) para três taxas de resfriamento.	68
Figura 4.19 -	Discrepância entre os valores do tempo calculado pelo modelo de Mo e o experimental durante o processo de cristalização para todas taxas de resfriamento.	69
Figura 4.20 -	Energia de ativação aparente em função da cristalinidade relativa para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	72
Figura 4.21 -	Energia de ativação aparente em função da cristalinidade relativa para o início do evento de cristalização para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 -	Parâmetros de cristalização para diferentes taxas de resfriamento.	42
Tabela 4.2 -	Parâmetros de cristalização para diferentes tempos de processamento, granulometria e diferentes cargas do babaçu.	47
Tabela 4.3 -	Parâmetros de fusão para diferentes tempos de processamento, granulometria e diferentes cargas do babaçu.	50
Tabela 4.4 -	Parâmetros do modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	54
Tabela 4.5 -	Matriz de valores de y para uma temperatura T e taxa de resfriamento ϕ .	57
Tabela 4.6 -	Matriz de valores de y para uma taxa de resfriamento ϕ e temperatura T .	57
Tabela 4.7 -	Parâmetros de Ozawa para cada plot para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	59
Tabela 4.8 -	Coefficientes das Equações 4.4 e 4.5 para os parâmetros de Ozawa.	62
Tabela 4.9 -	Valores interpolados do $\ln \tau$ (em minutos) em função da cristalinidade relativa e taxa de resfriamento.	64
Tabela 4.10 -	Parâmetros de M_0 e suas incertezas versus cristalinidade relativa.	66
Tabela 4.11 -	Energia de ativação aparente para cristalinidade relativa constante.	71
Tabela 4.12 -	Energia de ativação aparente para cristalinidade relativa constante para o início do evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
PHA	Poli (hidroxialcanoatos)
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)
PHBV	Poli[(3-hidroxibutirato)-co-(3-hidroxivalerato)]
PLA	Poli (ácido láctico)
PP	Polipropileno
EPI	Epicarpo do babaçu
MESO	Mesocarpo do babaçu
P4	Tempo de processamento do polímero: 4 minutos
P8	Tempo de processamento do polímero: 8 minutos

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_c	Calor latente de mudança de fase por unidade de massa (mJ/mg)
ΔX_c	Variação da cristalinidade relativa (%)
C_1	Cristalização a partir do fundido
C_2	Cristalização a frio
C_{max}	Taxa de cristalização máxima (min^{-1})
dE	Calor latente de cristalização (J)
F_1	Fusão a partir do primeiro aquecimento
F_2	Fusão a partir do reaquecimento
$J(t)$	Sinal do DSC (mW)
$J_o(t)$	Linha base virtual durante o evento térmico (mW)
m_s	Massa da amostra (mg)
t_1	Tempo no início do pico (s)
t_2	Tempo no final do pico (s)
T_c	Temperatura do pico de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{X\%}$	Temperatura de cristalização para uma determinada cristalinidade (%)
w	Fração mássica da carga

Símbolos Gregos

$\tau_{1/2}$	Tempo para atingir 50% da cristalinidade relativa (s)
$c(t)$	Taxa de cristalização (min^{-1})
τ	Tempo de cristalização (s)
ϕ	Taxa de resfriamento/aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)
x	Cristalinidade relativa (%)
ε	Conversão (%)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL	18
1.1.1	Objetivos Específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	19
2.2	PHB	20
2.2.1	Estabilidade térmica do PHB	22
2.3	FIBRASVEGETAIS	23
2.3.1	Babaçu	25
2.4	COMPÓSITOS	27
2.5	ESTUDO DA CRISTALINIDADE	28
2.6	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	29
2.7	MODELAGEM MACROCINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO PHB/20% BABAÇU	30
2.7.1	Modelo de Pseudo-Avrami	30
2.7.2	Modelo de Ozawa	32
2.7.3	Modelo de Mo	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	MATERIAIS	35
3.2	MÉTODOS	35
3.2.1	Análise granulométrica	35
3.2.2	Preparação de compósitos	36
3.2.3	Análise térmica dos dados	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO SOBRE PARÂMETROS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO FUNDIDO	41
4.2	INFLUÊNCIA DA FIBRA DE BABAÇU SOBRE OS PARÂMETROS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO FUNDIDO	47
4.3	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSAMENTO, GRANULOMETRIA E DIFERENTES TIPOS DE CARGA SOBRE OS PARÂMETROS DE FUSÃO A PARTIR DO REAQUECIMENTO	49

4.4	MODELAGEM MACROCINÉTICA	52
4.4.1	Modelo de Pseudo-Avrami	52
4.4.2	Modelo de Ozawa	56
4.4.3	Modelo de Mo	64
4.5	MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN	69
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	74
5.1	CONCLUSÕES	74
5.2	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICES	80
	ANEXOS	90

1 INTRODUÇÃO

Devido a uma grande quantidade de resíduos plásticos sintéticos no ambiente, falta de espaço em aterros sanitários, além da emissão de gases tóxicos em sua incineração e impactos negativos na fauna, como a ingestão desses resíduos sólidos por animais, têm crescido os estudos sobre pesquisa e desenvolvimento de polímeros biodegradáveis (LU; WEN; YANG, 2011). De fato, matérias-primas renováveis advindas da agricultura e biomassa têm apresentado resultados promissores para utilização em embalagens eco eficientes com o intuito de substituir os plásticos derivados do petróleo sem competir com as culturas alimentares (ABDELWAHAB *et al.*, 2012).

Devido à busca por novos meios de viabilizar um polímero verde, cujo conceito é a obtenção do polímero a partir da utilização de recursos renováveis e a diminuição da emissão de carbono (MÜLHAUPT, 2013), o Poli (3-hidroxi-butirato) (PHB) e poliésteres bacterianos similares têm obtido interesse mundial por causa de sua biodegradabilidade, sustentabilidade, plasticidade e sua durabilidade (MOUSAVIOUN; HALLEY; DOHERTY, 2013). O PHB natural apresenta uma estereoregularidade perfeita, alta pureza e um alto grau de cristalinidade, assim como uma baixa densidade de nucleação e cristaliza lentamente, formando grandes esferulitos. Porém, essa alta cristalinidade e grandes esferulitos torna-o rígido e quebradiço, tendo dessa forma seu uso limitado a certas aplicações na indústria. Além disso, ele é termicamente instável durante o processo de fusão e apresenta uma cristalização secundária à temperatura ambiente, o que aumenta a fragilização do material (LU; WEN; YANG, 2011).

O PHB tem propriedades muito semelhantes às do polipropileno isotático (PP), mas possui um maior custo (comparativamente ao PP), além de ser duro e quebradiço e termicamente instável durante o processamento. A estrutura cristalina e o comportamento de cristalização são os responsáveis por essas propriedades termomecânicas, tais como dureza e fragilidade. No sentido de melhorar essas propriedades, blendas de polímeros e compósitos têm sido utilizadas para modificar o PHB e melhorar estas propriedades, além de diminuir os custos de produção (MOUSAVIOUN; HALLEY; DOHERTY, 2013). Além disso, outra alternativa para

atenuar as desvantagens citadas anteriormente, é a biossíntese de vários copolímeros de PHB a partir de uma variedade de micro-organismos (LIM *et al.*, 2013).

Os estudos sobre materiais poliméricos têm sido amplamente difundidos e novas alternativas para os mais variados compósitos vem sendo analisadas com o intuito de melhorar as propriedades desse polímero. Porém, nota-se que são ínfimos os estudos detalhados da cinética de cristalização de compósitos com fibras naturais. Segundo D'amico, Manfredi e Cyras (2012) as propriedades dos polímeros dependem das condições de cristalização e, assim, da cinética de cristalização. Portanto, o estudo cinético do compósito do PHB com fibra de babaçu pode elucidar questões de estabilidade térmica e despertar o interesse de outros acadêmicos em analisar a cinética de cristalização para compreender melhor as propriedades do polímero.

O estudo da cristalização não isotérmica de polímeros apresenta uma valiosa contribuição tecnológica, já que a maioria das técnicas de processamento industrial são realizadas sob condições não isotérmicas. Além disso, do ponto de vista científico, experimentos não isotérmicos podem estender o entendimento do comportamento de cristalização dos polímeros devido aos processos de extrusão e moldagem geralmente ocorrerem em condições não isotérmicas e também porque a grande parte dos métodos isotérmicos são usualmente restritos a uma faixa de temperatura (AZIZ; SAAD; NAGUIB, 2015).

À busca por fibras naturais da região Nordeste do Brasil visando à síntese de compósitos de PHB é um grande avanço tanto no âmbito econômico, quanto social. A possibilidade de utilizar fibras naturais em abundância nesta região, além de promover uma diminuição do custo deste polímero, pode gerar uma atividade rentável para as populações ribeirinhas que venham a explorar esta atividade. Compósitos de PHB com fibras vegetais mantêm a biocompatibilidade e biodegradabilidade e podem resultar melhorias nas propriedades do compósito.

Nessa mesma linha de pesquisa, foram processados compósitos com 10, 20, 30, 40 e 50% de babaçu e foram analisados no aparelho de calorimetria diferencial exploratória (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC): os compósitos com 10, 30 e 50% de babaçu (VITORINO *et al.*, 2015). Análises sobre a temperatura de pico de cristalização, cristalinidade relativa e taxa de cristalização máxima revelam que os resultados para 30 e 50% de babaçu foram muito próximos, mas que existe uma

diferença significativa entre estes e os resultados para 10%. Portanto, não se espera grandes novidades para os resultados do DSC dos compósitos com 40% de babaçu, mas as amostras com 20% de babaçu podem produzir resultados interessantes, que devem ser melhor investigados.

Com o propósito de descrever a evolução da cristalinidade sob condições isotérmicas ou dinâmicas, um grande número de modelos matemáticos tem sido proposto, baseados nos conceitos de mecanismos de nucleação primária e consequentemente crescimento do cristal (ZIAEE; SUPAPHOL, 2006). Neste trabalho, foram estudados três modelos macrocinéticos (Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo) para descrever a cristalização não isotérmica a partir do fundido para o PHB e como as fibras de babaçu podem afetar suas propriedades físicas.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos dos compósitos de PHB com 20% de fibra de babaçu na cinética de cristalização do polímero, utilizando a técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC), e correlacionar os resultados de acordo com modelos macrocinéticos.

1.1.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram divididos em duas partes:

1. Estudar o efeito do tipo e granulometria da carga, do tempo de processamento, e da taxa de resfriamento, na cristalização não isotérmica de PHB a partir do fundido em compósitos de PHB com 20% de fibra de babaçu utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).
2. Correlacionar os resultados obtidos no item 1 de acordo com os modelos macrocinéticos Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA (REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ESTADO DA ARTE)

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Existe um grande equívoco no mundo acadêmico em colocar como similares os polímeros verdes e biodegradáveis. Para entender a diferença, precisa-se primeiramente entender o conceito de biodegradação, cuja definição é quebra de cadeias de polímeros por micro-organismos, os quais as utilizam como fonte de alimento. Muitos plásticos ditos biodegradáveis, no entanto, não são completamente consumidos por micro-organismos (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

Para que um plástico seja considerado biodegradável, ele precisa se degradar dentro de um período de tempo que não pode exceder a 180 dias, de acordo com as normas internacionais (BRASIL, 2014). Já o plástico verde, é um polímero derivado de fontes renováveis, porém ele não precisa necessariamente ser biodegradável.

A pesquisa científica sobre polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis tem se intensificado devido principalmente à produção em grande escala de plásticos derivados do petróleo, o que ocasiona uma grande quantidade de resíduos plásticos. Isto representa um grave problema, já que a maioria desses resíduos não são biodegradáveis. Outro ponto fundamental para aumentar o interesse em polímeros biodegradáveis é o fato de o petróleo ser um recurso finito (BUZAROVSKA; GROZDANOV, 2009).

Os polímeros biodegradáveis são obtidos com o intuito de serem eliminados pela degradação de sua cadeia por ação de micro-organismos vivos. Extraordinário progresso tem sido feito no desenvolvimento de processos e produtos a partir de polímeros tais como amido, celulose e ácido láctico. A necessidade de criar polímeros alternativos biodegradáveis, solúveis em água para substituir a utilização de produtos como detergentes, tem assumido uma importância crescente. Os consumidores têm, no entanto, até agora atribuído pouco ou nenhum valor para o quesito biodegradabilidade (GROSS; KALRA, 2002).

Segundo Mülhaupt (2013) do ponto de vista econômico, depois de atravessar o pico de produção de petróleo, a oferta de petróleo está cada vez menor a médio e longo prazo e é provável um aumento ainda maior no preço do petróleo,

especialmente devido ao aumento esperado na demanda de energia em todo o mundo. Isso poderia impactar drasticamente o custo-eficácia e competitividade de plásticos sintéticos. Em 2015, houve uma queda do preço do barril do petróleo, porém a tendência é que esse combustível fóssil tenha um custo cada vez maior.

2.2 PHB

Polímeros biodegradáveis tais como Poli(ácido láctico) (PLA) ou Poli(hidroxicanoatos) (PHA) são alternativas tradicionais para termoplásticos à base de petróleo e representam um mercado interessante e em crescimento. O Poli(3-hidroxi-butirato) é o mais representativo membro da família PHA (LIM et.al., 2013).

A Figura 2.1 apresenta a estrutura química do PHB.

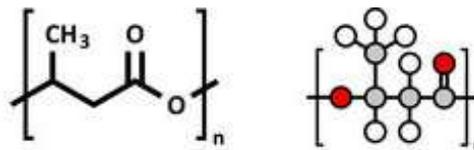


Figura 2.1 - Estrutura química do PHB.

Fonte: <http://www.canstockphoto.com.br/polyhydroxybutyrate-phb-biodegrad%C3%A1vel-17261423.html>

O Poli(3-hidroxi-butirato), PHB, é um polímero opticamente ativo do D-3-hidroxi-ácido butírico, que é produzido naturalmente por uma grande variedade de bactérias. Ele serve também como material de armazenamento intracelular de carbono e energia para os microrganismos que o consomem. O PHB também é um material polimérico cristalino possuindo propriedades desejadas em várias aplicações técnicas, especialmente em indústrias onde os plásticos derivados de petróleo estão tentando ser substituídos devido à poluição ambiental (MADBOULY; MANSOUR; ABDU, 2007). Porém, esse importante polímero biodegradável apresenta algumas desvantagens que limitam sua aplicação: baixa taxa de nucleação, que aumenta o tempo cíclico durante o processamento, exibe uma notável fragilização quando armazenado à temperatura ambiente, instabilidade térmica e fracas propriedades mecânicas (JING; QIU, 2012).

O primeiro problema é uma faixa estreita de temperatura para o processamento, onde aquecendo por uma hora a 190 °C leva a um decaimento da massa molecular quase pela metade, levando em conta que a temperatura de fusão é maior do que 173 °C. Porém, a fragilização do PHB observado a temperatura ambiente é atribuída ao processo de cristalização progressiva que ocorre durante o armazenamento do material. Dessa forma, uma abordagem para fazer misturas miscíveis com o PHB tem sido investigada para transpor essas barreiras e obter novos materiais utilizáveis (MADBOULY; MANSOUR; ABDOU, 2007).

Existem várias possibilidades que podem causar esta fragilidade. Por exemplo, o PHB sintetizado por bactérias é um poliéster estereoregular completamente isotático com uma elevada tendência a cristalizar. Contudo, a densidade de nucleação do PHB é muito baixa para iniciar uma eficiente cristalização. Como resultado, ele forma grandes esferulitos. Após o primeiro estágio de cristalização a partir do fundido, uma cristalização secundária ocorre lentamente à temperatura ambiente, fato parcialmente atribuído a uma temperatura de transição vítrea baixa (aproximadamente 5 °C). Todos esses fatores estão interligados e promovem a fissura interesferulítica durante a estocagem deste polímero à temperatura ambiente, comprometendo sensivelmente as propriedades mecânicas dos materiais (NAFFAKH *et al.*, 2014).

Considerável progresso tem sido feito para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do PHB por meio de blendas deste polímero com outros polímeros tais como Poli(ácido láctico), Poli(vinil álcool), Poli(óxido de etileno) ou Poli[(3-hidroxi-butirato)-co-(3-hidroxi-valerato)] (PHBV), adicionando plastificantes, agentes nucleantes e/ou através de tratamento térmico (NAFFAKH *et al.*, 2014).

Apesar de possuir desvantagens em relação às propriedades térmicas e mecânicas, o PHB é totalmente biodegradável e biocompatível, e produzido a partir de recursos renováveis (açúcar) por processos biotecnológicos de baixo impacto. PHB é uma resina termoplástica com propriedades semelhantes a outros poliésteres sintéticos e pode ser manuseado por equipamentos de processamento convencional de polímeros (WELLEN *et al.*, 2013).

Entre a classe de poliésteres microbianos, o Poli(hidroxi-álcanoatos) (PHA), tem atraído atenção industrial nos últimos anos como termoplásticos ambientalmente biodegradáveis e biocompatíveis. Suas aplicações são mais importantes em áreas

como suturas cirúrgicas absorvíveis, matrizes para distribuição de sistemas de droga e embalagens de plástico biodegradáveis. Dentro deste grupo, poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) pode ser produzido por muitas estirpes bacterianas em fermentação. O PHB é considerado como o primeiro e provavelmente o único polímero em sua classe que pode ser produzido numa quantidade suficientemente grande para utilização comercial (ZIAEE; SUPAPHOL, 2006).

O PHB apresenta a característica de um pó branco com alto grau de pureza, sendo completamente biodegradável e renovável, com decomposição final em água e dióxido de carbono pela ação de micro-organismos em ambientes naturais. Quando colocado em unidades de compostagem este se decompõe rapidamente e não afeta a qualidade do composto produzido (COUTINHO *et al.*, 2004).

Numerosos estudos (WELLEN; CANEDO, 2015; AZIZ; SAAD; NAGUIB, 2015) têm sido publicados nesse campo, incluindo blendas de PHB com polímeros biodegradáveis tais como Poli(vinil álcool), Poli(e-caprolactona) e polissacarídeos com o intuito de melhorar suas propriedades físicas (REIS *et al.*, 2008).

2.2.1 Estabilidade Térmica do PHB

A maior desvantagem do PHB é sua baixa estabilidade térmica, acima de 170 °C ocorre diminuição da massa molecular. Análises termogravimétricas mostram degradação total em uma única etapa entre 225 e 300 °C, correspondendo à conversão quantitativa do polímero em ácido crotônico. Uma estratégia possível para reduzir a degradação térmica do PHB, durante o processamento, é a adoção de perfil de temperatura invertido na extrusão: o polímero é fundido em temperatura alta e a seguir, conduzido ao molde através de zonas mais frias, não recristalizando antes de ser resfriado. A adição de plastificantes, que diminuem tanto a temperatura de transição vítrea (T_g) como a temperatura de fusão (T_m), aumentam a estabilidade térmica e a faixa de processamento. Para minimizar o tempo do ciclo durante o processo, a baixa densidade de nucleação do PHB pode ser aumentada pela adição de agentes nucleantes, o que também melhora as propriedades mecânicas pela redução do tamanho médio dos esferulitos (MACHADO^b *et al.*, 2010).

Em relação às aplicações tecnológicas, o polímero deve ser processado a altas temperaturas. Durante o processamento há uma rápida diminuição da massa molecular um pouco abaixo da temperatura de fusão, sendo o principal produto volátil o ácido crotônico (GRASSIE; MURRAY, 1984)

Para melhorar as propriedades do PHB, várias alternativas estão sendo testadas, por exemplo, a síntese de copoliésteres contendo unidades de PHAs diferentes do PHB, utilizando diferentes cepas de bactérias ou por rotas de síntese química. Além disso, compósitos e blendas de PHB com baixa ou alta massa molecular de componentes, tais como aditivos orgânicos e inorgânicos, representam uma outra abordagem para melhorar o processamento e fabricação, e uma estratégia de baixo custo para melhorar as propriedades físicas do polímero (PERSICO *et al.*, 2012).

2.3 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais são estruturas alongadas, de secção transversal arredondada, que podem ser classificadas de acordo com a sua origem em fibras da semente, fibras do caule, fibras de folhas e fibras de fruto (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002).

Comparativamente com os tradicionais materiais de reforço (vidro), as fibras vegetais apresentam como principais vantagens: a abundância, o baixo custo, a baixa massa volumétrica, a capacidade de absorção de dióxido de carbono do meio ambiente, a biodegradabilidade e ser renovável (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002; CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 1999).

Em contrapartida, as suas principais desvantagens são a elevada absorção de umidade, a baixa resistência a micro-organismos, a baixa estabilidade térmica e propriedades mecânicas inferiores às das fibras sintéticas, como por exemplo fibra de vidro (FIBRENAMICS, 2014).

A fibra natural é um compósito biopolimérico, tridimensional composto principalmente de celulose, hemicelulose, lignina e com pequenas quantidades de açúcares, amido, proteínas, extrativos e inorgânicos.

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta e o componente essencial de todas as plantas com fibras. É um β -1,4-poliacetal isotático de celobiose, onde a unidade de base, celobiose, é composto por duas moléculas de glicose. Como resultado, a celulose é frequentemente chamada de um poliacetal de glicose, sendo sua composição elementar: 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,4% de oxigênio e sua massa molecular igual a 162 g/mol (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002).

Moléculas de celulose, Figura 2.2, são orientadas de forma aleatória e têm uma tendência de formar ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. A densidade de empacotamento da celulose é altamente cristalina e pode conter até 80% de regiões cristalinas. A porção restante possui uma baixa densidade de empacotamento e se refere a região amorfa da celulose. Em base seca, a maioria das plantas consiste aproximadamente de 45 a 50 % de celulose.

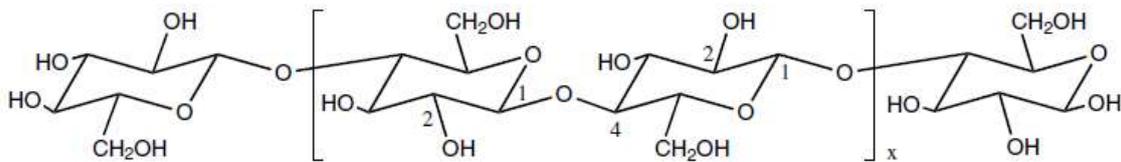


Figura 2.2 - Estrutura química da celulose.

Fonte: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAepjcAH/trabalho-09-06-2011-rev2>

As ligninas são estruturas amorfas altamente complexas, constituídas por polímeros de unidades de fenil-propano principalmente aromáticos. A lignina é distribuída ao longo da parede celular secundária com a maior concentração na lamela média. A função da lignina em plantas é como um agente incrustante na matriz de celulose/hemicelulose. Ela é muitas vezes referida como o adesivo da parede celular vegetal (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002).

A hemicelulose é constituída por uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar que varia entre 25.000 a 35.000 g/mol, e está associada com a celulose e a lignina nos tecidos vegetais. É o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas e aquosas. A hemicelulose

apresenta uma estrutura semelhante à celulose, mas é constituída por vários tipos de unidade de açúcar (polioses), além de a cadeia polimérica ser mais curta e ramificada (CIPRIANO, 2012).

O desempenho de uma fibra em uma dada aplicação depende de vários fatores, incluindo a composição química, propriedades físicas, propriedades mecânicas, a interação da fibra com a matriz do compósito, e como esta fibra ou fibra/compósito se comporta em determinadas condições ambientais. Com o intuito de expandir o uso de fibras naturais para compósitos, é essencial que as informações sobre a fibra e os fatores que afetam seu desempenho sejam conhecidas ou fundamentadas (BLEDZKI; SPERBER; FARUK, 2002).

As alterações morfológicas causadas pela adição de uma fibra podem melhorar as propriedades físicas do compósito, o qual é um polímero contendo algum tipo de carga mineral ou vegetal. Vale ressaltar que há alguns pesquisadores estudando a fibra vegetal como uma carga para os compósitos. Como exemplo, Cipriano *et al.* (2014) estudaram a estabilidade térmica dos compósitos de PHB/ fibra vegetal durante e após o seu processamento.

2.3.1 Babaçu

O babaçu, Figura 2.3, é um tipo de palmeira da família botânica *Arecaceae*, presente em diversos países da América Latina. No Brasil, sua presença é bastante evidenciada na Amazônia, na Mata Atlântica, no Cerrado e na Caatinga, onde ocorre espontaneamente em vários estados. Os estados com maior ocorrência são Maranhão, Piauí, Tocantins e na região conhecida como Mata dos Cocais.

A composição média do coco do babaçu em porcentagem por peso é: 12,6% epicarpo, 20,4% mesocarpo, 58,4% endocarpo e 8,6% amêndoas. O epicarpo é a camada externa, rija e fibrosa, podendo ser utilizado em estofados de bancos de carros, placas, como combustível para fornos caseiros, adubo orgânico, entre outros. O mesocarpo é encontrado abaixo do epicarpo e rico em amido, sendo útil para alimentação humana e aglomerante para fabricação de briquetes. O endocarpo é a camada mais resistente e é utilizado como combustível em fornos de lenha, na agricultura, na indústria alimentícia, veterinária, farmacêutica, química e em

artesanatos diversos. A amêndoa ou semente do fruto é a parte mais interna do babaçu, sendo útil na alimentação humana e na área de cosméticos e produtos de limpeza (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012).



Figura 2.3 - Corte transversal do babaçu.

Fonte: CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012

Em termos socioeconômicos, o babaçu apresenta-se como um importante recurso utilizado há séculos para produção de óleo, sendo um vegetal em destaque para mais de 300 mil famílias extrativistas que têm na quebra manual do coco, para retirada da amêndoa, sua principal fonte de renda.

A grande vantagem do babaçu está na sua capacidade de fornecer uma ampla variedade de produtos úteis, pois toda a planta é aproveitada e muitos subprodutos são obtidos. O fruto fornece uma manteiga vegetal de sabor agradável e de valor nutritivo. As amêndoas podem ser consumidas *in natura*, como também produzem um óleo rico em ácido láurico que pode ser usado em diversos fins: na alimentação humana, na produção de cosméticos, como lubrificante e pode ser transformado em biodiesel. O mesocarpo do fruto produz carvão de excelente qualidade, sendo empregado como fonte de energia em siderurgias. De todas as partes da planta, o fruto é a que apresenta o maior potencial econômico, chegando a produzir mais de 64 subprodutos (SANTOS; JÚNIOR, 2003).

Apesar do fruto do babaçu ser potencialmente muito útil, na prática explora-se o coco de babaçu quase que unicamente para extração de amêndoas com o objetivo da produção de óleo. A casca do fruto – epicarpo, mesocarpo e endocarpo – é abandonada no campo depois da coleta das amêndoas, vindo a apodrecer e, conseqüentemente, sendo absorvida pelo solo através do ciclo da biomassa. Portanto, a casca do fruto é um resíduo não aproveitado da atividade extrativista que visa à

produção de óleo. Se esta casca puder ser aproveitada como carga da matriz polimérica em compósitos, seria interessante por diminuir os custos dos mesmos.

2.4 COMPÓSITOS

Materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades físicas que não podem ser fornecidas por nenhum dos componentes atuando isolados. Materiais compósitos possuem características exclusivas que não são encontradas por nenhum dos componentes que o constituem (KIM; MAI, 1998).

Quase todos materiais homogêneos apresentam deficiências inerentes em suas propriedades mecânicas. Quando eles apresentam rigidez e dureza são na maioria das vezes frágeis e de difícil processamento. Por outro lado, quando eles são dúcteis e facilmente processáveis, eles não são frágeis e duros o suficiente. Dessa forma, a combinação de materiais pode obter características que são melhores do que as dos materiais isolados sendo uma estratégia utilizada para obtenção de materiais com melhor desempenho. Os compósitos constituem uma evolução na engenharia de materiais. A combinação mais simples é obviamente a combinação de apenas dois materiais, onde um está agindo como um reforço e o outro como a matriz.

Em princípio qualquer material isotrópico pode ser reforçado. A combinação dos materiais deve satisfazer a exigência de que o material de reforço tem que ser mais rígido, forte e duro do que a matriz. Além disso, deve existir uma boa adesão entre os componentes. Em um compósito, o reforço deve suportar a tensão ao qual o material é submetido e a matriz deve distribuir essa tensão ao longo da mesma (VAN KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

A utilização de fibras naturais em substituição a fibra sintética para o reforço de polímeros está sendo amplamente estudada para a obtenção de compósitos com melhores propriedades mecânicas e com a utilização de materiais que não agriçam o meio ambiente. As fibras naturais são adicionadas a matriz polimérica com a finalidade de reduzir os custos, além de possuir vantagens em relação às fibras sintéticas: baixa

densidade, menor abrasão durante o processamento, aumento de rigidez e aumento na durabilidade (MACHADO *et al.*, 2010a).

O PHB é um termoplástico que possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do PP isotático. Sua elevada cristalinidade o torna um material duro e quebradiço, o qual escoava facilmente durante o processamento, não é solúvel em água e é pouco permeável a O₂, H₂O e CO₂ (MACHADO *et al.*, 2010b). Devido a sua fragilidade, foram feitos estudos cinéticos do compósito PHB/fibra de babaçu visando à uma melhora em suas propriedades mecânicas e térmicas (diminuição da cristalinidade e aumento de sua estabilidade térmica).

2.5 ESTUDO DA CRISTALINIDADE

O estudo da cristalização tem uma considerável importância prática, pois as propriedades finais dos polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade. Os tratamentos da cinética de cristalização podem ser usados para elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos (WELLEN, 2007).

Grandes esferulitos, alta cristalinidade e uma baixa cristalização secundária do PHB está associado com sua fragilidade e rigidez. Porém, sabe-se que a presença de carga afeta fortemente as propriedades de cristalização do material, dependendo do grau de compatibilidade dos componentes do compósito no estado fundido. Portanto, o grau de cristalinidade está diretamente ligado ao compósito que será formado após a sua fusão, podendo apresentar mudanças em sua conformação molecular, diminuindo sua cristalinidade e, conseqüentemente, aumentando sua flexibilidade e resistência (LAYCOCK *et al.*, 2014).

As propriedades finais óticas e mecânicas de qualquer polímero são determinadas em geral pela sua cristalinidade, além de sua morfologia. Elas são influenciadas pelo tipo de nucleação, a cinética de cristalização e as características das cadeias dobradas individualmente. Basicamente, o interesse principal dos estudos tem focado na morfologia e cinética sob condições isotérmicas, porém o estudo das alterações morfológicas que ocorrem durante a cristalização não isotérmica a partir do estado fundido de polímeros semicristalinos absorvíveis é

tecnologicamente importante, porque estas condições são as mais próximas do processamento industrial (por exemplo: fusão, moldagem por injeção, extrusão) (AZIZ; SAAD; NAGUIB, 2014).

2.6 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

O estudo da cinética de cristalização não isotérmica é de extrema relevância para área industrial, já que a maioria dos processos ocorre variando a temperatura em função do tempo. Além disso, a partir dos dados experimentais, pode-se obter informações sobre os parâmetros de cristalização ao longo do evento, como por exemplo a variação da cristalinidade relativa (ΔX_c), taxa de cristalização máxima (C_{max}), temperatura de cristalização para atingir x% de cristalinidade desde o início do evento ($T_{x\%}$), entre outros.

Esses parâmetros são fundamentais para entender o comportamento da cristalização ao longo do evento e determinar como a nucleação e, subsequentemente, crescimento do cristal ocorre. A nucleação e crescimento do cristal interferem diretamente no tamanho dos esferulitos. Caso os esferulitos formados sejam grandes, a estrutura apresentará uma cristalinidade relativa alta e, conseqüentemente, propriedades mecânicas fracas.

A fragilidade do PHB está atrelada a três fatores: temperatura de transição vítrea próxima a temperatura ambiente ($T_g = 5^\circ\text{C}$), uma cristalização secundária que ocorre durante a estocagem do produto a temperatura ambiente, aumentando o grau de cristalinidade, e a pureza deste polímero, que resulta em uma densidade de nucleação baixa. Por esse motivo, a cristalização apenas ocorre a temperaturas relativamente baixas, o que resulta na formação de grandes esferulitos, os quais prejudicam suas propriedades mecânicas como resultado da fissura interesferulítica (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012).

Segundo Righetti, Tombari e Di Lorenzo (2013), as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos são fortemente dependentes da cristalização e morfologia dos cristais desenvolvida durante o processamento.

A cristalização dos polímeros nas condições prevalentes no DSC resulta em materiais policristalinos (técnicas especializadas são necessárias para obter

monocristais e medir sua taxa de crescimento). Os dados fornecidos pelo DSC (tempo, temperatura e fluxo de calor) são grandezas macroscópicas e globais: referem-se a valores médios na amostra, não ao comportamento de cristais individuais e não distinguem os detalhes ou estágios do processo de nucleação e crescimento cristalino. A modelagem matemática da cinética de cristalização nessas condições é desenvolvida através de modelos macrocinéticos.

Do ponto de vista macroscópico os processos de cristalização se classificam em dois tipos: cristalização isotérmica, conduzida a temperatura constante ou cristalização não isotérmica, conduzida a temperatura variável no tempo (CANEDO, 2013).

A partir do estudo desses três modelos, foram analisados os resultados experimentais e comparados com os teóricos. Os parâmetros de cada modelo foram analisados e predizem informações importantes sobre a adequação do modelo ao evento estudado. Ao longo desta dissertação, o leitor entenderá como os parâmetros norteiam os modelos macrocinéticos, informando ao pesquisador se ele está, ou não, na direção correta.

2.7 MODELAGEM MACROKINÉTICA DA CRISTALIZAÇÃO PHB/20% DE BABAÇU

2.7.1 Modelo de Pseudo-Avrami

A cinética da cristalização em condições não isotérmicas é estudada através de testes conduzidos a taxas de aquecimento (cristalização a frio) ou resfriamento (cristalização a partir do fundido) constantes no tempo. Cada teste gera, após a integração do pico de cristalização, uma curva de cristalinidade relativa x em função do tempo τ , válida para uma taxa de aquecimento/resfriamento ϕ determinada. A temperatura varia durante o teste, aumentando ou diminuindo paulatinamente na medida em que o tempo passa e o material cristaliza:

$$T = T_0 \pm \phi\tau \quad (2.1)$$

Onde T_0 é a temperatura no início da cristalização (para $t = 0$) e o sinal é positivo para o aquecimento e negativo para o resfriamento (a taxa ϕ é definida como o módulo $|dT/dt|$, sendo portanto sempre positiva).

O modelo mais simples para correlacionar os dados de cristalinidade relativa *versus* tempo medidos para taxa de aquecimento/resfriamento constante $\phi \neq 0$, utiliza procedimentos análogos aos utilizados para correlacionar as mesmas variáveis medidas em temperatura constante através do modelo de Avrami (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940). Por esse motivo, chama-se ao modelo Pseudo-Avrami.

O modelo Pseudo-Avrami é também conhecido como “modelo de Avrami modificado”, “modelo de Avrami para cristalização não isotérmica”, etc., nomes originados na semelhança das expressões e procedimentos do modelo com o clássico modelo de Avrami para cristalização isotérmica. Neste trabalho dar-se-á preferência ao nome “Pseudo-Avrami” (que, de acordo com o Dicionário Aurélio, significa “falso Avrami”). Avrami e Pseudo-Avrami são modelos essencialmente diferentes: o modelo de Avrami correlaciona dados colhidos em temperatura constante e o parâmetro K de Avrami é função da temperatura; o modelo Pseudo-Avrami correlaciona dados colhidos para taxas de aquecimento/resfriamento constantes e o parâmetro K' de Pseudo-Avrami é função da taxa de aquecimento/resfriamento, não da temperatura. A semelhança entre os dois modelos é, portanto, superficial.

O modelo de Pseudo-Avrami correlaciona os dados da cristalinidade relativa (x , a variável dependente) como função do tempo desde o início do evento de cristalização não isotérmica (τ , a variável independente), avaliados a taxa de resfriamento (ϕ) constante, através da Equação 2.2:

$$x = 1 - \exp(-K'\tau^{n'}) \quad (2.2)$$

$K' = K'(\phi)$ e n' são os parâmetros que, em princípio, não estão relacionados com os parâmetros de Avrami $K(T)$ e n . Os parâmetros de Pseudo-Avrami podem ser determinados pela regressão dos dados experimentais de x versus τ , através da relação linear, derivada da Equação 2.2:

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-x}\right) = \ln K' + n' \ln \tau \quad (2.3)$$

2.7.2 Modelo de Ozawa

O modelo desenvolvido por Ozawa (1971) é o mais importante e difundido modelo macrocinético utilizado para correlacionar os dados de cristalização não isotérmica a taxa de aquecimento/resfriamento constante.

O modelo de Ozawa correlaciona os dados da cristalinidade relativa (x , a variável dependente) como função da taxa de aquecimento/resfriamento $\phi = |dT/dt|$ (a variável independente), avaliados a temperatura (T) constante, através da Equação 2.4:

$$x = 1 - \exp(-k\Phi^{-m}) \quad (2.4)$$

Onde x é a cristalinidade relativa, $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento/resfriamento constante e $k = k(T)$ e m são os parâmetros de Ozawa (o último é conhecido como o expoente de Ozawa). O modelo pode ser utilizado tanto para cristalização a frio, durante o aquecimento, $dT/dt > 0$, quanto para cristalização a partir do fundido, durante o resfriamento $dT/dt < 0$.

A cristalinidade relativa na Equação 2.4 é medida à temperatura constante (isto é, se o parâmetro k é função da temperatura, x versus ϕ deve ser medido a temperatura constante). Porém, os testes de cristalização não isotérmica são conduzidos à taxa de aquecimento/resfriamento constante. A partir dos dados experimentais é possível obter a cristalinidade relativa como função da temperatura à taxa de aquecimento/resfriamento constante. Portanto, antes de correlacionar os dados experimentais se faz necessário extrair deles a informação da cristalinidade relativa como função da taxa de aquecimento à temperatura constante:

$$x = x(T) \text{ a } \phi = \text{cons} \quad \rightarrow \quad x = x(\phi) \text{ a } T = \text{constante} \quad (2.5)$$

O ponto de partida são as relações $x = x(T)$ para cada uma das N taxas de aquecimento testadas, seja na forma de tabelas numéricas ou de gráficos x versus T . Analisando os dados disponíveis, escolhem-se M temperaturas dentro do intervalo de cristalização comum a três ou mais testes. Para cada temperatura T_j escolhida, são avaliadas as cristalinidades relativas x_{ij} correspondentes às taxas de aquecimento ϕ_i , interpolando nas tabelas ou no gráfico. O resultado é uma matriz $N \times M$ de valores x_{ij} , cada fila $i = 1 \dots N$ correspondente a uma taxa de aquecimento (ϕ_i) e cada coluna $j = 1 \dots M$ correspondente a uma temperatura (T_j). É possível que existam lacunas na

matriz, isto é, combinações ij para as quais não foi possível avaliar x_{ij} (por falta de três ou mais testes para essa temperatura), mas cada coluna contém, no mínimo, três valores de x .

Os parâmetros de Ozawa podem ser determinados, para cada temperatura, pela regressão dos dados experimentais de x versus ϕ , através da relação linear derivada da Equação 2.4:

$$\ln \left(\ln \frac{1}{1-x} \right) = \ln k - m \ln \phi \quad (2.6)$$

Utilizando os pares (x, ϕ) avaliados anteriormente para cada valor de T , isto é, para cada coluna da matriz $\{x_{ij}\}$. O plot do duplo logaritmo (termo da esquerda na Equação 2.6) versus o logaritmo da taxa de aquecimento/resfriamento é chamado plot de Ozawa.

No estudo de modelos macrocinéticos, utiliza-se usualmente o termo plot para denominar os gráficos obtidos a partir desses modelos. Neste Trabalho, utilizar-se-á o termo plot obedecendo uma tendência internacional.

O procedimento descrito tem sérias limitações. O número máximo de pontos a ser utilizados na regressão linear para obter os parâmetros de Ozawa não pode superar o número de testes conduzidos a diferentes taxas de aquecimento/resfriamento, usualmente 4 a 8; compare com os 50 a 200 pontos disponíveis na regressão linear para ajustar o modelo Pseudo-Avrami aos dados experimentais fornecidos pelo DSC a intervalos de tempo de 1 s. Consequentemente, a incerteza na determinação dos parâmetros de Ozawa é bastante elevada.

2.7.3 Modelo de Mo

Tem-se visto modelos para cristalização não isotérmica que correlacionam a cristalinidade relativa como função do tempo à taxa de aquecimento/resfriamento constante (Pseudo-Avrami) e como função da taxa de aquecimento/resfriamento a temperatura constante (Ozawa). Resta agora considerar um modelo, atribuído a Mo (Liu et al., 1997, 1998; An et al., 1998), que correlaciona a taxa de aquecimento e resfriamento como função do tempo à cristalinidade relativa constante.

O modelo de Mo correlaciona os dados de taxa de aquecimento/resfriamento (ϕ , a variável dependente) como função do tempo de cristalização desde o início do evento τ , a variável independente), avaliados a cristalinidade relativa (x) constante, através da Equação 2.7:

$$\phi = \exp(F\tau^{-\alpha}) \quad (2.7)$$

F e α são os parâmetros de Mo, os quais são funções da cristalinidade relativa. O modelo pode ser utilizado tanto para cristalização a frio, durante o aquecimento, $dT/dt > 0$, quanto para cristalização a partir do fundido, durante o resfriamento $dT/dt < 0$.

A relação entre taxa de aquecimento/resfriamento e tempo na Equação 2.7 é medida a cristalinidade relativa constante. Porém, os testes de cristalização não isotérmica são conduzidos à taxa de aquecimento/resfriamento constante. A partir dos dados experimentais é possível obter a relação desejada; antes de correlacionar os dados experimentais é necessário extrair deles a informação:

$$x = x(\tau) \text{ a } \phi = \text{constante} \rightarrow \phi = \phi(\tau) \text{ a } x = \text{constante} \quad (2.8)$$

O procedimento é semelhante ao descrito para o modelo de Ozawa. Os parâmetros de Mo são determinados, para cada cristalinidade relativa, pela regressão dos dados experimentais de ϕ versus τ , através da relação linear derivada da Equação 2.7:

$$\ln F = \ln (\ln \phi) - \alpha \ln \tau \quad (2.9)$$

Utilizando os pares (ϕ, τ) avaliados anteriormente para cada valor de x , isto é, para cada coluna da matriz $\{\tau_{ij}\}$. A regressão linear seguindo o procedimento descrito resulta em uma série de valores dos parâmetros de Mo F e α avaliados a diferentes cristalinidades relativas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A matriz PHB é o copolímero estatístico poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivaleato) com 4% de unidades hidroxivaleato, fornecido por PHB Industrial SA (Serrana, SP), codificado FE-141, com índice de fluidez 23-25 dg/min (ASTM D1238, 190°C/2,16 kg), densidade 1,20 g/cm³ (ASTM D729), e massa molar média $M_n = 52$ kg/mol. A fibra vegetal, denominada carga, foi o mesocarpo e o epicarpo do fruto de babaçu em pó, fornecido pela empresa MAPA Comércio e Representação Ltda (São Luis, MA).

3.2 MÉTODOS

A Figura 3.1 é o fluxograma do processo de granulometria e preparação do compósito. Após a preparação, o compósito formado passa pela análise no DSC.

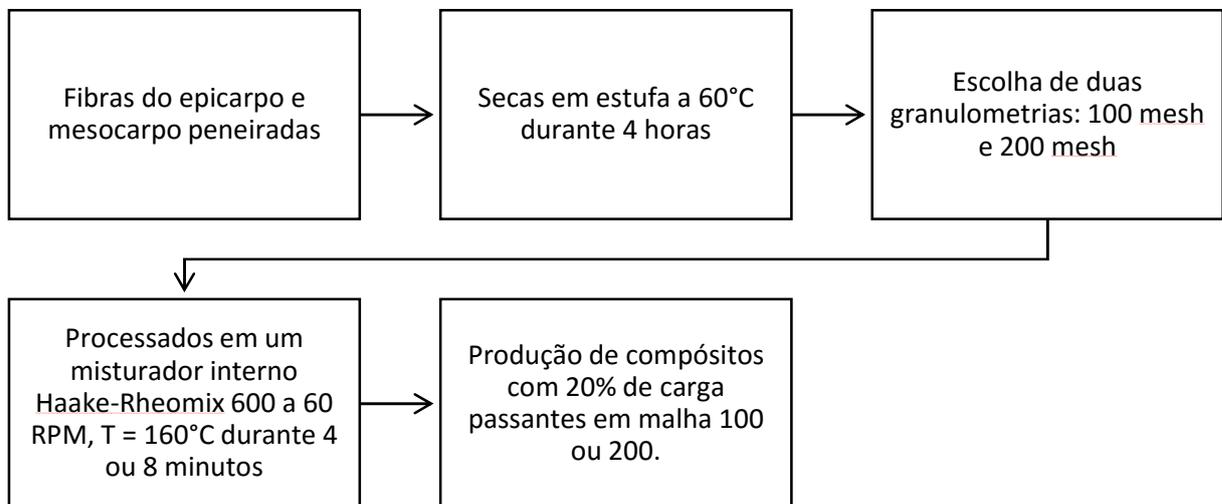


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas do processamento.

3.2.1 Análise Granulométrica

As fibras do mesocarpo e epicarpo de babaçu foram peneiradas utilizando um conjunto de peneiras ABNT e em seguida foram secas em estufa a 60°C durante 4 horas. Foram escolhidas duas granulometrias para preparar os compósitos e avaliar

o efeito do tamanho da carga nas propriedades dos sistemas: a) a fibra passante na peneira de malha 100 mesh e retida na de malha 200 mesh (codificada como 100 mesh), b) a fibra passante na peneira de malha 200 mesh e retida na de malha 325 mesh (codificada como 200 mesh).

3.2.2 Preparação dos compósitos

O PHB e as fibras do mesocarpo e epicarpo de babaçu foram secos em estufa a 60°C por 4 horas. Os sistemas PHB/babaçu foram processados em um misturador interno Haake-Rheomix 600, operando com rotores do tipo “roller” a 60 rpm e temperatura de 160°C durante 4 ou 8 minutos. Foram produzidos compósitos contendo 20% em massa de carga oriundas do mesocarpo e epicarpo do babaçu passantes em malha 100 e malha 200. O fator de enchimento do misturador interno foi de 75% da sua capacidade máxima. Após a preparação dos compósitos o material foi triturado em um moinho de facas. Os compósitos formados foram separados em blocos (A,B,C,D,E,F) diferindo entre tempo de processamento, tipo de babaçu ou granulometria.

3.2.3 Análise Térmica dos Dados

Os testes do DSC foram conduzidos no instrumento Mettler Tolado DSC-1 com amostras entre 5 e 10 mg lacradas em um cadinho de alumínio de 40 µL sob um fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 185°C a 16°C/min, resfriadas até temperatura ambiente com diferentes taxas de resfriamento (2, 3, 4, 6, 8, 12, 16 e 24 °C/min) e aquecidas novamente até 185°C a 16°C/min. Uma curva característica experimental típica de temperatura e fluxo de energia versus tempo está apresentada na Figura 3.2, assim como a identificação dos eventos, onde C corresponde ao evento de cristalização e F corresponde ao evento de fusão.

Na Figura 3.2, observa-se que existem dois aquecimentos e um resfriamento. F₁ representa a fusão a partir do primeiro aquecimento. Após o PHB ser fundido, ocorre o resfriamento do mesmo, onde C₁ é a cristalização a partir do fundido, após atingir a temperatura ambiente, novamente ocorre o aquecimento e um novo evento

pode ser identificado no fluxograma, que é a cristalização a frio C₂. Por fim, ocorre a segunda fusão do material F₂.

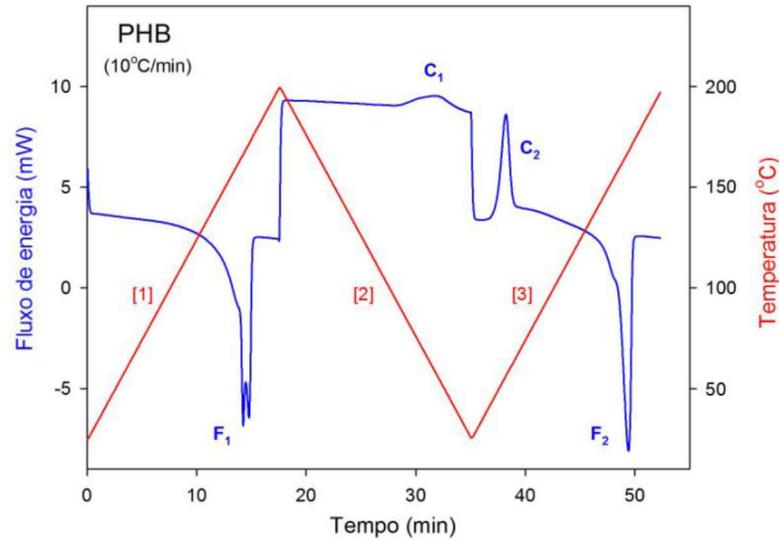


Figura 3.2 - Fluxograma de uma amostra no DSC (curva azul) e programação da temperatura (curva vermelha).

A análise do processo de cristalização é baseada na identificação da energia trocada entre a amostra e a vizinhança, em excesso do valor correspondente ao calor sensível, com a energia liberada na cristalização, como pode ser visto na equação 3.1:

$$dE = |J - J_0| dt \quad (3.1)$$

Onde dE é o calor latente de cristalização liberado entre os tempos t e $(t + dt)$ e J_0 é o fluxo de energia corresponde a troca de calor sensível no tempo t .

A integração da Equação 3.1 entre o tempo inicial da cristalização t_1 e um tempo arbitrário t , $t_1 < t < t_2$, resulta na energia liberada durante a mudança de fase do material que cristalizou entre t_1 e t :

$$E(t) = \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (3.2)$$

A energia total liberada durante o todo o evento é:

$$E_o = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (3.3)$$

A equação 3.4 estima o calor latente de mudança de fase por unidade de massa:

$$\Delta H = \frac{1}{m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (3.4)$$

Sendo ΔH calor latente de mudança de fase ($\text{mJ/mg} = \text{J/g} = \text{kJ/kg}$), m_s massa da amostra (mg), $J(t)$ sinal do DSC = fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança (mW), $J_0(t)$ linha de base virtual durante o evento térmico (mW), t_1 tempo no início do pico (s) e t_2 tempo no final do pico (s).

No caso de compósitos é conveniente expressar o calor latente por unidade de massa de polímero cristalizável; nesse caso a massa da amostra é substituída pela massa do polímero:

$$\Delta H = \frac{1}{(1-w)m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (3.5)$$

Sendo w a fração mássica da carga.

As equações anteriores são válidas tanto para eventos exotérmicos de cristalização ($J > J_0$), onde é obtido o calor latente de cristalização (ΔH_c), quanto para eventos endotérmicos de fusão ($J < J_0$) onde é obtido o calor latente de fusão (ΔH_m).

O tempo (t), temperatura (T) e fluxo de calor (J) são os dados gravados pelo instrumento em intervalos de 1 segundo. Esses dados foram analisados durante a etapa de resfriamento para obter os parâmetros de cristalização, Em particular, o fluxo de calor foi integrado usando uma linha de base virtual (J_0) entre os pontos inicial e final da cristalização a partir do fundido que foram determinados visualmente, como pode ser visto na Figura 3.3. Segundo Cipriano (2012), para se obter uma estimativa razoável dos calores latentes de mudança de fase é necessário determinar o ponto inicial e final do evento, assim como a linha de base virtual.

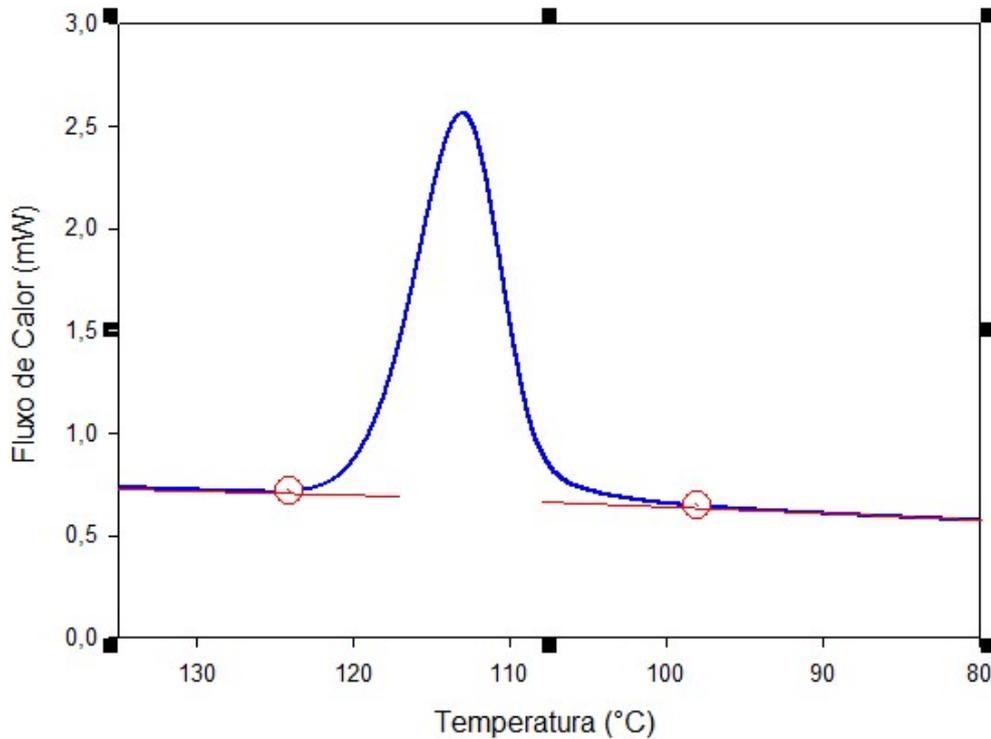


Figura 3.3 - Determinação dos pontos inicial e final para construção da linha de base virtual a partir do gráfico de Fluxo de calor versus temperatura.

A linha de base virtual é obtida traçando-se uma tangente para o início e fim da curva do fluxograma. Quando essas tangentes não tocam mais a curva, marca o início e fim do evento, respectivamente. Se esses pontos iniciais e finais não forem selecionados corretamente, os modelos macrocinéticos apresentaram erros bem maiores em relação ao método descrito acima.

Essa linha de base virtual foi utilizada para obter a cristalinidade relativa x (conversão):

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (3.6)$$

A taxa de cristalização c (pico normalizado) é:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (3.7)$$

Temperatura e o tempo desde o início do evento $\tau = \tau - \tau_1$ são relatados através de:

$$T = T_1 + \phi\tau \quad (3.8)$$

Onde T_1 é a temperatura da amostra no início do evento e ϕ é a taxa de resfriamento constante durante o evento, $|dT/dt|$. O calor específico latente de cristalização é computado a partir de E_0 , a fração cristalizável do polímero w_p e da massa da amostra m_s .

A alteração da cristalinidade ΔX_c durante o evento é estimada, levando em conta o calor de fusão do PHB 100% cristalino ΔH_m° :

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^\circ} \quad (3.9)$$

Um valor de $\Delta H_m^\circ = 146 \text{ J/g}$ à temperatura de fusão $T_m^\circ = 171^\circ\text{C}$ é reportado na literatura (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007).

Os eventos de mudança de fase (fusão, cristalização) identificados foram analisados, obtendo-se informações sobre diversos parâmetros termodinâmicos e cinéticos correspondentes a cada caso a partir dos dados que foram inseridos no Programa Integral®, como $T_{0,1\%}$, $T_{50\%}$, $T_{99,9\%}$, T_c , C_{max} , $\tau_{1/2}$, ΔH_c , ΔX_c , entre outros parâmetros. Em particular, o fluxo de calor durante a cristalização não isotérmica do PHB a partir do fundido (durante o estágio de resfriamento) foi integrado para obter a evolução da cristalinidade relativa como função do tempo e da temperatura.

Este estudo foi realizado para os processos de cristalização não isotérmica e foram adequados a partir dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo, usando os dados da fração cristalizada (cristalinidade relativa) como função do tempo desde o início do evento de cristalização a partir do fundido ou da temperatura, para diferentes taxas de resfriamento ϕ . Os dados obtidos do DSC foram integrados utilizando o programa Integral, obtendo os parâmetros que foram utilizados nos modelos macrocinéticos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INFLUÊNCIA DA TAXA DE RESFRIAMENTO SOBRE PARAMÊTROS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO FUNDIDO.

Antes de iniciar a análise das taxas de resfriamento sobre os parâmetros de cristalização é necessário citar algumas análises de diferentes granulometrias, teores e partes do babaçu. Foram realizadas (30) trinta análises no DSC a diferentes taxas de resfriamento e utilizando tempos de processamento diferentes, concentrações de babaçu diferentes e diferentes partes do fruto. Após a análise da Tabela A1 (Apêndice A), optou-se pela escolha do compósito PHB com 20% de fibra de babaçu do mesocarpo, processado a 8 minutos e com granulometria 100 mesh. A partir desse compósito, foi realizado um teste de reprodutibilidade, como pode ser visto na Tabela A2 (Apêndice A) e os resultados obtidos foram satisfatórios para realizar os posteriores estudos deste trabalho. A escolha do sistema foi baseada em critérios como reprodutibilidade e alteração significativa da cristalinidade relativa para diferentes taxas de resfriamento.

Foram analisadas (08) oito amostras de PHB com 20% de fibra de babaçu retiradas do mesocarpo, granulometria 100 mesh e processadas durante 8 minutos. As amostras foram analisadas no aparelho de calorimetria diferencial exploratória (DSC) utilizando um método com aquecimento de 25°C até 185 °C, um resfriamento de 185°C até 25°C e novamente um reaquecimento até 185°C. O primeiro aquecimento é realizado com o objetivo de eliminar o histórico térmico do material, sendo desta forma desprezado nas análises posteriores. A finalidade do trabalho foi o estudo da influência da taxa de resfriamento ϕ em relação a cristalização. Desta forma, foram feitos testes no DSC para o mesmo compósito, com diferentes taxas de resfriamento. A partir da Tabela 4.1, pode-se analisar como os diferentes parâmetros de cristalização são afetados pela taxa de resfriamento.

Tabela 4.1 – Parâmetros de cristalização do PHB/babaçu para diferentes taxas de resfriamento.

ϕ (°C/min)	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
2	6,68	119,6	113,2	105,5	112,9	0,315	3,21	63,1	43,2
3	6,34	116,3	110,6	105,3	110,3	0,465	1,88	50,7	34,7
4	6,55	114,8	103,3	77,9	103,1	0,505	2,92	74,7	51,2
6	6,06	114,0	100,2	78,6	100,0	0,682	2,31	70,4	48,2
8	7,28	108,3	96,5	81,0	96,1	0,854	1,48	66,8	45,78
12	6,75	113,7	93,3	73,2	92,9	1,030	1,70	68,3	46,8
16	7,73	104,3	87,7	64,1	87,2	1,222	1,04	67,8	46,4
24	5,65	101,0	82,1	62,6	81,6	1,535	0,79	58,4	40,0

Antes de iniciar a análise da Tabela 4.1, é essencial compreender o significado de cada termo da referida tabela:

ϕ - é a taxa de resfriamento do material a ser estudado, que é constante e realizada a partir da passagem de nitrogênio gasoso (N₂) através da célula;

m_s - é a massa da amostra estudada, que deve estar numa faixa entre 5-10 mg, preferencialmente ocupando homogeneamente o cadinho, com o intuito de melhorar a troca térmica;

$T_{x\%}$ - informa a temperatura para atingir $x\%$ da cristalinidade relativa a partir do início do evento;

T_c - é a temperatura do pico de cristalização do evento estudado;

C_{max} - é a taxa de cristalização máxima e é um parâmetro essencial para entender a cinética de cristalização e a cristalinidade relativa x ao longo do evento;

$\tau_{1/2}$ - é o tempo para atingir 50% da cristalinidade relativa desde o início do evento;

ΔH_c - é o calor latente de mudança de fase por unidade de massa cristalizada do polímero;

ΔX_c - é a variação da cristalinidade relativa durante o evento de cristalização.

Os parâmetros mais estudados desta Tabela 4.1 foram a cristalinidade relativa x e a taxa de cristalização máxima C_{max} durante o evento de cristalização a partir do fundido. A Figura 4.1 mostra a influência da taxa de resfriamento sobre a cristalinidade e a taxa de cristalização.

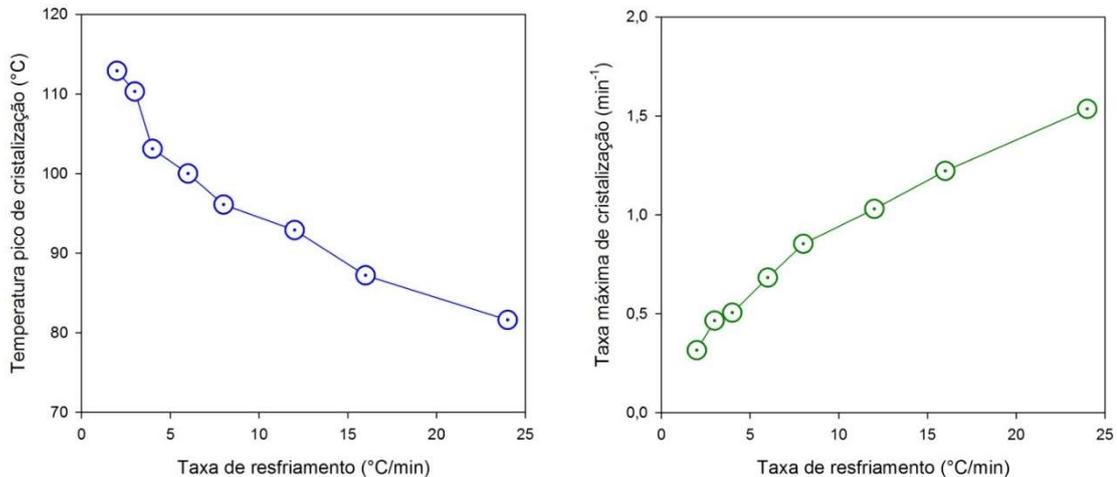


Figura 4.1 - Temperatura do pico de cristalização e taxa máxima de cristalização em função da taxa de resfriamento.

A partir da Figura 4. 1, nota-se que a temperatura de pico de cristalização e a taxa máxima de cristalização possuem comportamentos antagônicos em relação a taxa de resfriamento. Para o primeiro caso, à medida que a taxa de resfriamento aumenta, a temperatura de pico de cristalização diminui. Já para o segundo caso, quanto maior for a taxa de resfriamento, maior é a taxa de cristalização. Analisando de forma análoga a temperatura do pico de cristalização, o intervalo de tempo necessário para ocorrer o evento é menor para taxas de resfriamento maiores, o que acelera o aumento de cristalização e, conseqüentemente, a taxa de cristalização máxima.

O estudo desses parâmetros é aplicado diretamente na indústria de polímeros. Por exemplo, para o processo de moldagem, é necessário que a taxa de cristalização seja alta e, como pode-se ver na Figura 4.1, sua taxa de resfriamento deve ser a maior possível. Porém, quando se aumenta a taxa de resfriamento, decresce a temperatura do pico de cristalização, acarretando um maior gasto de energia para resfriar a amostra. Dessa forma, deve-se analisar qual é a finalidade do polímero para, posteriormente, elaborar qual é a forma mais eficaz para o seu processamento.

Portanto, dependendo do processo para a obtenção do polímero, as informações contidas na Tabela 4.1 são muito úteis para prever os parâmetros de cristalização. Além disso, os parâmetros para o compósito PHB/fibra de babaçu apresentam uma tendência homogênea, sem pontos discrepantes em sua tabela.

Observa-se na Figura 4.2 o desenvolvimento da cristalinidade relativa em função da temperatura para as diferentes taxas de resfriamento ϕ . Para $\phi = 2$ e 3 °C.min⁻¹, a cristalinidade relativa se desenvolve numa faixa de temperatura entre 115°C e 120°C, a faixa de temperatura que mais se aproxima da temperatura de fusão do PHB (~ 165°C). Para $\phi = 4,6,8$ e 12 °C.min⁻¹, a cristalinidade relativa desenvolve-se numa faixa entre 110 °C e 90 °C e para $\phi = 16$ e 24 °C/min, a cristalinidade relativa está numa faixa entre 100° e 70°C. Isso indica que existe um intervalo de temperatura maior, após a fusão do compósito, para iniciar o evento de cristalização, como pode ser verificado nas Figuras 4.2 e 4.3.

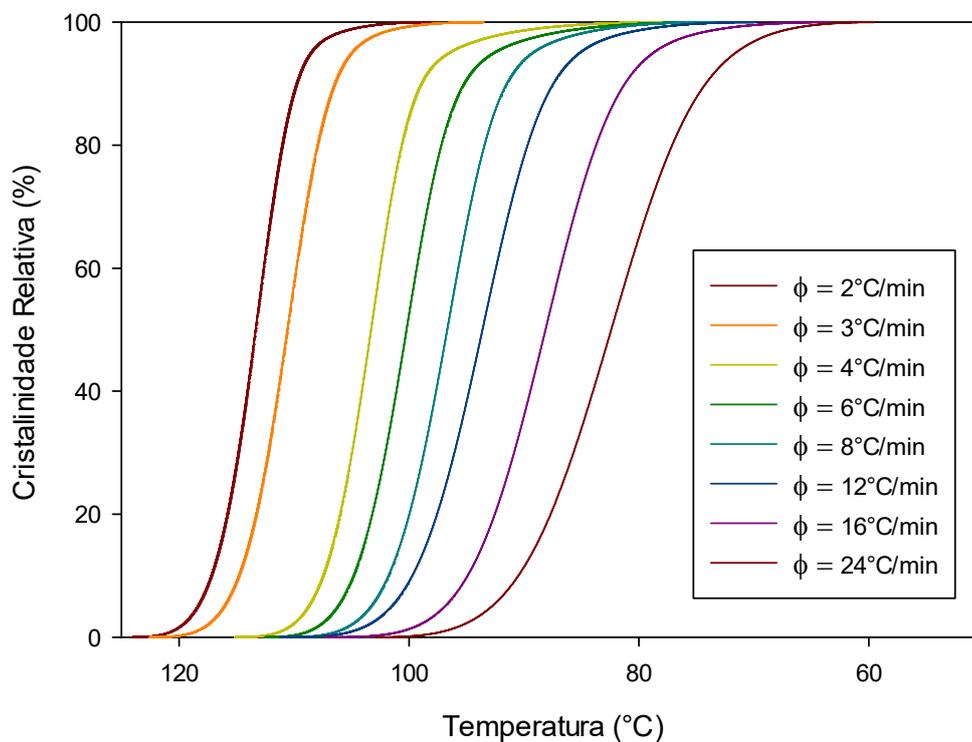


Figura 4.2 - Cristalinidade relativa em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento.

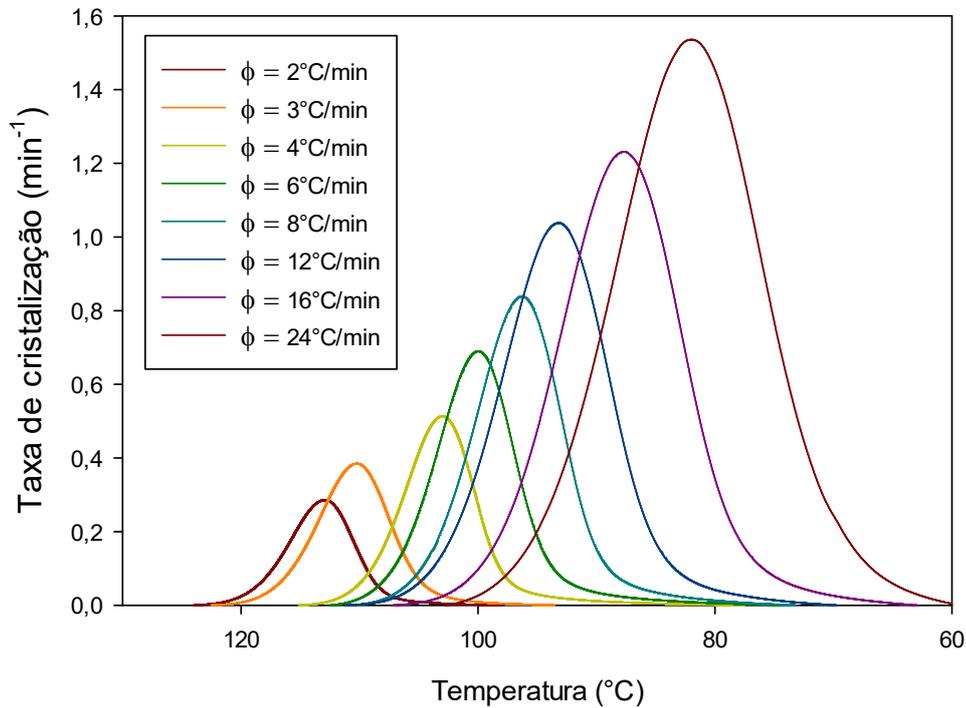


Figura 4.3 - Taxa de cristalização em função da temperatura para diferentes taxas de resfriamento.

A Figura 4.3 ratifica o que foi observado anteriormente em relação a cristalinidade relativa, e percebe-se que a taxa de cristalização é monotonicamente crescente a taxa de resfriamento. Portanto, dependendo da aplicabilidade do polímero, a taxa de resfriamento pode influenciar bastante no seu processamento.

Nota-se que a faixa de temperatura para a ocorrência do evento é crescente a medida que a taxa de resfriamento aumenta. Para taxas de resfriamento maiores, a faixa de temperatura para o evento de cristalização a partir do fundido é maior e ocorre em temperaturas mais distantes do ponto de fusão.

No apêndice B, as Figuras B1 e B2 mostram de forma mais detalhada a Figura 4.2 e as Figuras B3 e B4 foram construídas com o mesmo intuito para a Figura 4.3.

Um fato interessante, que pode ser explorado caso os resultados sejam usados em processos de simulação, é a regularidade da temperatura e da taxa de cristalização em função da taxa de resfriamento e a ampla dispersão dos dados para a cristalinidade e o tempo para atingir 50% de cristalização.

Na Figura 4.4 nota-se que não existe uma função direta que possa expressar a dependência da cristalinidade relativa em função da taxa de resfriamento. Retirando os pontos mais discrepantes do gráfico, há uma faixa de cristalinidade relativa que varia entre 40% e 50%, permanecendo praticamente constante. Portanto, a taxa de resfriamento não influencia de forma significativa a cristalinidade relativa.

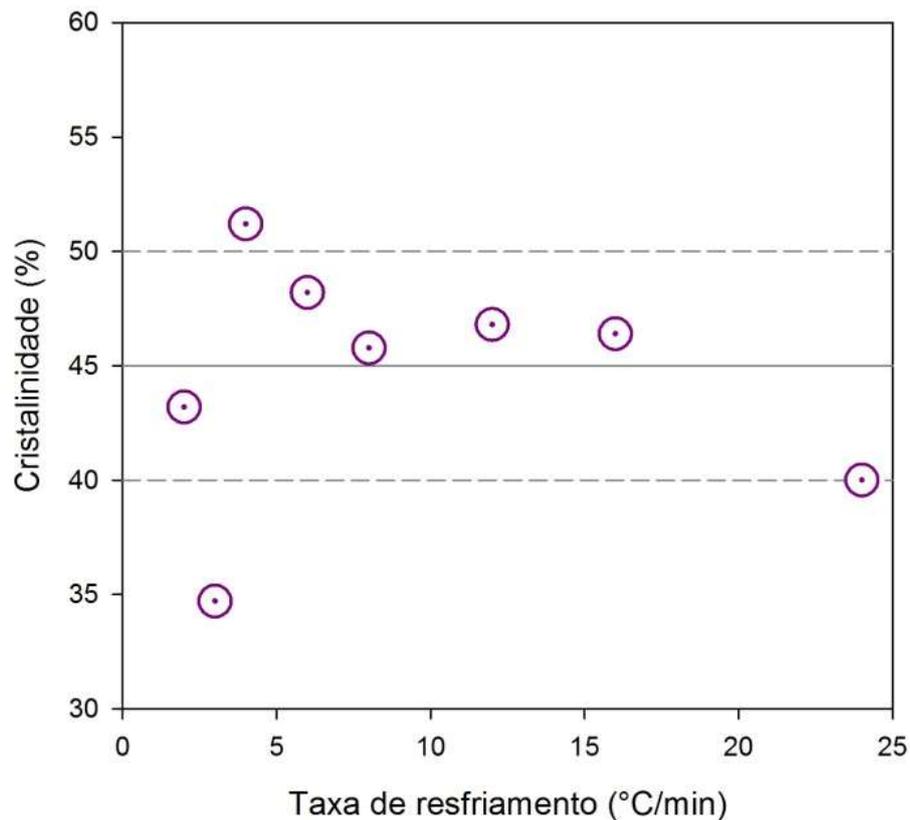


Figura 4.4 - Cristalinidade relativa em função da taxa de resfriamento.

Segundo Aziz, Saad e Naguib (2015), para taxas de resfriamento maiores, as temperaturas do pico de cristalização são cada vez menores e, além disso, aumenta-se a faixa de temperatura para o evento de cristalização. Essas conclusões também podem ser vistas neste trabalho.

4.2 INFLUÊNCIA DA FIBRA DE BABAÇU SOBRE OS PARÂMETROS DE CRISTALIZAÇÃO A PARTIR DO FUNDIDO.

A adição de uma carga de babaçu 20% em massa ao PHB foi estudada e os parâmetros de cristalização como temperatura de cristalização (T_c), taxa de cristalização máxima (C_{max}) e cristalinidade relativa (ΔX_c) foram analisados para diferentes tipos de variáveis do processo: tempo de processamento, granulometria e diferentes partes do babaçu. Essas diferentes variáveis foram divididas em blocos (A, B, C, D, E, F), como pode ser visto na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros de cristalização para diferentes tempos de processamento, granulometria e diferentes cargas do babaçu.

Amostra	Bloco	t/pro (min)	mesh	tipo	ϕ (°C.min ⁻¹)	m_s (mg)	T_c (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	ΔX_c (%)
PHB puro	A	4			16	7,36	110,3	2,1429	39,4
		4			4	5,54	113,4	0,2778	47,8
	B	8			16	8,99	70,9	0,5012	12,5
		8			4	7,51	87,3	0,1945	40,8
Compósito PHB / 20%B*	C	4	200	EPI	16	7,00	85,7	1,1222	42,2
		4	200	EPI	4	7,22	106,3	0,4413	47,8
	D	8	100	EPI	16	5,21	84,6	1,0508	41,4
		8	100	EPI	4	7,02	100,6	0,4443	53,0
	E	4	100	EPI	16	10,05	84,9	1,0882	41,1
		4	100	EPI	4	4,91	102,0	0,4587	46,4
	F	8	100	MESO	16	7,73	87,2	1,2220	46,4
		8	100	MESO	4	6,55	103,1	0,5050	51,2

*B representa a carga vegetal do babaçu. **t/pro – tempo de processamento

Em cada caso, admite-se que diferenças de temperatura $\geq 2^\circ\text{C}$ e diferenças de C_{max} e $\Delta X_c \geq 5\%$ são significativas. Diferenças $\geq 4^\circ\text{C}$ e 10% são muito significativas. EPI significa epicarpo e MESO indica o mesocarpo do babaçu.

A partir da Figura 4.5, a incorporação de 20% do epicarpo de babaçu para o PHB, processado a 4 minutos no mixer, diminui a temperatura de cristalização, porém não se pode afirmar a influência sobre a taxa de cristalização e o teor de cristalinidade. Já para o PHB, processado a 8 minutos no mixer, a incorporação de 20% de epicarpo

de babaçu aumenta a temperatura de cristalização, a taxa de cristalização e o teor de cristalinidade de forma muito significativa.

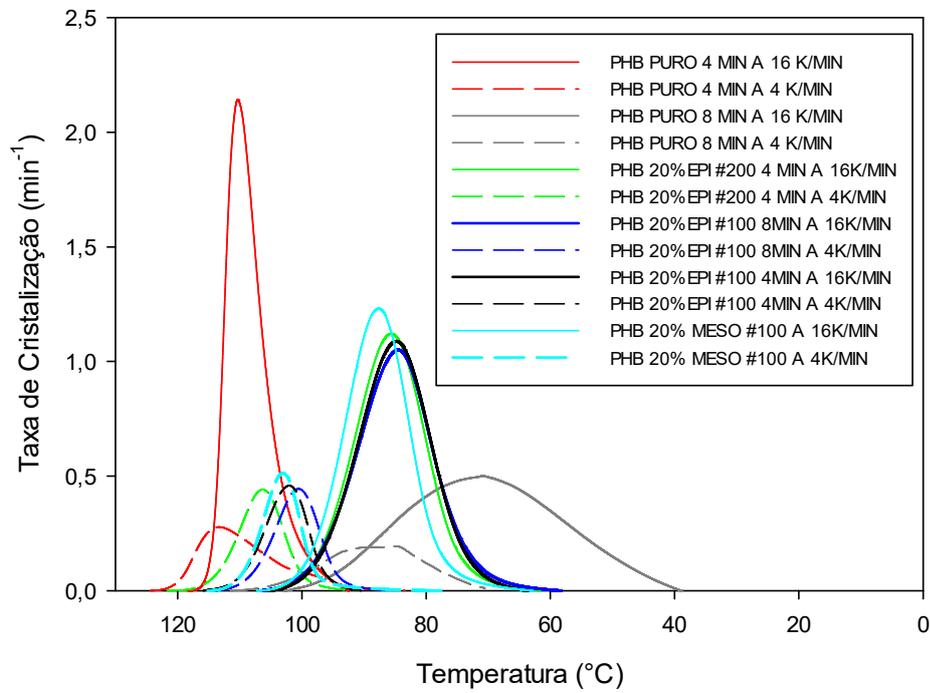


Figura 4.5 - Efeito da incorporação da fibra de babaçu na temperatura de cristalização e taxa de cristalização.

O aumento do tempo de processamento de 4 para 8 minutos para o PHB Puro, acarreta em uma diminuição muito significativa na temperatura de cristalização, na taxa de cristalização e no teor de cristalinidade. Na Figura C1 (Apêndice C) é apresentada a analogia entre os blocos A e B de forma mais detalhada.

O aumento do tempo de processamento de 4 para 8 minutos para o compósito PHB/20% EPI mesh #100, resulta aumento insignificante na temperatura de cristalização e na taxa de cristalização. Já para o teor de cristalinidade, resulta um aumento insignificante para $\phi = 16 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e aumento muito significativo para $\phi = 4 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Figura C2 (Apêndice C) tem-se a comparação entre os blocos D e E.

O efeito da granulometria mesh #200 para mesh #100 para o compósito PHB/20% de EPI, processado por 4 minutos no mixer, resulta em uma diminuição muito significativa na temperatura de cristalização para $\phi = 4 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A taxa de cristalização e o teor de cristalinidade não possuem alterações significativas. Na

Figura C3 (Apêndice C) é apresentada a comparação de granulometria entre os blocos C e E.

A incorporação de um tipo de carga diferente, epicarpo para mesocarpo, no compósito, processado por 8 minutos no mixer, resulta em um aumento significativo na temperatura de cristalização, um aumento muito significativo na taxa de cristalização e o teor de cristalinidade não é conclusivo. Na Figura C4 (Apêndice C) é apresentada a comparação de diferentes partes do babaçu entre os blocos D e F.

4.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE PROCESSAMENTO, GRANULOMETRIA E DIFERENTES TIPOS DE CARGA SOBRE OS PARÂMETROS DE FUSÃO A PARTIR DO REAQUECIMENTO.

Assim como foi feito para os parâmetros de cristalização, foram analisados os parâmetros de fusão com a adição de 20% de carga de babaçu ao PHB para as diferentes variáveis: tempo de processamento, granulometria e diferentes partes do babaçu. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros de fusão para diferentes tempos de processamento, granulometria e diferentes cargas do babaçu.

Amostra	Bloco	t/pro** (min)	Mesh	Tipo	ϕ (°C.min ⁻¹)	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
PHB puro	A	4	--	--	16	7,36	137,4	165,0	177,9	67,8	46,4
PHB puro	A	4	--	--	4	5,54	142,0	166,5	176,4	68,2	46,7
PHB puro	B	8	--	--	16	8,99	136,3	168,0	178,5	65,9	45,1
PHB puro	B	8	--	--	4	7,51	150,2	169,3	174,6	64,1	43,9
PHB / 20%B*	C	4	200	EPI	16	7,00	101,1	155,8	171,9	81,2	55,6
PHB / 20%B	C	4	200	EPI	4	7,22	144,8	165,8	175,5	74,1	50,7
PHB / 20%B	D	8	100	EPI	16	5,21	118,5	158,7	171,9	75,5	51,7
PHB / 20%B	D	8	100	EPI	4	7,02	145,2	160,0	169,7	71,3	48,2
PHB / 20%B	E	4	100	EPI	16	10,05	119,7	157,2	172,8	73,5	50,3
PHB / 20%B	E	4	100	EPI	4	4,91	144,1	163,2	170,7	62,9	43,1
PHB / 20%B	F	8	100	MESO	16	6,55	130,2	157,9	169,2	71,5	49,0
PHB / 20%B	F	8	100	MESO	4	5,95	156,0	166,7	176,0	66,1	45,3

*B representa a carga vegetal do babaçu. **t/pro – tempo de processamento

A fusão de PHB durante o reaquecimento, tanto na resina pura quanto no compósito, ocorre através de picos complexos (duplos) na maioria dos casos. Esta característica sugere a existência de diferentes populações cristalinas formadas durante o processo de cristalização a partir do fundido que tem lugar imediatamente antes da fusão (Apêndice D).

Para cada bloco entre C e F, nota-se que a medida que a taxa de aquecimento diminui, a entalpia de fusão e a cristalinidade relativa dos compósitos diminuem.

O ponto de fusão – isto é, a temperatura em que se completa a fusão, medida no caso presente para cristalinidade relativa de 99,9% - é apresentada graficamente

na Figura 4.6. Observa-se que a incorporação de carga afeta minimamente o ponto de fusão, resultando em um decréscimo de $177 \pm 2^\circ\text{C}$ (PHB puro) para $172 \pm 2^\circ\text{C}$ (PHB/20% babaçu). O efeito do tipo e granulometria da carga, tempo de processamento e taxa de aquecimento são menores e difíceis de apreciar devido à dispersão dos resultados. O número após o P representa o tempo de processamento. EPI significa epicarpo, MESO significa mesocarpo, 20% indica que é um compósito com 20% de carga de babaçu. 100 ou 200 indica a granulometria.

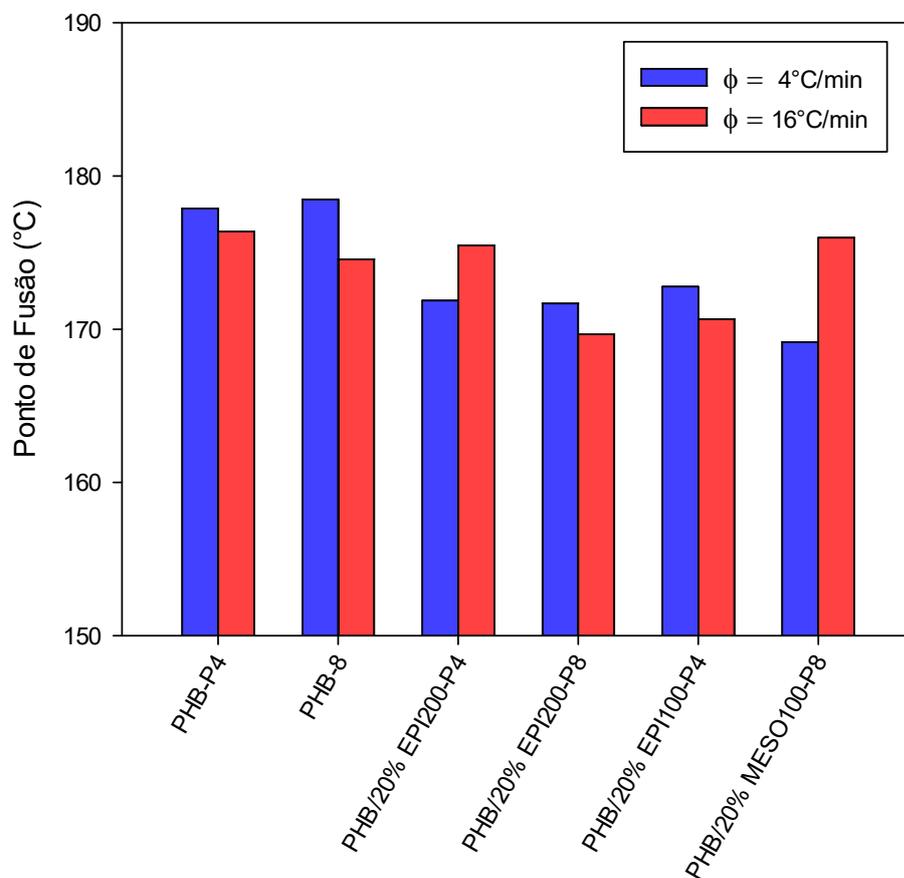


Figura 4.6 - Ponto de fusão cristalina determinado durante o estágio de rea aquecimento para todas as amostras testadas.

A cristalinidade é apresentada graficamente na Figura 4.7. A média para todas as amostras testadas (resina pura e compósito) foi $47 \pm 4\%$; a margem de erro é consistente com a incerteza reportada na literatura para o PHB (WELLEN *et al.*, 2013). Não se apreciam efeitos significativos da presença de carga, de seu tipo e granulometria, do tempo de processamento ou da taxa de aquecimento.

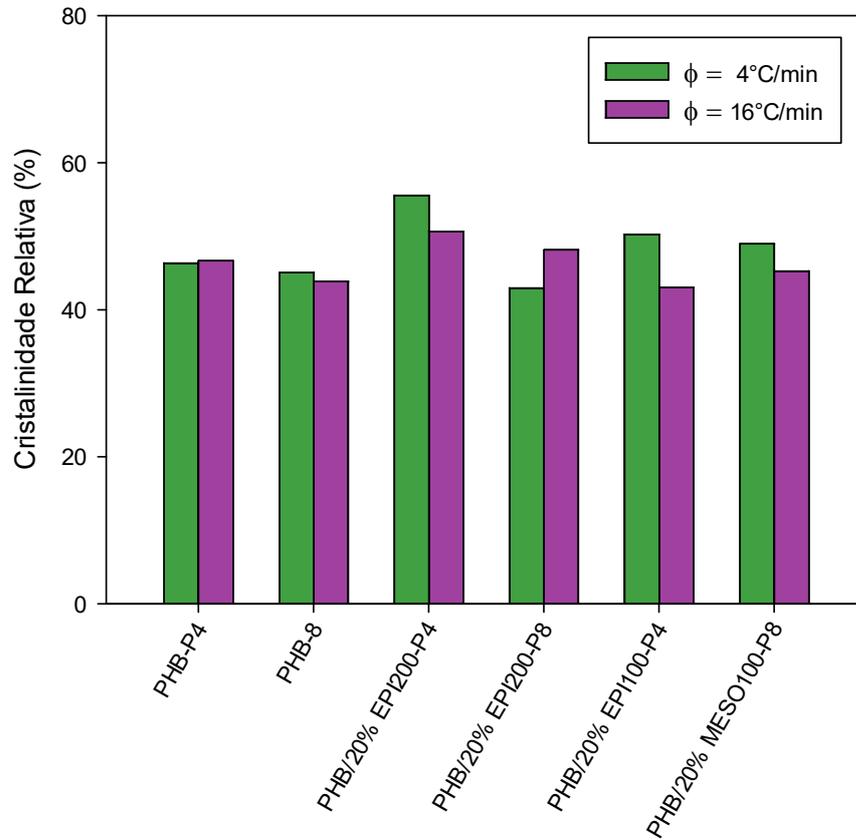


Figura 4.7 - Cristalinidade avaliada durante o reaquecimento para todas as amostras testadas.

4.4 MODELAGEM MACROCINÉTICA

4.4.1 Modelo de Pseudo-Avrami

O modelo correlaciona os dados da fração cristalizada (x , a variável dependente) como função do tempo desde o início do evento (τ , a variável independente), avaliados a taxa de resfriamento (ϕ) constante. O comportamento de cristalização pode ser descrito pelo modelo macrocinético baseado na teoria de Avrami (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940), que é expressa pela Equação 2.2.

Chamando-se de “y” o membro esquerdo da equação 2.3, obtém-se a Equação 4.1:

$$y = \ln[-\ln(1 - x)] = \ln\left(\ln \frac{1}{1-x}\right) \quad (4.1)$$

$$y = \ln K' + n' \ln \tau \quad (4.2)$$

A partir da regressão linear de y versus $\ln \tau$ (Equação 4.2), obteve-se os parâmetros do modelo K' e n' , onde $K' = K'(\phi)$ é o parâmetro do modelo e n' é um expoente (adimensional) que, em princípio, é independente de ϕ , mas que será modelado como possível função da taxa de resfriamento.

A Figura 4.8 exemplifica os pontos obtidos pelo DSC para o evento de cristalização a partir do fundido e a regressão linear desses valores através da reta da Equação 4.2 que passa por uma grande parte desses pontos. Essa regressão linear foi realizada para todas as taxas de resfriamento estudadas e mais duas regressões foram apresentadas das Figuras E1 e E2 (Apêndice E). Nota-se que para o início e término do evento, os pontos divergem do comportamento usual, indicando que o modelo apresenta uma discrepância entre 0% e 3% e 98% e 100% da cristalinidade relativa. Tal fenômeno será visto adiante em um dos gráficos estudados.

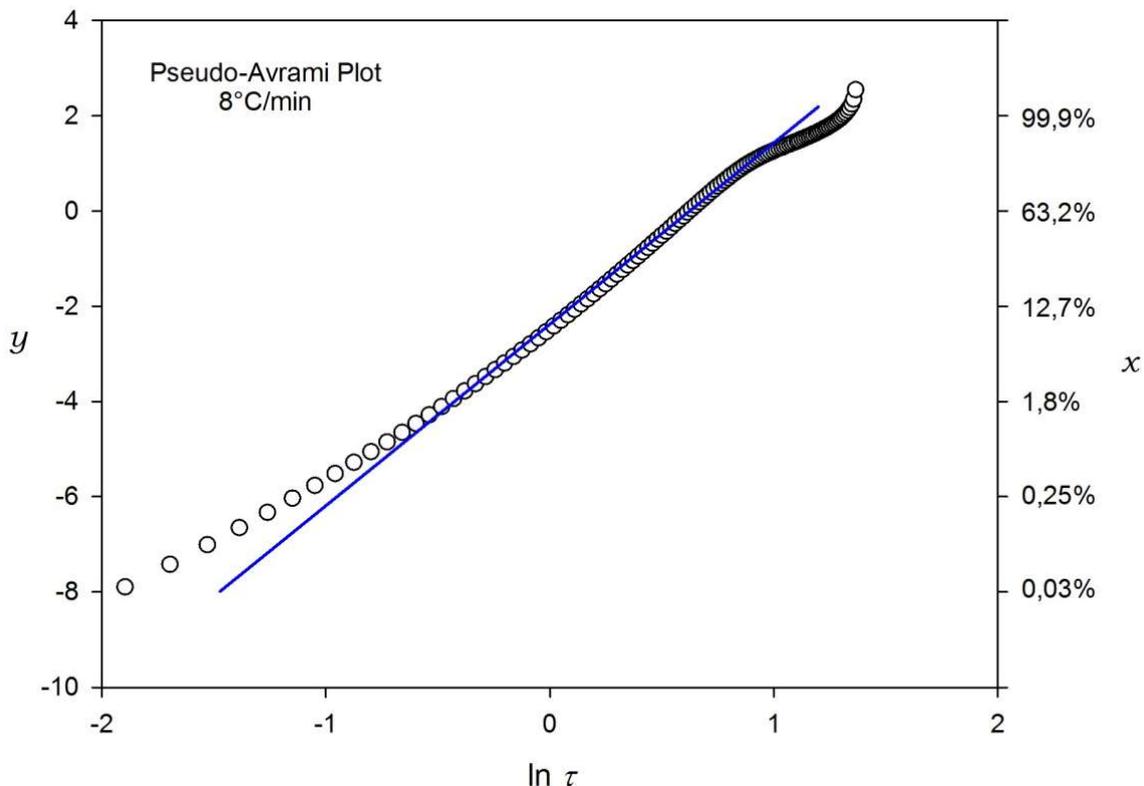


Figura 4.8 - Gráfico de y versus $\ln \tau$ da cristalização a partir do fundido de PHB/20% fibra do mesocarpo de babaçu mesh 100 processado a 8 minutos para obtenção dos parâmetros de Pseudo-Avrami para taxa de resfriamento ϕ igual a $8 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de $\ln K'$ e n' para cada taxa de resfriamento. Como dito anteriormente, a reta obtida pela linearização da Equação 2.2 abrange cerca de 96% dos pontos da cristalinidade relativa.

Tabela 4.4 - Parâmetros do modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.

ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	$\ln K'$	K'	n'	Δx
2	$-7,2286 \pm 0,0138$	0,0007	$4,0809 \pm 0,0089$	3-98%
3	$-6,0909 \pm 0,0134$	0,0023	$4,0863 \pm 0,0097$	3-98%
4	$-4,2951 \pm 0,0092$	0,0136	$4,1551 \pm 0,0097$	3-98%
6	$-3,1589 \pm 0,0082$	0,0425	$3,7991 \pm 0,0116$	3-98%
8	$-2,7501 \pm 0,0063$	0,0639	$4,0513 \pm 0,0116$	3-98%
12	$-2,0678 \pm 0,0032$	0,1265	$4,2830 \pm 0,0082$	3-98%
16	$-1,1867 \pm 0,0058$	0,3052	$4,0817 \pm 0,0151$	3-98%
24	$0,1705 \pm 0,0054$	1,1859	$3,5833 \pm 0,0114$	3-98%

O parâmetro K' aumenta à medida que a taxa de resfriamento ϕ aumenta. Dessa forma, o parâmetro K' é função de ϕ , porém n' mantém-se praticamente constante à medida que a taxa de resfriamento aumenta e n' não possui nenhuma dependência com ϕ , o que está de acordo com a teoria do modelo de Pseudo-Avrami.

Vale salientar que análise dos parâmetros de cada modelo macrocinético, indica se os modelos irão se adequar ao evento estudado. Se o evento escolhido, obtiver parâmetros que estão de acordo com a teoria, isso é um bom indicativo de que o modelo poderá se adequar bem aos dados experimentais, porém se os parâmetros estiverem muito discrepantes em relação ao modelo estudado, muitas vezes não é interessante prosseguir com o tratamento de dados, optando pela escolha de um novo modelo para o estudo do evento de cristalização ou fusão.

A partir dos parâmetros obtidos na Tabela 4.4, foi feito o cálculo da cristalinidade relativa estimada, ponto a ponto, para cada taxa de resfriamento. Os valores da cristalinidade relativa estimada foram comparados com a cristalinidade relativa experimental em função da temperatura. A comparação entre os valores de cristalinidade pode ser vista na Figura 4.6.

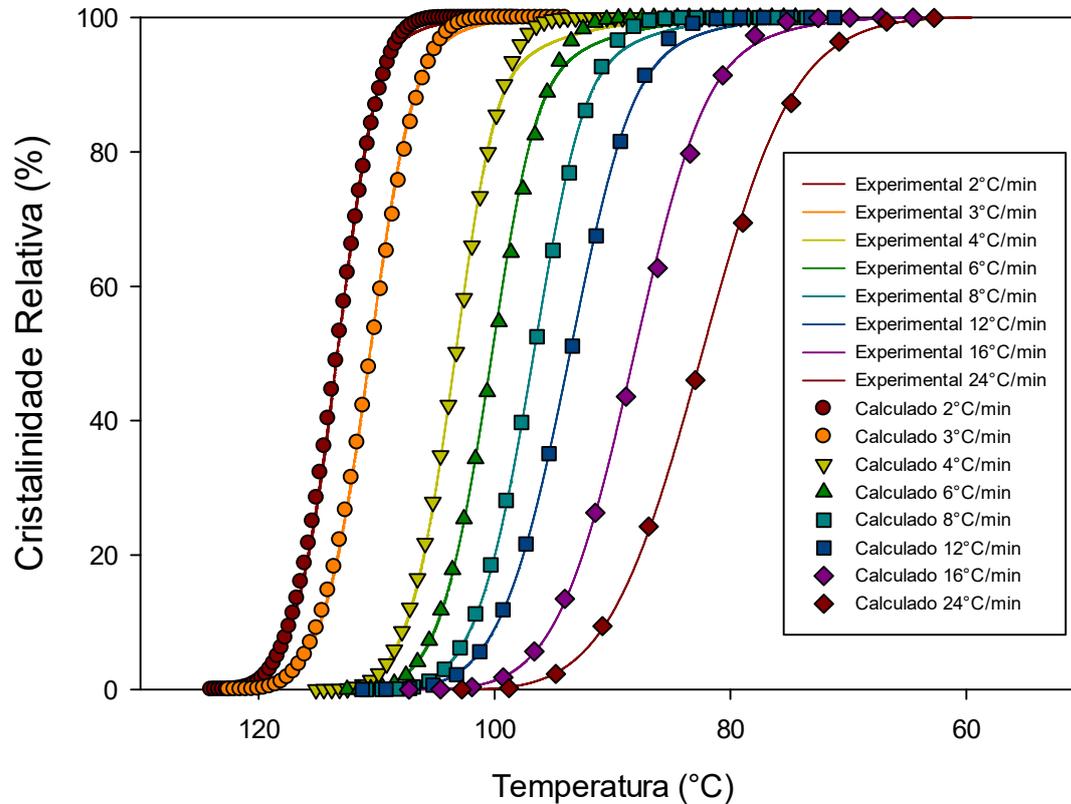


Figura 4.9 – Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Pseudo-Avrami para cristalização a partir do fundido do composto PHB/20% fibra de mesocarpio de babaçu, processado a 8 minutos e mesh 100.

As linhas sólidas na Figura 4.9 são os dados experimentais em função da temperatura, já os símbolos são os dados estimados a partir dos parâmetros de Pseudo-Avrami para cada taxa de resfriamento estudada. Percebe-se que os dados estimados conseguem se adequar bem a este evento de cristalização não isotérmica a partir do fundido. O modelo de Pseudo-Avrami é bem representativo para todas as taxas de resfriamento estudadas e pode ser utilizado para prever os valores da cristalinidade relativa com um erro de aproximadamente 5%, conforme Figura 4.10.

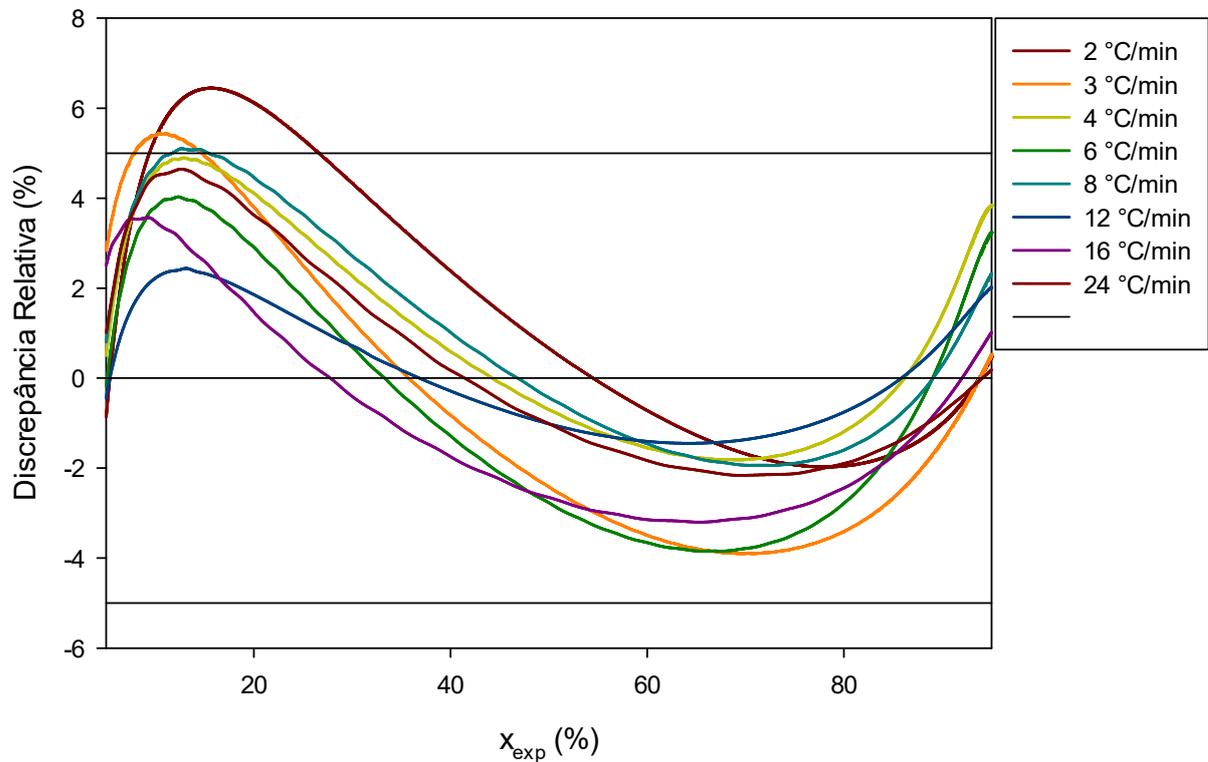


Figura 4.10 - Discrepância entre a cristalinidade relativa estimada e experimental.

Portanto, o modelo de Pseudo-Avrami para o evento de cristalização não isotérmica, a partir do fundido, consegue ser representativo para as oito taxas de resfriamento estudadas, apresentando um erro relativo de aproximadamente 5%. É importante ressaltar que o trabalho tem o foco em estudar a cinética de cristalização, porém não está no âmbito deste trabalho indicar a adequação desses modelos a algum processo específico. O estudo da cinética de cristalização fornece informações importantes se o modelo superestima ou subestima os valores da cristalinidade e qual erro envolvido. Cabe para cada processo avaliar se um erro de, por exemplo, 5% é aceitável ou não.

4.4.2 Modelo de Ozawa

O modelo de Ozawa correlaciona a cristalinidade relativa (x) com a taxa de resfriamento (ϕ) a temperatura (T) constante, porém o software do DSC disponibiliza

a cristalinidade relativa x como função da temperatura T a taxa de resfriamento ϕ constate. Dessa forma, deve-se fazer uma transformação de variável para correlacionar os dados e obter o modelo, segundo a Equação 2.5.

Para fazer essa transformação, utiliza-se o programa INTERPOL, que interpola os dados para intervalos de temperatura $\Delta T = 5^\circ\text{C}$, obtendo valores de y para uma determinada temperatura e taxa de resfriamento, como pode exemplificado na Tabela 4.5. Na Tabela F1 (Apêndice F) é apresentado os valores da matriz de Ozawa.

Tabela 4.5 - Matriz de valores de y para uma temperatura T e taxa de resfriamento ϕ .

	ϕ
T	valores de y correspondentes a T e ϕ

Obtida a matriz de valores de y a partir do programa INTERPOL, deve-se fazer a matriz transposta, Tabela 4.6, com o objetivo de transformar a variável independente da cristalinidade relativa da temperatura T para a taxa de resfriamento ϕ . Na Tabela F2 (Apêndice F) é apresentado os valores da matriz transposta de Ozawa.

Tabela 4.6 - Matriz de valores de y para uma taxa de resfriamento ϕ e temperatura T .

	T
ϕ	valores de y correspondentes a ϕ e T

A partir da Equação 2.4, pode-se calcular os valores estimados da cristalinidade relativa em função dos parâmetros de Ozawa e da taxa de resfriamento ϕ .

Onde $k = k(T)$ é o parâmetro do modelo e m é um expoente (adimensional) que – em princípio – é independente de T , mas que será modelado como possível função

da temperatura. Os parâmetros de Ozawa são obtidos pela regressão linear da Equação 2.6.

Sabe-se pela Equação 4.1 que o termo da esquerda da Equação 2.6 é y , obtendo-se a Equação 4.3:

$$y = \ln k - m \ln \phi \quad (4.3)$$

Dessa forma, os plots de Ozawa são as curvas de y versus $\ln \phi$ para cada temperatura. Assim como no modelo de Pseudo-Avrami, existem indicativos se o Modelo de Ozawa irá correlacionar os dados de forma satisfatória ou não. Se os plots de Ozawa, Figura 4.11, ficarem aproximadamente alinhados em uma reta, pode-se tentar correlacionar os dados experimentais através desse modelo. Esse indicativo será confirmado ou não, após o cálculo do erro relativo.

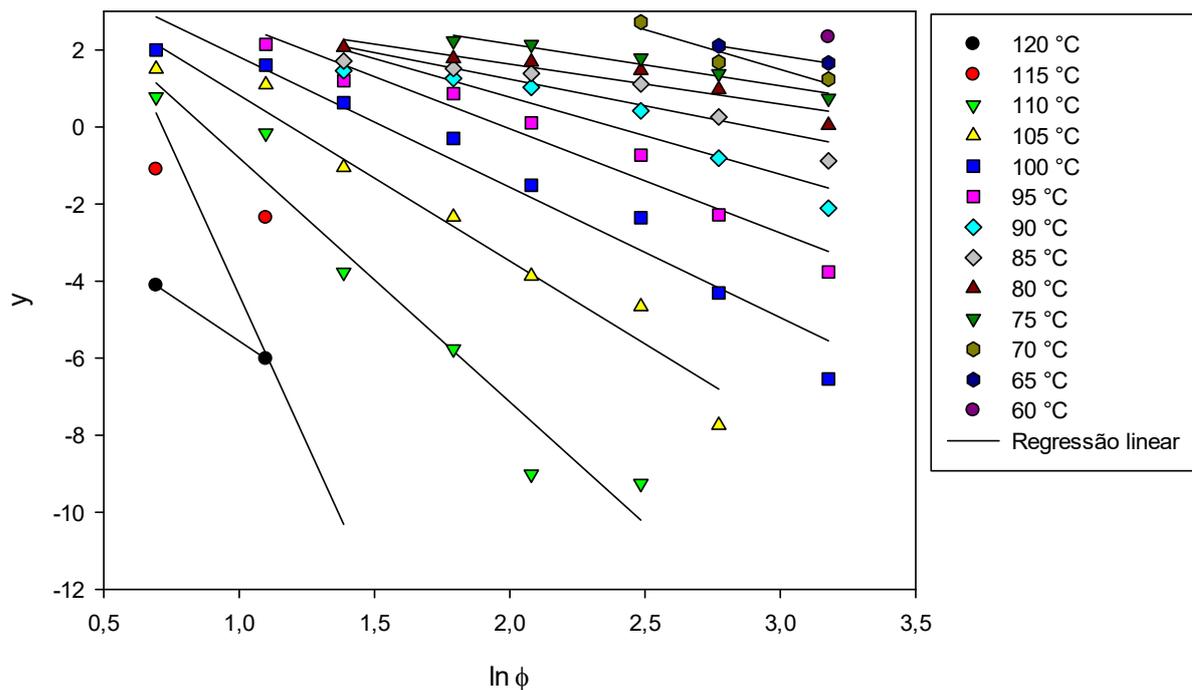


Figura 4.11 - Plots de Ozawa y versus $\ln \phi$ para cada temperatura para o compósito PHB/20% fibra de babaçu para a cristalização a partir do fundido.

A partir do gráfico y versus $\ln \phi$, realiza-se uma regressão linear para cada plot, obtendo os valores do logaritmo do parâmetro de Ozawa, $\ln k$, e do expoente de Ozawa, m , para cada temperatura.

Essa etapa do tratamento de dados é muito delicada devido a seleção dos pontos a serem utilizados para avaliar os parâmetros. Em alguns casos, pode-se obter duas zonas para o modelo e, conseqüentemente, o dobro de parâmetros (Anexo A).

Para esse estudo, nota-se, a partir da Figura 4.11, que existe apenas uma zona de cristalização e que os plots de Ozawa entre 110 °C e 80 °C apresentam um comportamento aproximadamente linear. A partir da seleção dos pontos, obteve-se os parâmetros de Ozawa com as incertezas correspondentes na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Parâmetros de Ozawa para cada plot para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.

T (°C)	ln k	k (min.°C ⁻¹) ^m	m	r ²
110	5,53±1,26	252,1	6,33±0,74	0,9477
105	5,13±0,76	169,0	4,30±0,40	0,9583
100	5,20±0,64	181,3	3,38±0,31	0,9530
95	5,36±0,59	212,7	2,70±0,26	0,9541
90	4,78±0,85	119,1	2,00±0,36	0,8853
85	4,00±0,70	54,6	1,38±0,30	0,8454
80	3,71±0,46	40,9	1,04±0,20	0,8762

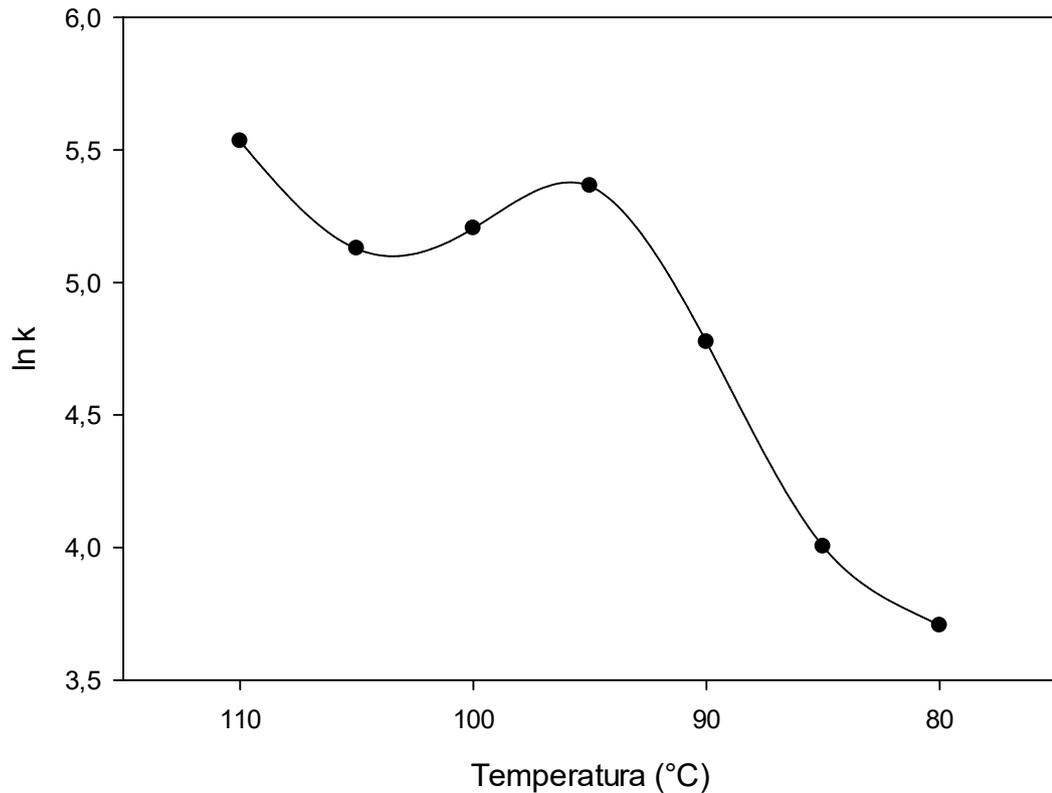


Figura 4.12 - Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o composto PHB/20% fibra de babaçu.

Pela Figura 4.12, observa-se que o parâmetro k de Ozawa depende da temperatura, o que é um indicativo que o modelo pode correlacionar os dados experimentais. Além desse indicativo, a teoria afirma que o expoente de Ozawa “ m ” não deveria se alterar significativamente com a temperatura. Porém, a partir da Figura 4.13, o expoente diminui gradativamente com a diminuição da temperatura. Dessa forma, realizou-se a construção do modelo de Ozawa a partir dos parâmetros para concluir se o modelo é apropriado para representar a cinética de cristalização não isotérmica a partir do fundido do composto PHB/20% fibra de babaçu.

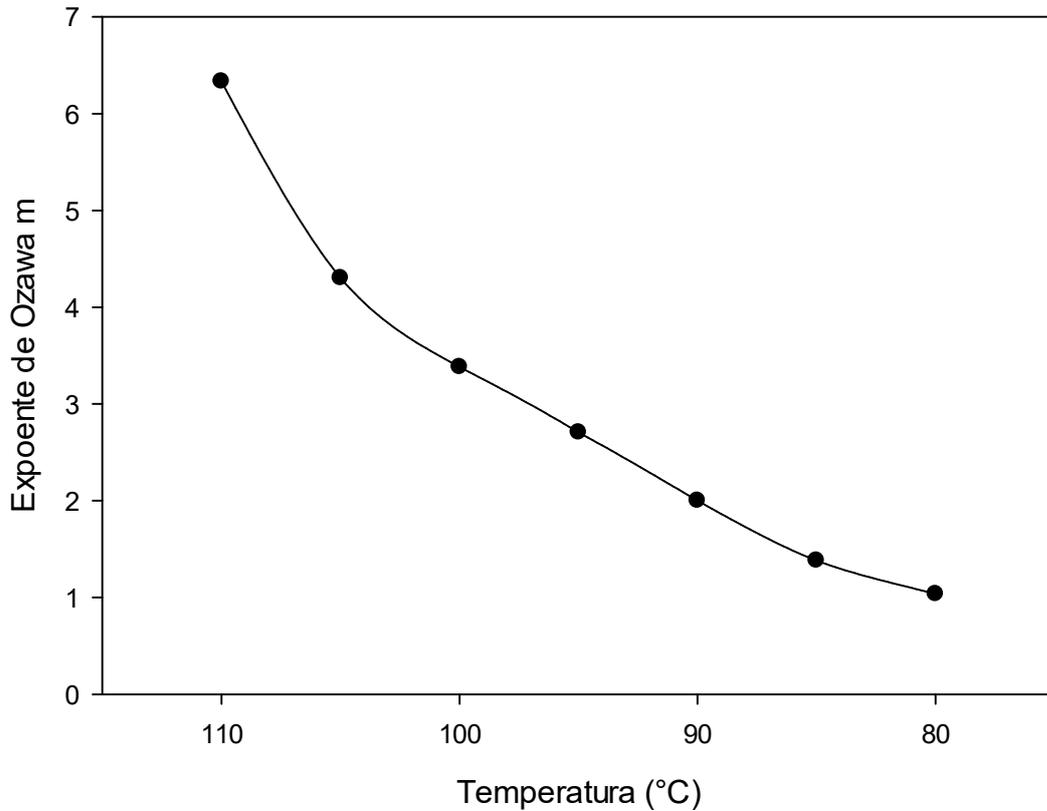


Figura 4.13 - Dependência do expoente de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.

A partir da predição do modelo de Ozawa pela análise de seus parâmetros e pelos plots de Ozawa na Figura 4.13, traçou-se na Figura 4.14 o valor da cristalinidade relativa calculada e experimental. Nota-se que os valores entre o modelo e o experimental são discrepantes ao longo do evento de cristalização e isso já era esperado, devido a utilização de oito taxas de resfriamentos e, conseqüentemente, 8 pontos para correlacionar os dados. Enquanto o modelo de Pseudo-Avrami e Mo possuem entre 50 e 200 pontos, o Modelo de Ozawa apresenta o número de pontos igual as diferentes taxas de resfriamento ϕ estudadas, motivo provável pelo qual ocasiona uma maior discrepância entre o valor do modelo e o experimental.

Os dados de $\ln k$ e m como função da temperatura podem ser correlacionados empiricamente por polinômios de terceiro grau:

$$\ln k = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (4.4)$$

$$m = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 \quad (4.5)$$

Os coeficientes das Equações 4.4 e 4.5 foram obtidos através da regressão cúbica dos dados da Figura 4.12 e 4.13 e são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Coeficientes das Equações 4.4 e 4.5 para os parâmetros de Ozawa.

	ln k		m
a_0	-74,0530	b_0	-155,8975
a_1	2,1677	b_1	5,1974
a_2	-0,0198	b_2	-0,0581
a_3	6,0912e-5	b_3	2,2030e-4

A partir dos dados experimentais e utilizando os coeficientes descritos na Tabela 4.8, pode-se calcular a cristalinidade relativa ponto a ponto para cada temperatura medida pelo DSC a partir da Equação 2.4.

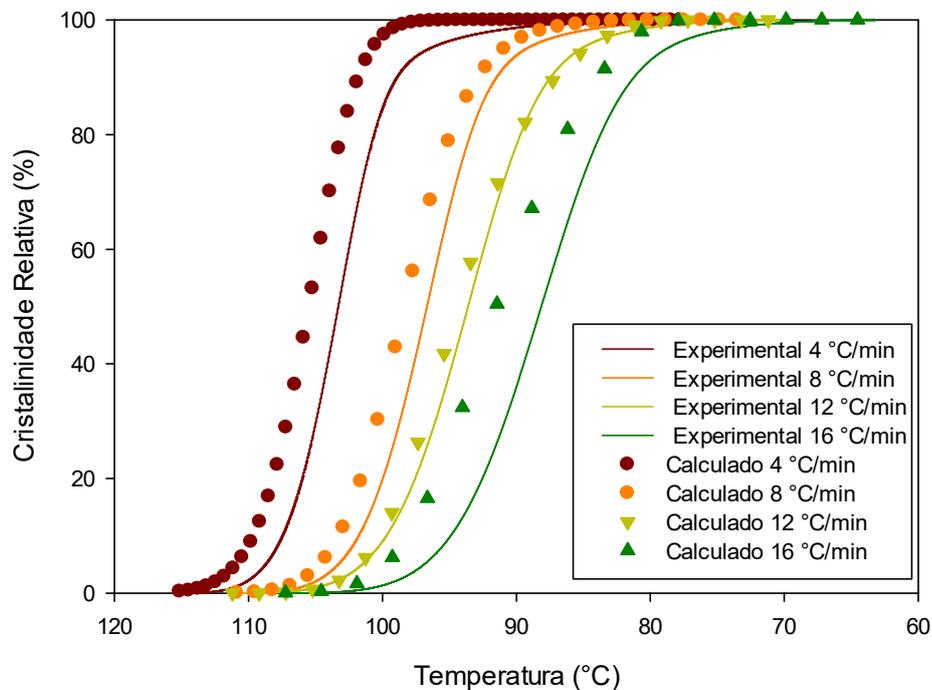


Figura 4.14 – Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Ozawa para a cristalização a partir do fundido no compósito PHB/20% fibra de babaçu.

A partir da Figura 4.14, nota-se que o modelo de Ozawa não consegue ajustar bem os pontos para as taxas de resfriamento $\phi = 4^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $\phi = 16^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, porém para as outras taxas de resfriamento o ajuste do modelo é aceitável.

A Figura 4.15 representa a diferença entre a correlação de dados do modelo e o valor experimental.

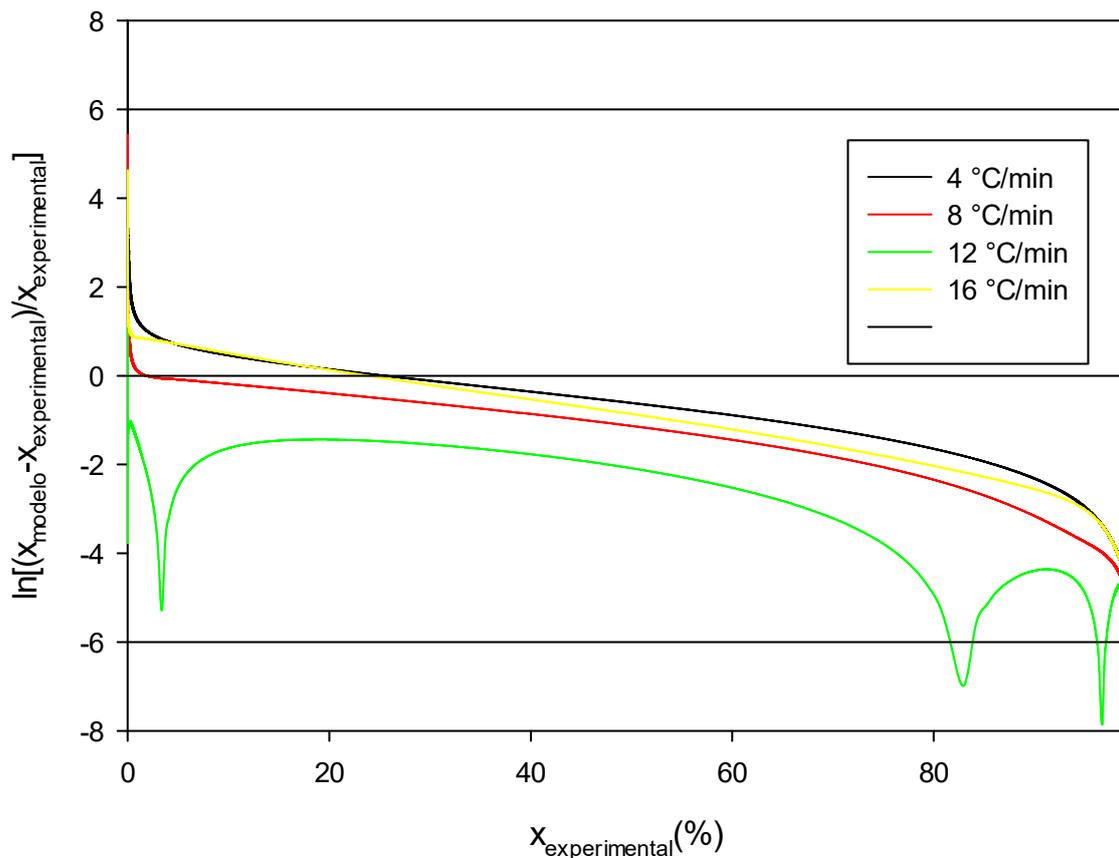


Figura 4.15 - Discrepância entre os valores da cristalinidade relativa do modelo e o experimental.

O erro relativo gira em torno de 8%, o que é considerado bem aceitável para o modelo de Ozawa, já que a escassez de pontos é um fator crucial para a linearização da curva, conseqüentemente, obtenção de parâmetros com uma maior confiabilidade.

4.4.3 Modelo de Mo

O modelo de Mo correlaciona a taxa de resfriamento ϕ com o tempo medido a partir do início do evento τ , com dados avaliados a cristalinidade relativa x constante através da Equação 2.7.

Onde $F(x)$ é o parâmetro do modelo, função da cristalinidade relativa e α é um expoente que pode ou não ser dependente de x . Os parâmetros $F(x)$ e α são obtidos pela regressão linear da Equação 4.7, obtida pelo gráfico da Equação 4.6 versus $\ln \tau$:

$$y^* = \ln (\ln \phi) \quad (4.6)$$

$$y^* = \ln F - \alpha \ln \tau \quad (4.7)$$

Os dados experimentais utilizados nas correlações são obtidos a taxa de resfriamento constante. Para correlacionar esses dados experimentais de acordo com Mo é necessário primeiro transformá-los a partir da Equação 2.8.

A transformação, semelhante à utilizada no modelo de Ozawa, é muito simples e envolve apenas algumas interpolações na fração cristalizada. Os dados desta interpolação podem ser vistos na Tabela 4.9:

Tabela 4.9 - Valores interpolados do $\ln \tau$ (em minutos) em função da cristalinidade relativa e taxa de resfriamento.

ϕ (°C.min ⁻¹)	Cristalinidade Relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
2	1,2335	1,4203	1,5314	1,6144	1,6840	1,7471	1,8090	1,8763	1,9665
3	0,9534	1,1338	1,2420	1,3235	1,3923	1,4551	1,5176	1,5868	1,6817
4	0,6552	0,8353	0,9438	1,0256	1,0948	1,1582	1,2217	1,2929	1,3999
6	0,2524	0,4481	0,5652	0,6532	0,7274	0,7956	0,8641	0,9419	1,0591
8	0,1353	0,3207	0,4323	0,5163	0,5868	0,6513	0,7154	0,7866	0,8876
12	-0,0364	0,1382	0,2449	0,3259	0,3946	0,4579	0,5208	0,5904	0,6860
16	-0,2517	-0,0726	0,0371	0,1207	0,1917	0,2569	0,3217	0,3929	0,4896
24	-0,6627	-0,4550	-0,3293	-0,2345	-0,1540	-0,0803	-7,34e-3	0,0723	0,1772

A partir dos dados da Tabela 4.9, traçou-se o gráfico de $\ln \phi$ versus $\ln \tau$, conhecido como “plot” de Mo, para diferentes valores da cristalinidade relativa x , apresentado na Figura 4.16.

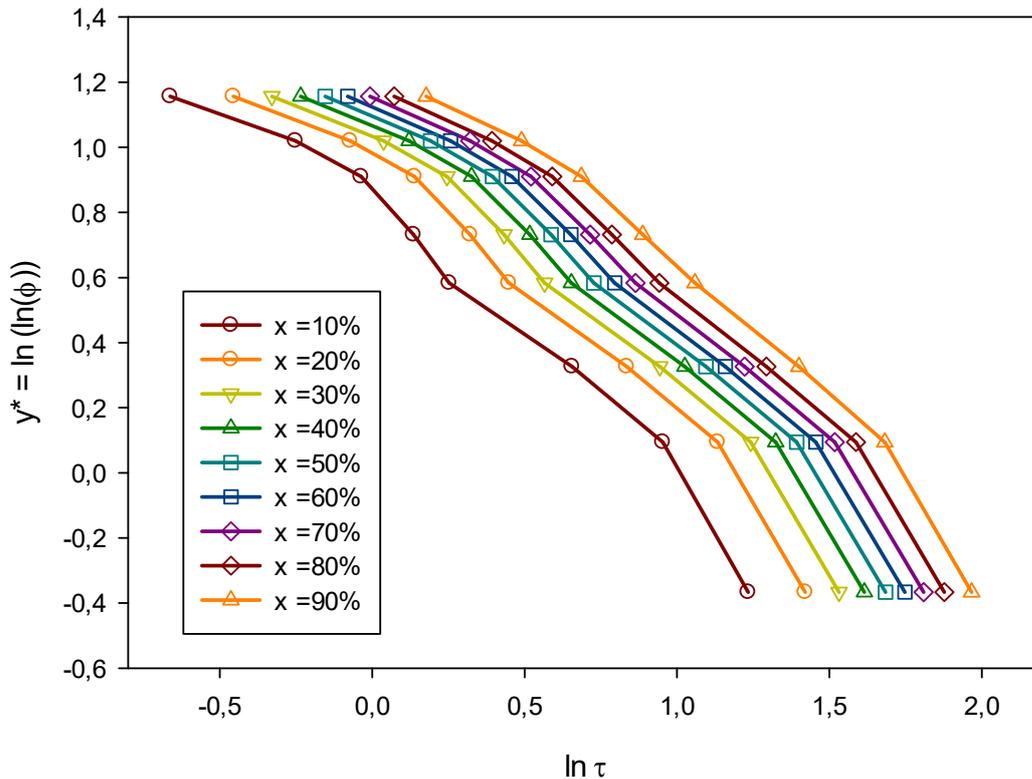


Figura 4.16 - Plot de Mo (y^* versus $\ln \tau$) a diferentes taxas de cristalinidade relativa para a cristalização não isotérmica a partir do fundido do compósito PHB/20% fibra de babaçu.

O plot de Mo é importante para definir qual grau da regressão deve ser utilizado para obter os parâmetros de Mo: $F(x)$ e α . A partir da Figura 4.16, fica claro que o comportamento é aproximadamente uma função de primeiro grau e, conseqüentemente, foi feita uma regressão linear para obtê-los. A Tabela 4.10 apresenta os valores de $\ln F$ para cada cristalinidade relativa e suas incertezas, bem como o coeficiente de correlação r^2 .

Tabela 4.10 - Parâmetros de Mo e suas incertezas versus cristalinidade relativa.

x (%)	$\ln F$	F (min^α)	α	Coefficiente de correlação r^2
10	0,78±0,04	2,18	0,80±0,07	0,96
20	0,94±0,05	2,56	0,80±0,06	0,96
30	1,03±0,05	2,80	0,81±0,06	0,97
40	1,10±0,05	3,00	0,81±0,06	0,97
50	1,16±0,06	3,19	0,82±0,06	0,97
60	1,22±0,06	3,39	0,82±0,06	0,97
70	1,27±0,06	3,56	0,82±0,06	0,97
80	1,34±0,06	3,82	0,83±0,06	0,97
90	1,42±0,07	4,14	0,83±0,06	0,97

A partir da Tabela 4.10, obtém as Equações 4.8 e 4.9, que definem o parâmetro F de Mo em função da cristalinidade relativa.

$$\ln F = \ln F_0 + \beta x \quad (4.8)$$

$$F = F_0 e^{\beta x} \quad (4.9)$$

Os coeficientes da Equação 4.9 foram obtidos através da regressão linear da Tabela 4.10, sendo $F_0 = 2,17 \text{ min}^{0,82}$ e $\beta = 7,299 \cdot 10^{-3}$. Esses valores foram utilizados posteriormente para relacionar a cristalinidade relativa e o parâmetro F ponto a ponto para os dados experimentais.

De forma análoga ao parâmetro F , o parâmetro α é obtido pela regressão dos seus pontos através de uma reta, utilizando os dados da Tabela 4.10. α é função direta da cristalinidade relativa e, dessa forma, pode ser representado como uma função de 1º grau, como pode ser visto na Equação 4.10

$$\alpha = \alpha_0 + cx \quad (4.10)$$

$$\alpha = 0,7950 + 4,2262 \cdot 10^{-4}x \quad (4.11)$$

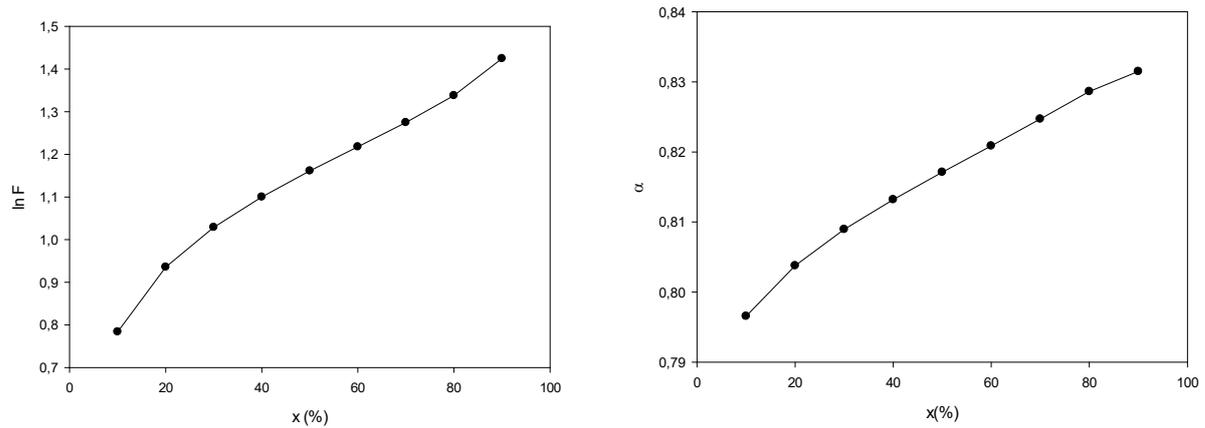


Figura 4.17 - Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para a cristalização não isotérmica do compósito PHB/20% fibra de babaçu.

Da mesma forma que os parâmetros de Pseudo-Avrami e Ozawa podem ser indicativos sobre uma boa correlação de dados ou não, os parâmetros $F(x)$ e α podem informar sobre a adequação do modelo ao evento em questão. O parâmetro F deve ser dependente da cristalinidade relativa e o parâmetro α deveria ser independente. Na Figura 4.17, percebe-se que existe uma correlação direta tanto entre $\ln F$ versus x , como α versus x , apesar de α apresentar uma inclinação angular ínfima, Equação 4.11, podendo ser considerado constante. Mesmo assim, para o nosso modelo, considerar-se-á tanto F e α como funções da cristalinidade relativa x com o intuito de minimizar os erros causados pela regressão.

Como no caso anterior, a prova de validade do modelo de Mo como método para ajuste (correlação) dos dados de cristalização consiste em comparar os resultados experimentais para $x > 5\%$ com as previsões de $x = x(\tau)$ para diferentes valores da taxa de resfriamento, avaliados de acordo com a Equação 2.7 com os parâmetros estimados pelas Equações 4.9 e 4.11. Para isso é conveniente inverter a Equação 2.7:

$$\tau = \left[\frac{F(x)}{\ln \phi} \right]^{\frac{1}{\alpha(x)}} \quad (4.12)$$

A partir da Equação 4.12, foram efetuados os cálculos para o tempo em função da cristalinidade em diferentes taxas de resfriamento, obtendo-se a Figura 4.18, e o erro entre o modelo de Mo e experimental, Figura 4.19.

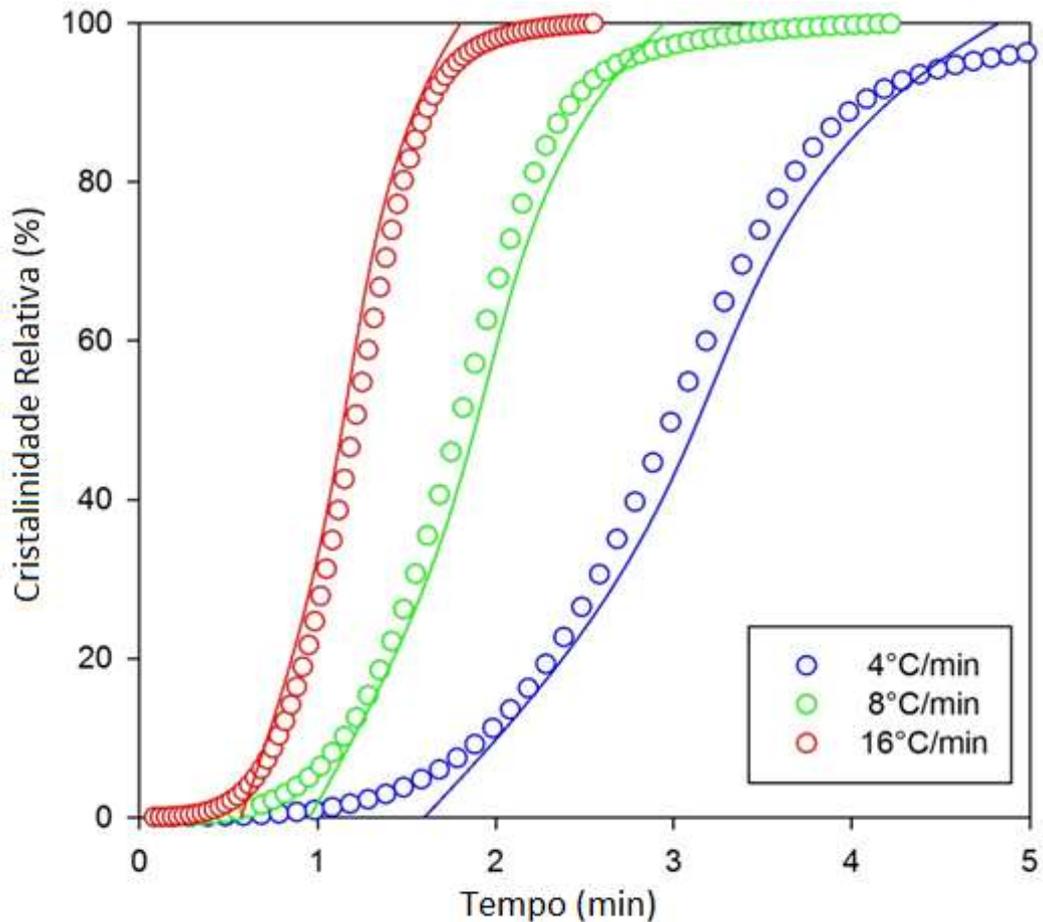


Figura 4.18 – Comparação dos pontos experimentais (círculos) e calculados pelo modelo de Mo (linha) para três taxas de resfriamento.

Para uma faixa de cristalinidade entre 10 e 90%, o Modelo de Mo correlaciona os dados experimentais de forma adequada. Para o início e o final do evento de cristalização, o modelo não consegue se adequar de forma correta, principalmente para taxas de resfriamento menores, já que o evento de cristalização leva um tempo maior para acontecer e, conseqüentemente, o início e término da cristalização apresentam mais pontos, ocasionando uma discrepância maior.

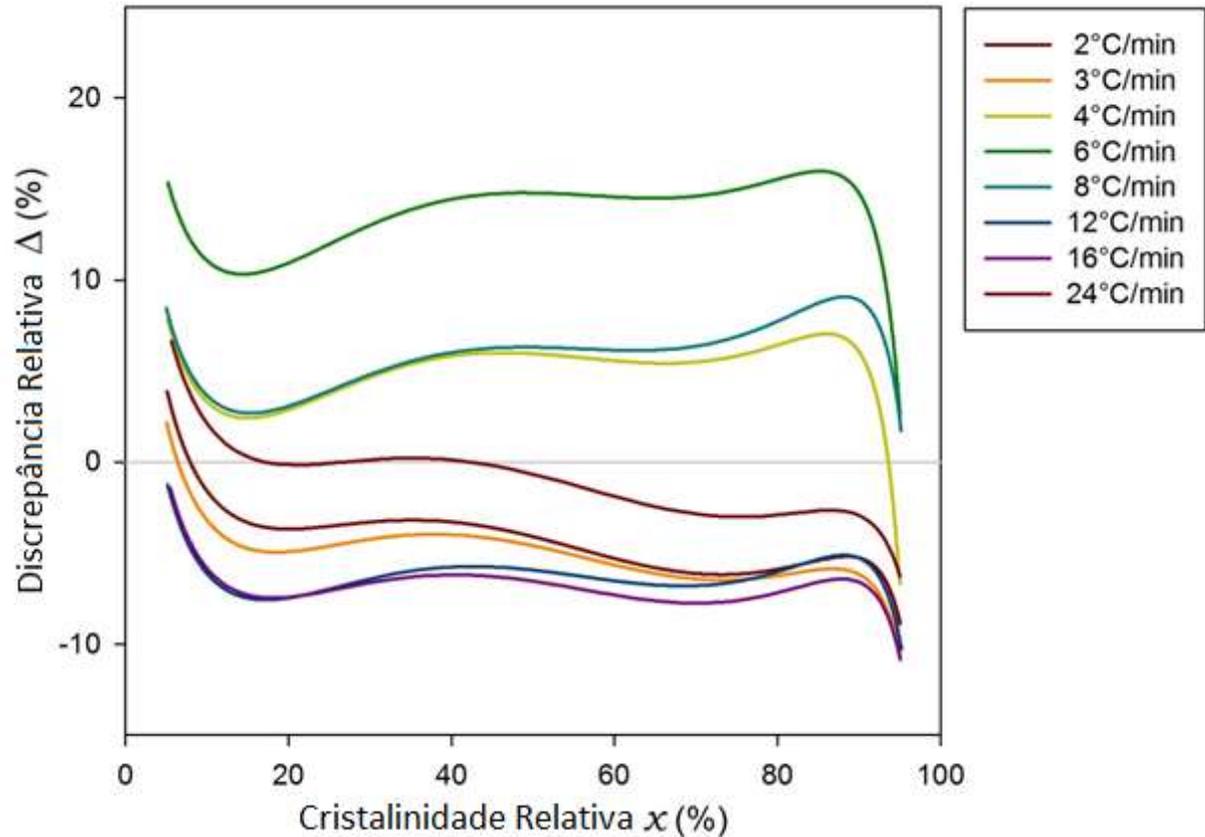


Figura 4.19 - Discrepância entre os valores do tempo calculado pelo modelo de Mo e o experimental durante o processo de cristalização para todas taxas de resfriamento.

O erro relativo gira em torno de 10%, porém nota-se que para taxas de resfriamento menores, o erro torna-se mais acentuado, como pode ser visto na Figura 4.19.

4.5 MÉTODO ISOCONVERSIONAL DE FRIEDMAN

Métodos isoconversionais empregam vários programas de temperatura (por exemplo, diferentes taxas de aquecimento/resfriamento), a fim de obter dados sobre taxas variáveis em uma medida constante de conversão. Assim, métodos isoconversionais permitem que processos complexos (isto é, de multipasso) possam ser detectados através de uma variação de energia de ativação efetiva (E_a) com a conversão (ε).

Um método isoconversional pode, em princípio, ser aplicado a cristalização não isotérmica para avaliar a dependência da energia de ativação aparente na conversão e temperatura (PAPAGEORGIU; PANAYIOTOU, 2011). O método diferencial isoconversional de Friedman (FRIEDMAN, 1964) e o método integral avançado de Vyazovkin (VYAZOVKIN, 2001) são os mais adequados. Nesta investigação o método de Friedman foi usado. De acordo com o método isoconversional diferencial de Friedman, diferentes energias de ativação aparentes são calculadas para cada grau de cristalinidade através da Equação 4.13:

$$\ln \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x,\phi} = \text{constante} - \frac{E_{\varepsilon(x)}}{RT_{x,\phi}} \quad (4.13)$$

Onde dx/dt é a taxa de cristalização instantânea em função do tempo para uma dada conversão x , $E_{\varepsilon(x)}$ é a energia de ativação efetiva para uma determinada conversão x , $T_{x,\phi}$ é o set de temperatura para uma dada conversão x a diferentes taxas de resfriamento e o subscrito ϕ refere-se a diferentes taxas de resfriamento utilizadas.

A Equação 4.13 pode ser representada da seguinte forma:

$$\ln c = \ln A + \ln f(x) - \frac{E_{\varepsilon(x)}}{RT} \quad (4.14)$$

Onde $c = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x,\phi}$, $\ln A + \ln f(x) = \text{constante}$. Se plotarmos um gráfico com $\ln c$ na ordenada e $1/T$ na abscissa para uma cristalinidade relativa x , sendo T a temperatura absoluta (kelvin), pode-se obter uma reta, cuja sua inclinação é dada por:

$$\text{inclinação} = -\frac{E_{\varepsilon(x)}}{R} \quad (4.15)$$

A partir dessa reta, obteve-se a energia de ativação aparente $E_{\varepsilon(x)}$ para cristalinidade relativa constante ($x=10\%,20\%,30\%,40\%,50\%,60\%,70\%,80\%$ e 90%). A Tabela 4.11 mostra os seus valores e o respectivo coeficiente de correlação.

Tabela 4.11 – Energia de ativação aparente para cristalinidade relativa constante.

x (%)	$-E_{\varepsilon(x)}/R$ (K)	$E_{\varepsilon(x)}$ (kJ/mol)	Coefficiente de correlação r^2
10,0	9,3	-77,2	0,98
20,0	8,6	-71,6	0,98
30,0	8,2	-67,8	0,98
40,0	7,8	-64,9	0,98
50,0	7,5	-62,3	0,97
60,0	7,2	-59,9	0,97
70,0	6,9	-57,8	0,97
80,0	6,7	-56,1	0,97
90,0	6,7	-55,8	0,96

A partir da Tabela 4.11, pode-se notar que a energia de ativação aparente é negativa para a cristalização a partir do fundido para o compósito PHB/20% fibra de babaçu. A grande maioria das reações apresenta uma taxa de reação maior quando se aumenta a temperatura, logo possuem energia de ativação aparente positiva. Porém, existem reações complexas que diminuem sua taxa de reação com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, apresentam energia de ativação aparente negativa (Revell; Williamson, 2013). À medida que o evento de cristalização desenvolve-se, a energia de ativação aparente diminui, tornando-se praticamente constante para o final do evento de cristalização, entre 80% e 90% de cristalinidade relativa. Tal comportamento pode ser observado na Figura 4.20.

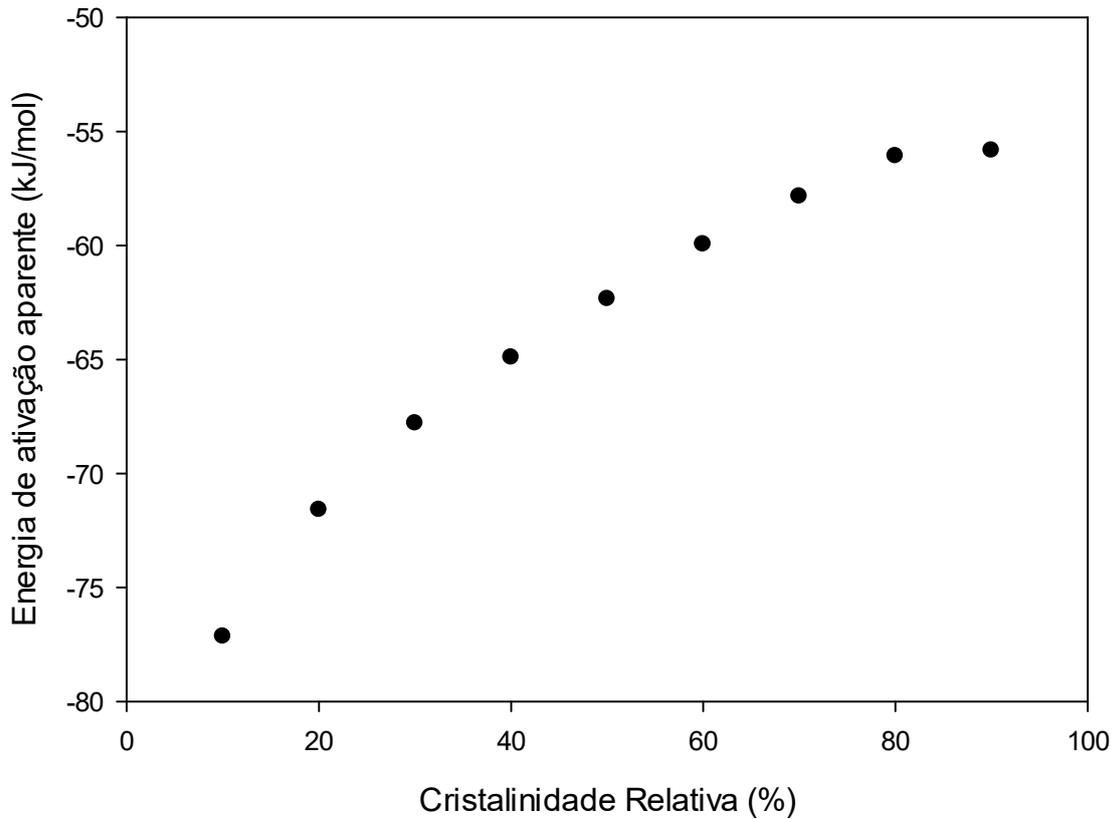


Figura 4.20 - Energia de ativação aparente em função da cristalinidade relativa para o composto PHB/20% fibra de babaçu.

O início do evento de cristalização foi analisado detalhadamente pelo método isoconversional de Friedman para intervalos de cristalinidade relativa de 2,5%. Nota-se na Figura 4.21 que se despende uma grande energia para iniciar o evento e, após a etapa inicial até $x = 5\%$, a energia vai decrescendo ao longo da cristalização a partir do fundido. Os valores para diferentes cristalinidades relativas para o início do evento estão dispostos na Tabela 4.12.

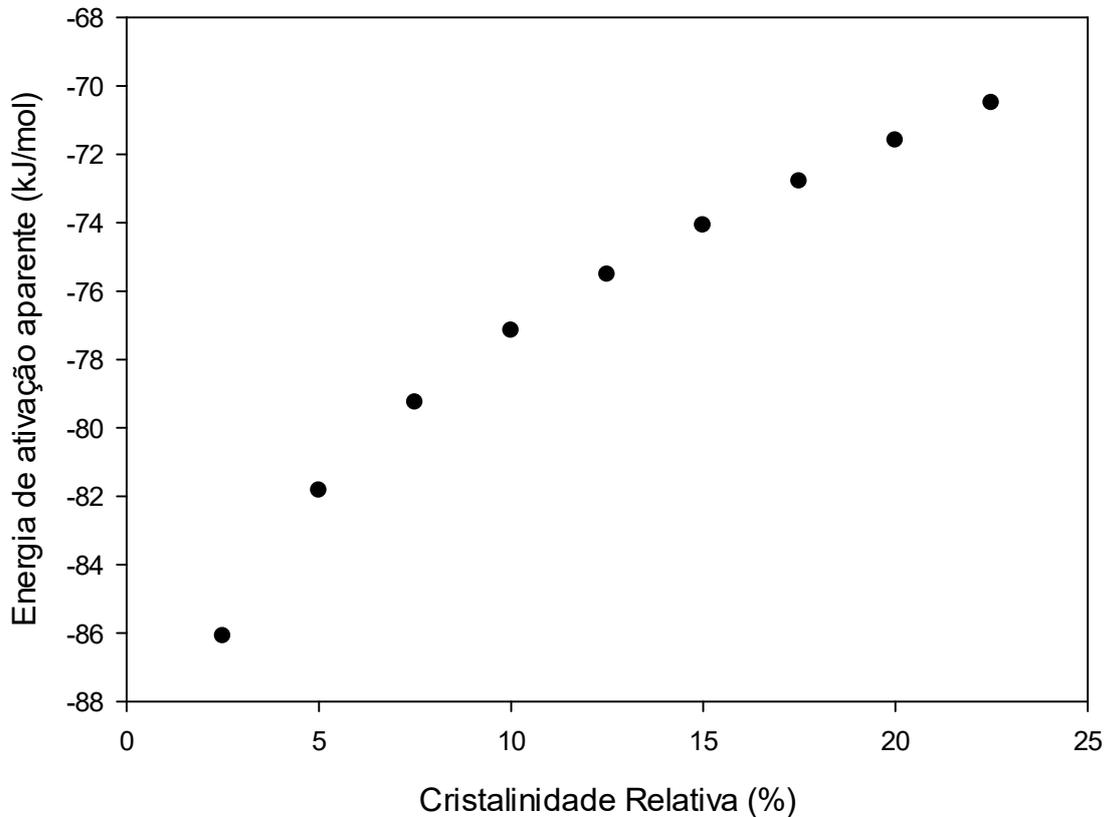


Figura 4.21 - Energia de ativação aparente em função da cristalinidade relativa para o início do evento de cristalização para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.

A Tabela 4.12 indica energias de ativação negativas para o início do evento, indicando etapas complexas para a cristalização a partir do fundido. Além disso, quando se aumenta a temperatura, ocorre uma diminuição da taxa de reação.

Tabela 4.12 – Energia de ativação aparente para cristalinidade relativa constante para o início do evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PHB/20% fibra de babaçu.

$x(\%)$	$-E_{\varepsilon(x)}/R$ (K)	$E_{\varepsilon(x)}$ (kJ/mol)	Coefficiente de correlação r^2
2,5	10,4	-86,1	0,98
5,0	9,8	-81,8	0,98
7,5	9,5	-79,3	0,98
10,0	9,3	-77,2	0,98
12,5	9,1	-75,5	0,98
15,0	8,9	-74,1	0,98
17,5	8,8	-72,3	0,98
20,0	8,6	-71,6	0,98
22,5	8,5	-70,5	0,98

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos testes para as diferentes taxas de resfriamento para o sistema PHB/fibra de babaçu (20%), o estudo indicou que a temperatura do pico de cristalização decresce com o aumento da taxa de resfriamento, porém a taxa de cristalização aumenta com ϕ . A cristalinidade relativa não apresentou relação com a taxa de resfriamento, apresentando valores entre 40% e 50%.

Entre os modelos macrocinéticos, o Pseudo-Avrami apresentou a melhor correlação com os dados experimentais com erro relativo de aproximadamente 5% em todas as taxas de resfriamento estudadas.

O erro para o Modelo de Mo foi em torno de 10%, porém os maiores desvios foram para taxas de resfriamento menores. Além disso, ele correlaciona bem os dados experimentais numa faixa de cristalinidade relativa entre 10 e 90%.

Já o modelo de Ozawa, que deveria apresentar erros bem maiores comparados aos outros modelos devido a quantidade limitada de pontos, apresentou um erro relativo de aproximadamente 8%.

Vale ressaltar a importância do estudo dos parâmetros de cada modelo macrocinético, podendo prever fenômenos importantes de cristalização, como taxa de nucleação e crescimento do cristal. Além de ser um indicativo se o modelo correlacionará de forma satisfatória os dados experimentais.

A partir do método isoconversional de Friedman, pode-se notar que a energia de ativação é negativa, indicando que a cristalização do babaçu envolve etapas complexas e quando há um aumento da temperatura, ocorre uma diminuição da sua taxa de reação.

Portanto, pode-se recomendar o uso de diferentes modelos para caracterizar os materiais e no estudo de processos que envolvam a cristalização como uma de suas etapas, desde que os critérios de aceitabilidade do processo estejam dentro dos limites do modelo macrocinético escolhido.

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Realizar estudos microcinéticos desse compósito, buscando entender a taxa de nucleação e o crescimento do cristal.

Ampliar o estudo macrocinético do compósito PHB/20% fibra de babaçu, aplicando outros modelos matemáticos.

Realizar estudos mecânicos com a biomassa de forma quantitativa.

Pesquisar novas combinações de matriz e carga para aplicações industriais, visando a utilização de matéria prima abundante na nossa região.

REFERÊNCIAS

- ABDELWAHAB, M. A.; FLYNN, A.; CHIOU, B.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA e PHB blends. **Polymer Degradation And Stability**, v. 97, p. 1822-1828, 2012.
- AN, Y.; DONG, L.; MO, Z.; LIU, T.; FENG, Z. **Nonisothermal crystallization kinetics of poly(β -hydroxybutyrate)**. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **36**, 1305-1312, 1998.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I. General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103–1112, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II. Transformation–time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212–224, 1940.
- AZIZ, M. S. A.; SAAD, G. R.; NAGUIB, H. F. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) in copoly(ester-urethane) nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and cloisite 30B. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 52–62, 2015.
- AZIZ, M. S. A.; SAAD, G. R.; NAGUIB, H. F. Non-isothermal crystallization kinetics of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) in poly(3-hydroxybutyrate-co-butylene adipate) urethanes. **Thermochimica Acta**, v. 59, p. 130-139, 2014.
- BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V. E; FARUK, O. **Natural and Wood fiber reinforcement in polymers**. Rapra Technology. Shawburu (UK), 2002.
- BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV A.; GENTILE, G.; ERRICO, M. E. Natural Fiber Eco-Composites. **Polymer Composites**, v. 28, p. 98-107, 2007.
- BRASIL, INSTITUTO NACIONAL DO PLÁSTICO. **O que é um plástico biodegradável?** Disponível em: <http://www.inp.org.br/pt/informe-se_PlasticoBio.asp>. Acesso em: 25 nov. 2014.
- BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A. Crystallization kinetics of poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: thermal properties and hydrolytic degradation. **Journal Of Materials Science**, v. 44, p. 1844-1850, 2009.
- CANCHE´-ESCAMILLA, G; CAUICH-CUPUL, J. I.; MENDIZA´BAL, E.; PUIG, J. E.; VA´ZQUEZ-TORRES, H.; HERRERA-FRANCO, P.J. Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibers and their application in composites. **Composites: Part A**, v. 30, p. 349–359, 1999.
- CANEDO, E. L. **Análise dos modelos macrocinéticos clássicos aplicados ao estudo da cristalização de polímeros por calorimetria exploratória diferencial**. Relatório DCR – ITEP, 2013.
- CANEDO, E. L. **Análise dos modelos macrocinéticos clássicos aplicados ao estudo da cristalização de polímeros por calorimetria exploratória diferencial**. Relatório DCR – ITEP, 2014.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Babaçu**. 2. ed. Brasília: Ispn, 2012.

CIPRIANO, P. B. **Preparação e caracterização de compósitos de PHB e mesocarpo de babaçu**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

CIPRIANO, P. B.; SÁ, M. D.; ANDRADE, A. L. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. **Thermal Stability of Poly(3-Hydroxybutyrate)/Vegetable Fiber Composites**. Proceedings of the Polymer Processing Society 30th Annual Meeting, 2014.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, DE SOUZA, G. R.; L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. A importância e as desvantagens polihidroxibutirato (plástico biodegradável), 2004.

D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Relationship Between Thermal Properties, Morphology, and Crystallinity of Nanocomposites Based on Polyhydroxybutyrate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, p. 200-208, 2012.

FIBRENAMICS. **Fibras naturais**. Disponível em: <<http://www.fibrenamics.com/pt/fibres/natural-fibers>>. Acesso em: 25 nov. 2014.(verificar se ainda existe referência)

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C**, v. 6, p. 183–195, 1964–1965.

GRASSIE, N.; MURRAY, E. J. The thermal degradation of poly(-(d)-β-hydroxybutyric acid): Part 1—Identification and quantitative analysis of products. **Polymer Degradation And Stability**, v. 6, p. 47-61, 1984.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science Magazine**, v. 297, p. 803-807, 2002.

JING, X.; QIU, Z. Effect of Low Thermally Reduced Graphene Loadings on the Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate). **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 13686-13691, 2012.

KIM, J.K., MAI, Y.W., 1998, Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites, 1 ed., Amsterdã, Elsevier Science.

LAYCOCK, B.; Arcos-Hernandez, M. V.; Langford, A.; PRATT, S.; WERKER, A.; HALLEY, P. J.; LANT, P. A. Crystallisation and fractionation of selected polyhydroxyalkanoates produced from mixed cultures. **New Biotechnology**, v. 31, p. 345-356, 2014.

LIM, J. S.; PARK, K.; CHUNG, G. S.; KIM, J. H. Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semicrystalline PLA/PHB-HHx composites. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 2131-2137, 2013.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone ketone). **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 568–575, 1997.

LIU, T.; MO, Z.; ZHANG, H. **Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEKMK**. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 815-821, 1998.

LU, X.; WEN, X.; YANG, D. Isothermal crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). **Journal Of Materials Science**, v. 46, p. 1281-1288, 2011.

MACHADO, A. R. T.; Martins, P.F.Q.; Fonseca, E.M.B.; Reis, K.C. Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café. **Revista Matéria**, São Paulo, v. 15, p.400-404, 2010a.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; TERENCE, M. C. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxibutirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 20, p. 65-71, 2010b.

MADBOULY, S. A.; MANSOUR, A. A.; ABDU, N. Y. Crystallization kinetics of PHB/PVAc blends using time resolved dielectric spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 3933-3942, 2007.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (eds). **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press, Boca Raton, 2005.

MOUSAVIOUN, P.; HALLEY, P. J.; DOHERTY, WILLIAM O. S. D. Thermophysical properties and rheology of PHB/lignin blends. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 270-275, 2013.

MÜLHAUPT, R. Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. **Macromolecular Chemistry Physics**, v. 214, p. 159–174, 2013.

NAFFAKH, M.; MARCO, C.; ELLIS, G.; COHEN, S. R.; LAIKHTMAN, A.; RAPOPORT, L.; ZAK, A. Novel poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites containing WS₂ inorganic nanotubes with improved thermal, mechanical and tribological properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, p. 273-284, 2014.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150–158, 1971.

PAPAGEORGIU, G. Z.; PANAYIOTOU, C. Crystallization and melting of biodegradable poly(propylene suberate). **Thermochimica Acta**, v. 523, p. 187– 199, 2011.

PERSICO, P.; AMBROGI, V.; BARONI, A.; SANTAGATA, G.; CARFAGNA, C.; MALINCONICO, M.; CERRUTIA, P. Enhancement of poly(3-hydroxybutyrate) thermal and processing stability using a bio-waste derived additive. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, p. 1151-1158, 2012.

- REIS, K. C.; PEREIRA, J.; SMITH, A.C.; CARVALHO, C.W.P.; WELLNER, N.; YAKIMETS, I. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 89, p. 361-369, 2008.
- REVELL, L. E.; WILLIAMSON, B. E. Why Are Some Reactions Slower at Higher Temperatures? **Journal of Chemical Education**, v. 90, p. 1024-1027, 2013.
- RIGHETTI, M.C.; TOMBARI, E.; DI LORENZO, M.L. The role of the crystallization temperature on the nanophase structure evolution of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 12303–12311, 2013.
- SANTOS, V. E.; JÚNIOR, F. P. **Análise e crítica tecnológica: Babaçu**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação), Universidade de Brasília, 2003.
- VAN KREVELEN, D.W.; NIJENHUIS, K. T. **Properties of polymers**. 4. Ed. The Netherlands, Elsevier, 2009.
- VITORINO, M. B. C.; REUL, L. T. A.; LAURA H. CARVALHO; EDUARDO, L. C. **Thermal Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate)/Vegetable Fiber Composites**. AIP Conference Proceedings, 2015.
- VYAZOVKIN, S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, p. 178–183, 2001.
- WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
- WELLEN, R. M.R; CANEDO, E. L. Complex cold crystallisation peaks in PET/PS blends. **Polymer Testing**, v. 41, p. 26-32, 2015.
- WELLEN, R. M.R; Rabello, M. S.; Fachine, G. J.M.; Canedo, E. L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, v. 32, p. 215–220, 2013.
- ZIAEE, Z.; SUPAPHOL, P. Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, v. 25, p. 807–818, 2006.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Tabela A1 – Síntese dos dados obtidos com diferentes taxas de resfriamento Φ para seis diferentes amostras.

Teste	Formulação	Φ (°C/min)	m_s (mg)	T_{cini} (°C)	T_{cfin} (°C)	T_c (°C)	C_{max} (min⁻¹)	ΔX_c (%)
2	P-8	8	7,16	101,2	40,8	97,4	0,2922	25,61
4	P-8	16	6,36	97,9	32,2	66,8	0,4892	6,96
5	P-8	4	5,01	105,0	43,0	84,7	0,1921	34,67
6	P-20M100-8	8	7,42	110,6	79,4	95,8	0,8344	44,15
7	P-20M100-8	4	8,62	117,8	95,3	106,6	0,4444	44,71
8	P-20M100-8	8	7,28	109,3	84,3	96,4	0,8839	43,52
9	P-20M100-8	16	7,68	110,0	75,0	91,9	1,1124	36,45
10	P-20M100-8	8	9,32	114,7	85,2	100,1	0,7126	41,24
11	P-20E100-8	8	6,10	111,7	80,8	94,4	0,4445	69,61
12	P-20E100-8	4	7,83	113,2	86,6	97,8	0,4432	47,77
13	P-20E100-8	8	7,09	108,1	77,1	91,9	0,7310	44,00
14	P-20E100-8	16	5,58	109,1	67,5	86,8	0,9232	37,42
15	P-20E100-8	8	7,66	113,2	78,1	95,4	0,6088	42,70
16	P-20E100-4	8	6,07	109,7	78,0	93,9	0,7494	44,24
17	P-20E100-4	4	5,40	118,1	88,2	116,8	0,4525	48,69
18	P-20E100-4	8	5,00	110,6	79,1	94,4	0,7407	43,01
19	P-20E100-4	16	9,65	107,3	69,1	87,1	1,0260	38,74
20	P-20E100-4	8	8,67	114,5	80,8	96,5	0,6684	43,13
21	P-20E200-4	8	8,18	110,7	77,6	94,1	0,7663	44,51
22	P-20E200-4	4	8,87	119,4	88,8	104,1	0,4044	47,28
23	P-20E200-4	8	7,01	116,6	83,2	100,9	0,6981	43,56
24	P-20E200-4	16	6,02	107,5	72,2	87,2	1,0875	35,61
25	P-20E200-4	8	6,56	118,9	94,7	107,5	0,9960	43,88
26	P-4	8	5,44	121,3	98,8	112,7	1,2161	44,92
27	P-4	4	6,39	124,1	102,5	111,9	0,5758	45,07
28	P-4	8	8,46	119,1	94,1	109,0	1,0318	44,05
29	P-4	16	8,03	115,2	88,3	105,1	1,8489	41,92
30	P-4	8	6,08	121,4	100,0	112,5	1,3080	44,04

Legenda:

P simboliza o PHB; 20 simboliza o teor de carga; **E100**, **E200**, **M100** simbolizam o tipo de carga (Epicarpo ou Mesocarpo) e a granulometria inicial (malha); **-4**, **-8** simboliza o tempo de processamento (4 min ou 8 min).

T_c – Temperatura do pico de cristalização a partir do fundido;

C_{max} – Taxa máxima de cristalização;

ΔX_c – Cristalinidade desenvolvida no evento;

Teste de Reprodutibilidade

Amostra: PHB/20% babaçu (mesocarpo/malha 100) processada por 8 min. Programa de temperatura: 20°C → 180°C @ 16°C/min / 180°C → 20°C @ 8°C/min / 20°C → 180°C @ 16°C/min. Fluxo de gás N₂ = 50 mL/min. Cadinho de alumínio de 40 µL fechado.

Tabela A2 – Reprodutibilidade dos parâmetros para cristalização a partir do fundido.

Teste	T_c (°C)	C_{max} (1/min)	ΔX_c (%)
1	98,0	0,812	37,3
2	100,6	0,758	46,4
3	96,7	0,871	43,9
4	96,5	0,864	44,0
5	100,5	0,810	44,0
Média	98,5	0,823	43,1
Desvio padrão	2,0	0,046	3,4

Levando em consideração a incerteza esperável nas determinações de DSC, a reprodutibilidade da temperatura de cristalização ($\pm 2^\circ\text{C}$), da taxa máxima de cristalização (6%) e do grau de cristalinidade (8%) é aceitável.

APÊNDICE B

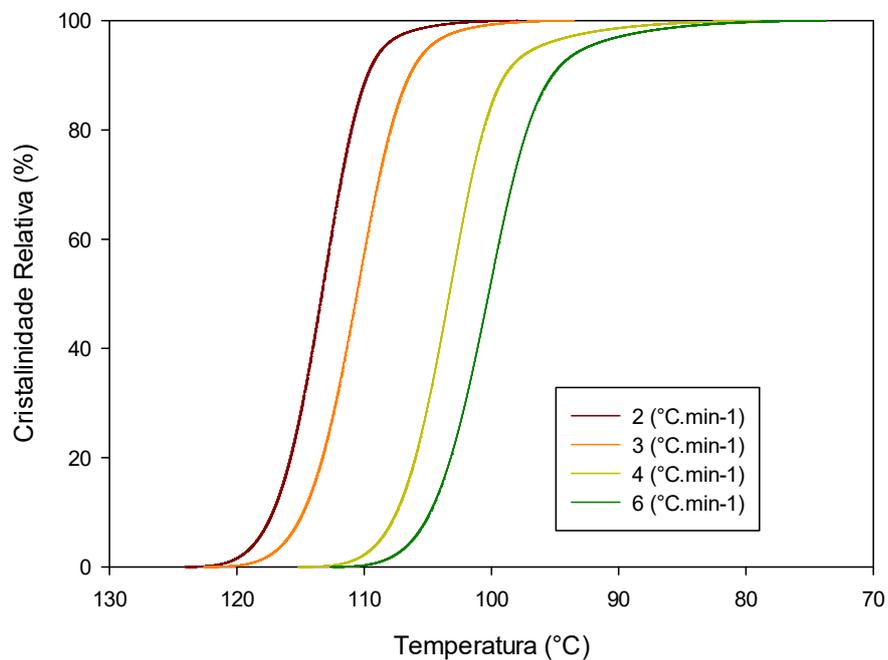


Figura B1 – Cristalinidade relativa em função da temperatura para taxas de resfriamento menores.

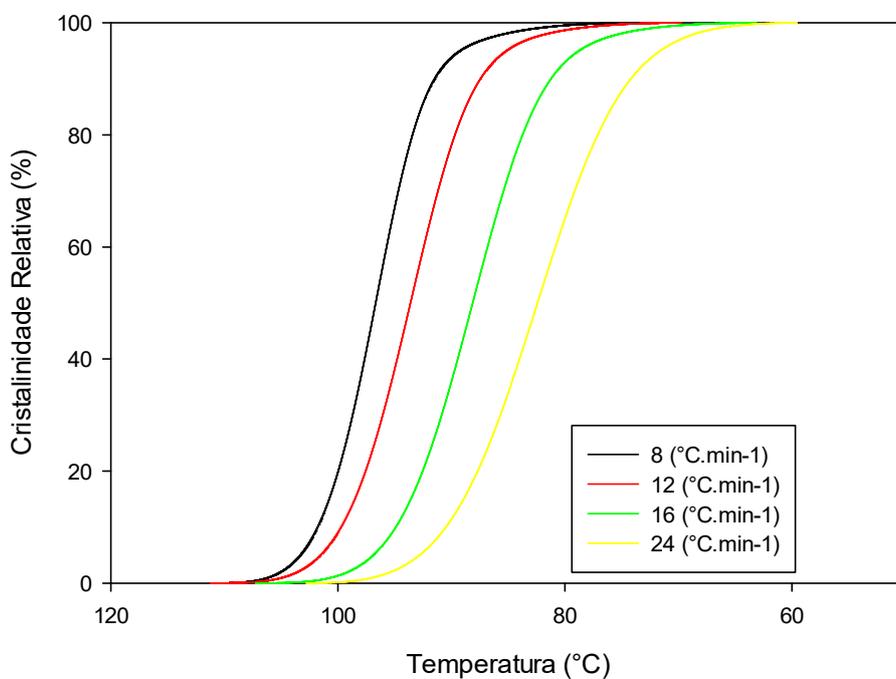


Figura B2 – Cristalinidade relativa em função da temperatura para taxas de resfriamento maiores.

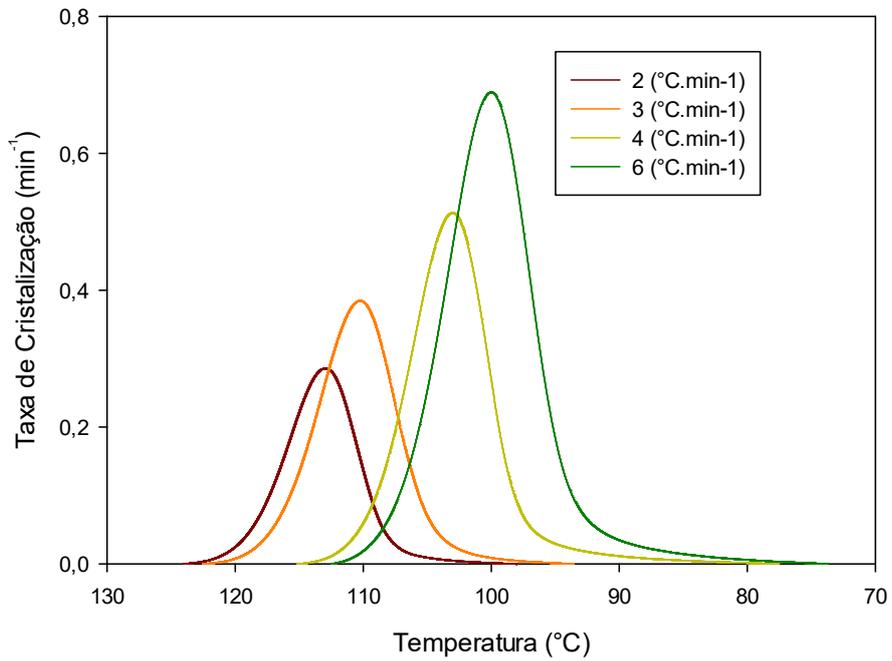


Figura B3 – Taxa de cristalização em função da temperatura para taxas de resfriamento menores.

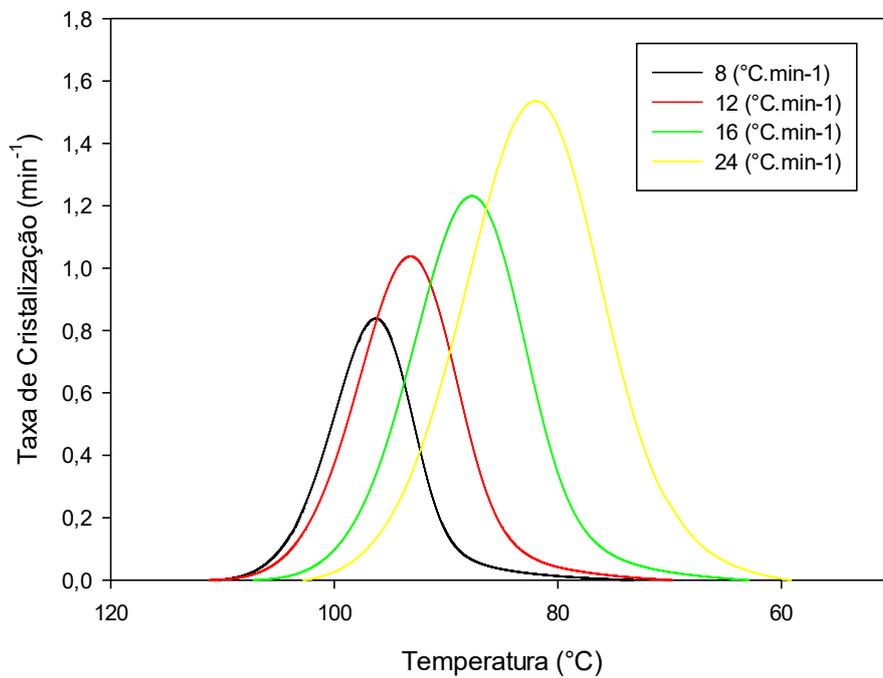


Figura B4 – Taxa de cristalização em função da temperatura para taxas de resfriamento menores.

APÊNDICE C

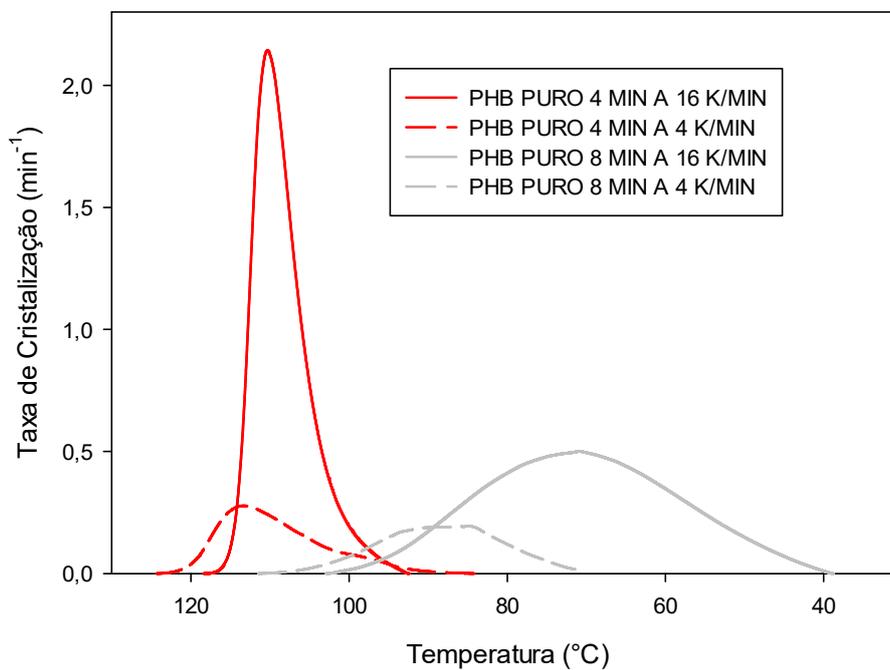


Figura C1 – Comparação entre os blocos A e B.

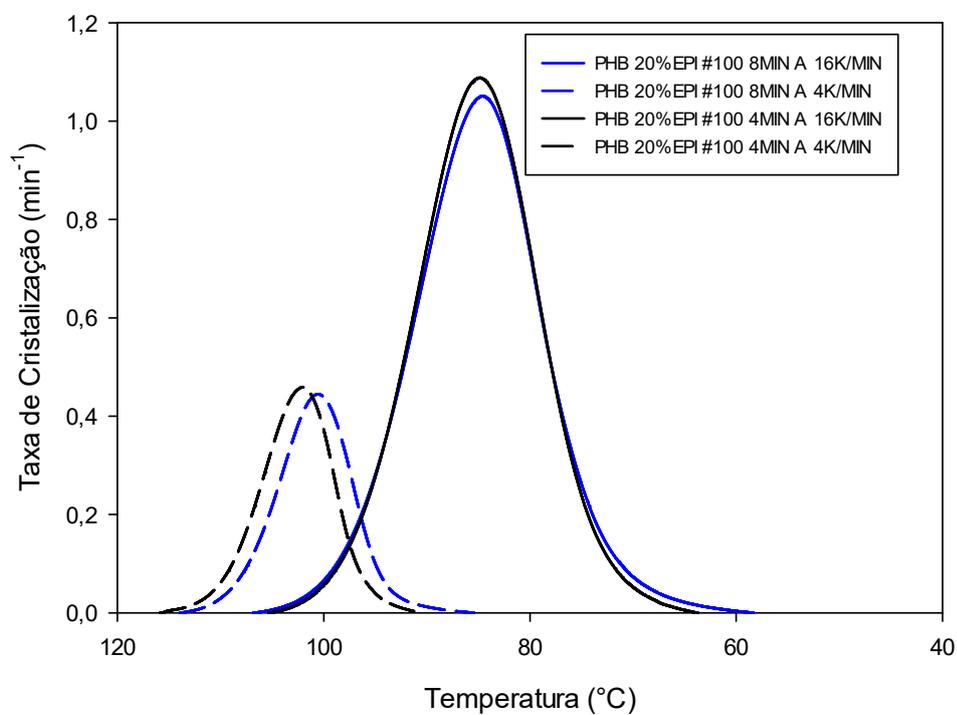


Figura C2 – Comparação entre os blocos D e E.

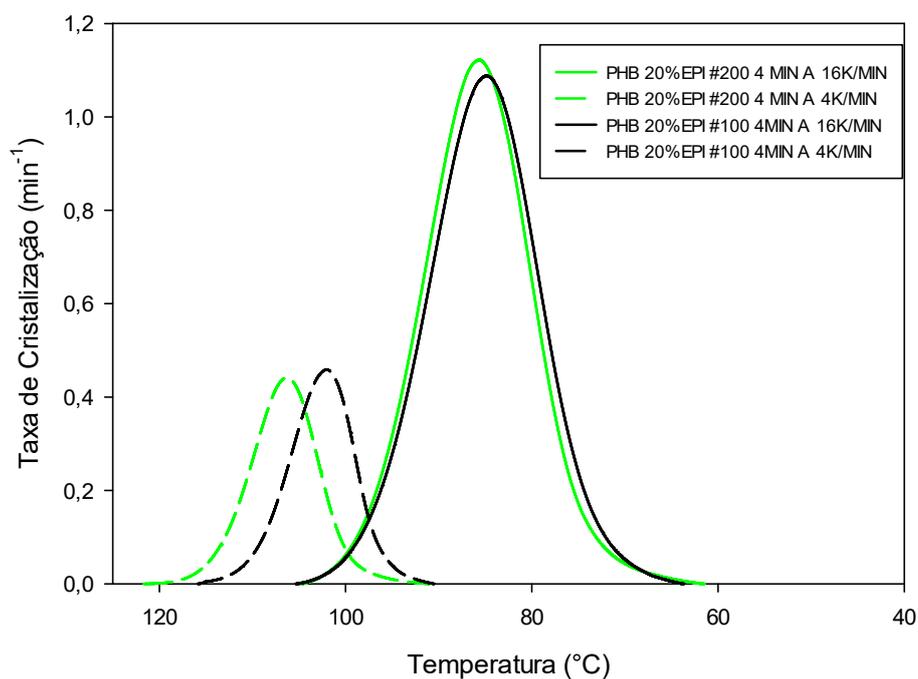


Figura C3 – Comparação entre os blocos C e E.

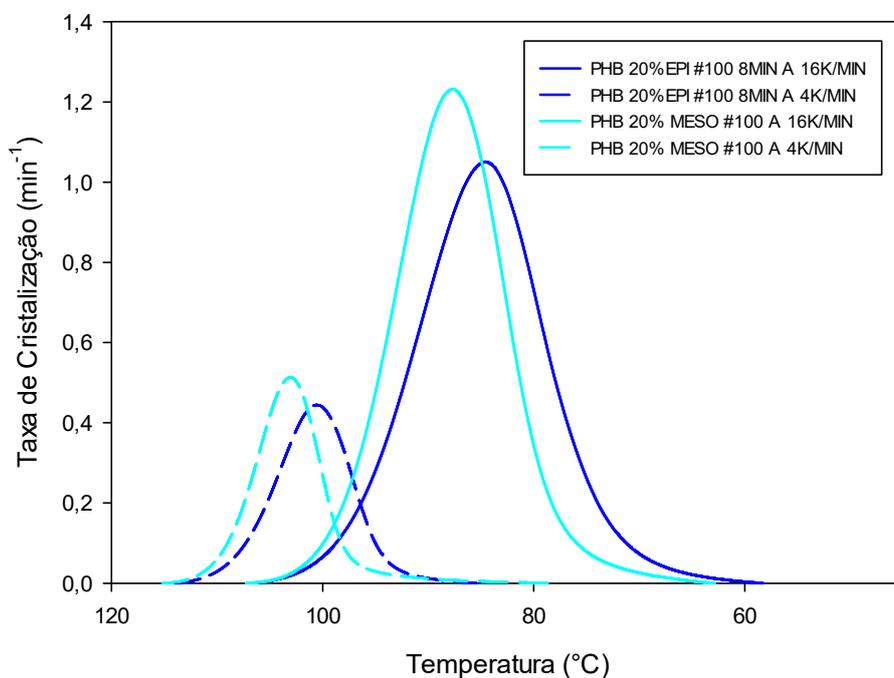


Figura C4 – Comparação entre os blocos D e F.

APÊNDICE D

Fluxo de Calor vs Temperatura PHB/20%EPI200-P4

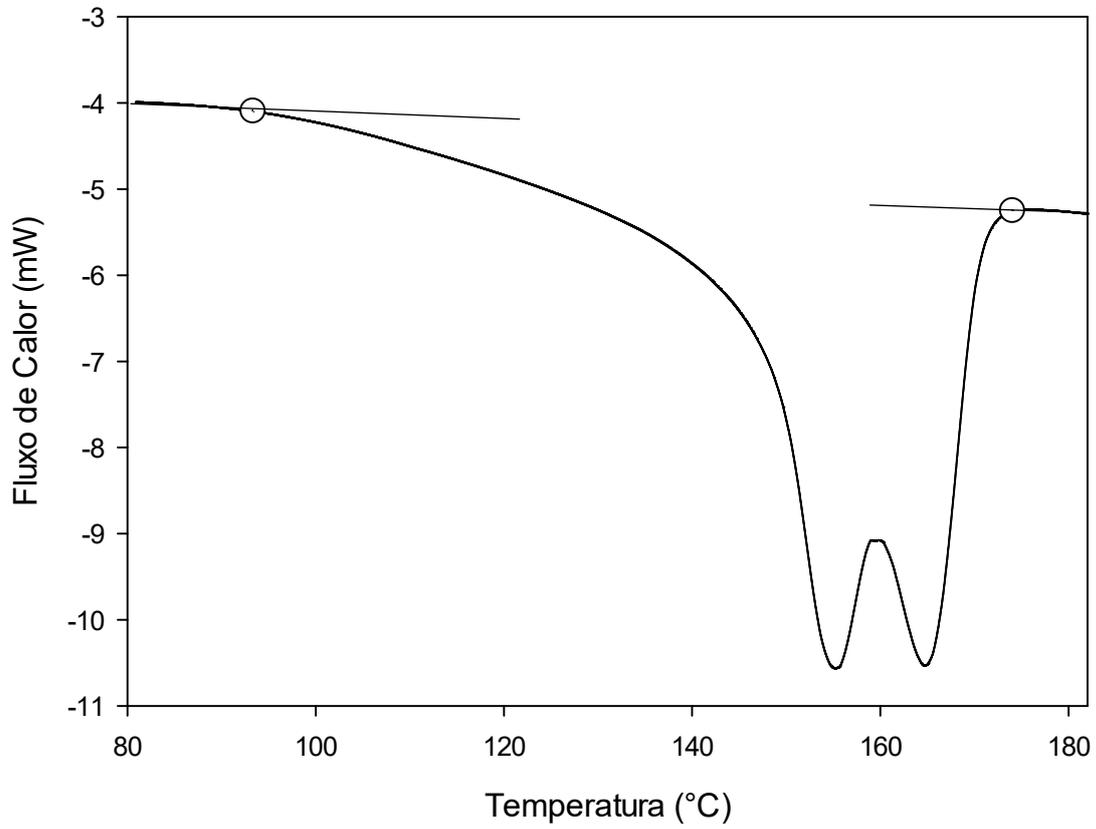


Figura D1– Fluxo de Calor versus temperatura para o PHB/20% BABAÇU epicarpo com mesh 200 e processado a 4 minutos.

APÊNDICE E

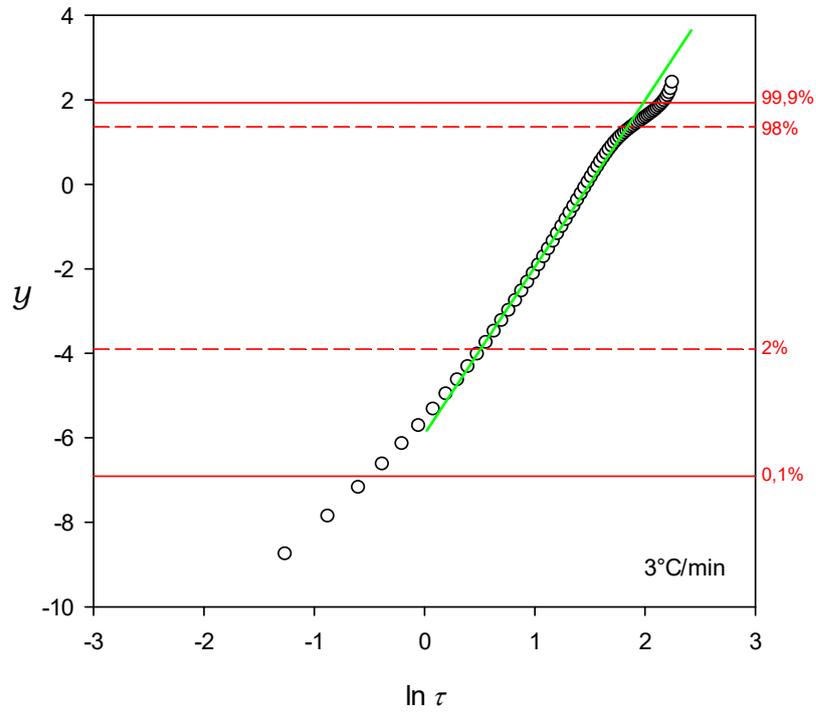


Figura E1 – Regressão linear para taxa de resfriamento 3 °C.min⁻¹.

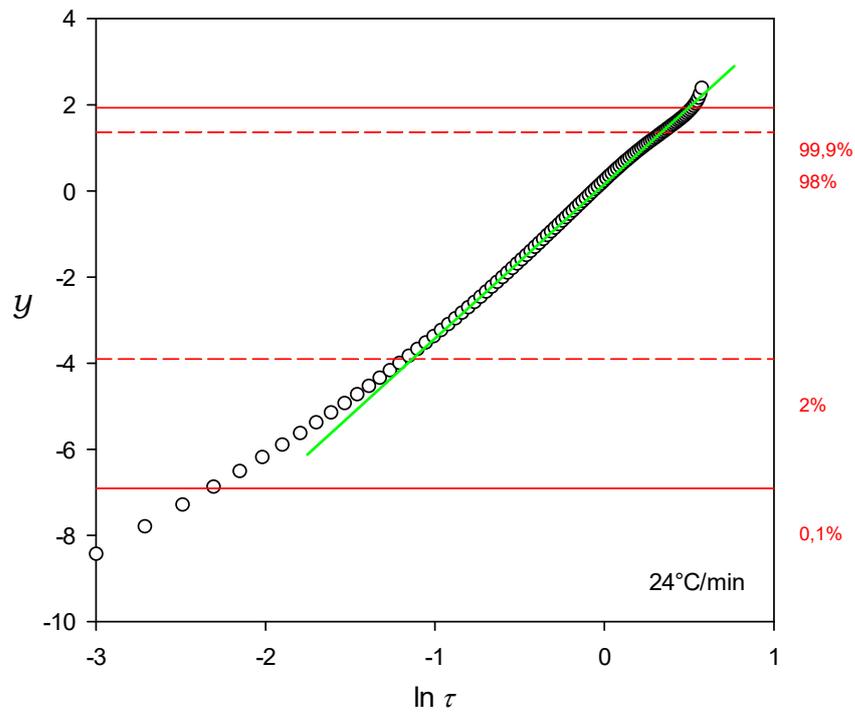


Figura E2 – Regressão linear para taxa de resfriamento 24 °C.min⁻¹.

APÊNDICE F

Tabela F1 – Matriz de Ozawa.

T/ϕ	2,0000	3,0000	4,0000	6,0000	8,0000	12,0000	16,0000	24,0000
120,0000	-4,1119	-6,0212	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
115,0000	-1,1008	-2,3516	-12,3779	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
110,0000	0,7773	-0,1605	-3,7697	-5,7661	-9,0114	-9,2553	0,0000	0,0000
105,0000	1,5015	1,0976	-1,0500	-2,3348	-3,8681	-4,6594	-7,7437	0,0000
100,0000	2,0008	1,6051	0,6313	-0,2949	-1,5097	-2,3554	-4,3036	-6,5388
95,0000	0,0000	2,1442	1,2002	0,8660	0,1057	-0,7299	-2,2812	-3,7636
90,0000	0,0000	0,0000	1,4627	1,2626	1,0275	0,4200	-0,8071	-2,1095
85,0000	0,0000	0,0000	1,7121	1,5153	1,3892	1,1147	0,2598	-0,8814
80,0000	0,0000	0,0000	2,0702	1,7787	1,6889	1,4677	0,9762	0,0491
75,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2,2308	2,1369	1,7879	1,3803	0,7416
70,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2,7211	1,6823	1,2424
65,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2,1060	1,6589
60,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	2,3343

Tabela F2 – Matriz Transposta de Ozawa.

ϕ /T	$\ln \phi$	120	115	110	105	100	95	90	85	80	75	70	65	60
2	0,6931	-4,1119	-1,1008	0,7773	1,5015	2,0008								
3	1,0986	-6,0212	-2,3516	-0,1605	1,0976	1,6051	2,1442							
4	1,3863		-12,3779	-3,7697	-1,0500	0,6313	1,2002	1,4627	1,7121	2,0702				
6	1,7918			-5,7661	-2,3348	-0,2949	0,8660	1,2626	1,5153	1,7787	2,2308			
8	2,0794			-9,0114	-3,8681	-1,5097	0,1057	1,0275	1,3892	1,6889	2,1369			
12	2,4849			-9,2553	-4,6594	-2,3554	-0,7299	0,4200	1,1147	1,4677	1,7879	2,7211		
16	2,7726				-7,7437	-4,3036	-2,2812	-0,8071	0,2598	0,9762	1,3803	1,6823	2,1060	
24	3,1781					-6,5388	-3,7636	-2,1095	-0,8814	0,0491	0,7416	1,2424	1,6589	2,3343

ANEXOS

ANEXO A

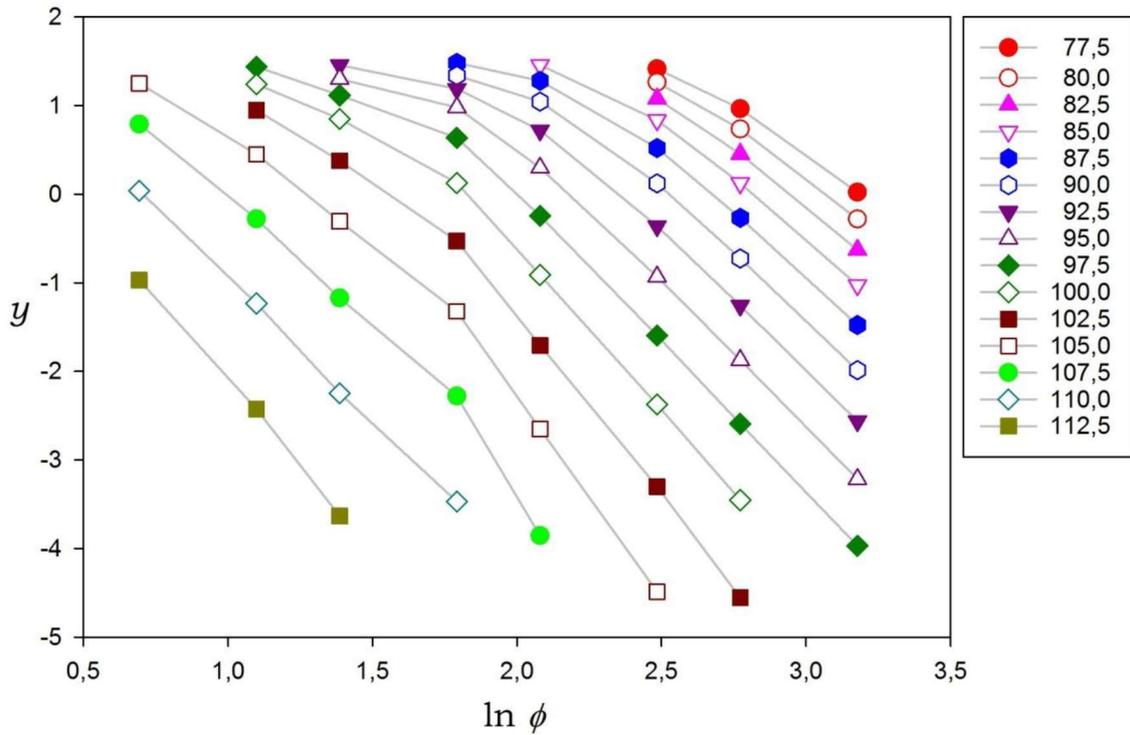


Figura AN1- Plot de Avrami-Ozawa (y versus $\ln \phi$) para a cristalização não isotérmica a partir do fundido nos compósitos PHB/10% babaçu a diferentes temperaturas (indicadas). Retas (cinza) ligando os pontos à mesma temperatura são incluídas para facilitar a visualização (CANEDO, 2014).