

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**POLÍMEROS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS E SEUS
COMPÓSITOS COMO SISTEMAS DE BAIXAS
TEMPERATURAS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA
TERMOSSOLAR**

VALDILENE OLIVEIRA DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Co-orientador: Profa. Dra. Patricia Lopes Barros de Araújo

Recife, PE

Fevereiro, 2017

VALDILENE OLIVEIRA DA SILVA

**POLÍMEROS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS E SEUS
COMPÓSITOS COMO SISTEMAS DE BAIXAS
TEMPERATURAS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA
TERMOSSOLAR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Área de Concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Co-orientador: Profa. Dra. Patricia Lopes Barros de Araújo

Recife, PE

Fevereiro, 2017

POLÍMEROS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS E SEUS COMPÓSITOS COMO SISTEMAS DE BAIXAS TEMPERATURAS PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TERMOSSOLAR

Valdilene Oliveira da Silva

APROVADA EM: 15.02.2017

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Patricia Lopes Barros de Araújo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge Corrêa Greco P. de Oliveira e Silva – IFPE/Campus Ipojuca

Prof. Dr. Reginaldo Gomes de Lima Júnior – DEN/UFPE

Prof. Dr. Ronaldo Nascimento de Oliveira – UFRPE/Dept. Química

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S586p

Silva, Valdilene Oliveira da.

Polímeros ambientalmente amigáveis e seus compósitos como sistemas de baixas temperaturas para armazenamento de energia termossolar. / Valdilene Oliveira da Silva. - Recife: O Autor, 2017.

85 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.

Coorientadora: Profa. Dra. Patricia Lopes Barros de Araújo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2017.

Inclui referências bibliográficas e anexos.

1. Materiais de mudança de fase. 2. Armazenamento de calor latente. 3. Nanocompósitos poliméricos. I. Araújo, Elmo Silvano de, orientador. II. Araújo, Patricia Lopes Barros de, coorientadora. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-11

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família, em especial a minha mãe Irani, por acreditar nos meus esforços, sempre apoiando minhas decisões e por estar presente em todos os momentos, sejam eles de angústia ou de felicidade. Aos meus sobrinhos por toda a cor e alegria que trazem aos meus dias.

Aos amigos queridos pelo carinho partilhado, pelo apoio e incentivo nos momentos mais difíceis e, apesar das minhas ausências, torcerem por mim.

Aos meus orientadores Profa. Dra. Patricia Lopes Barros de Araújo e Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo pelos ensinamentos e paciência dedicados na realização desta dissertação.

Às professoras Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino e Dra. Renata Francisca da Silva Santos por suas contribuições e palavras de incentivo.

Aos professores Dr. Pietro Paolo J. de Oliveira e Silva, Dr. Reginaldo Gomes de Lima Júnior e Dr. Ronaldo Nascimento de Oliveira pelas valiosas contribuições e sugestões ao texto final deste trabalho.

Agradeço carinhosamente a Lindomar, Ingrid, Thaises, Pablo, Thalita, Carlos, Luiz Gustavo, Fernando, Nara e a todos os amigos do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas pela agradável convivência, incentivo e colaboração durante todo o processo deste trabalho.

Aos técnicos e demais funcionários do Departamento de Energia Nuclear, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste e Central Analítica da UFPE.

À FACEPE pelo apoio financeiro concedido ao projeto de pesquisa.

RESUMO

Os materiais que absorvem ou liberam calor latente são denominados de Materiais de Mudança de Fase (MMF), que armazenam ou liberam a energia térmica quando sofrem uma transição de fase. Para evitar o escoamento dos MMFs, quando se encontrem no estado líquido, faz-se necessário a utilização de outros materiais que apresentem estrutura mecanicamente estável, como suportes que concentram o MMF nos espaços vazios; sendo essa configuração denominada MMF de forma fixada. Nesta pesquisa, foram propostos novos MMFs baseados em nanocompósitos poliméricos biodegradáveis que apresentam baixo custo e pouca deformação quando submetidos à fusão. Os materiais com baixo ponto de fusão serão aplicados em sistemas de aquecimento de água, enquanto os de ponto de fusão mais elevados serão aplicados na manutenção da temperatura de tubulações de óleo que necessitam fluir a quente. Para isso, foram utilizados a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(óxido de etileno) (PEO), poli(3-hidroxi-*butirato*) (PHB) e poli(3-hidroxi-*butirato-co-3-hidroxi-*valerato**) (PHBV). Esses polímeros foram incorporados mecanicamente ao Grafite Expandido (GE) através da impregnação a vácuo e, em seguida, foram prensados para adquirir a forma de pastilhas. Finalmente, as amostras foram caracterizadas através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), ensaios termogravimétricos (TGA), ensaios de difração de raios X (DRX) e espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Ao analisar o comportamento das pastilhas de MMF de forma fixada, a concentração de 15% de GE foi definida como a ideal. Foi observado que a presença do GE não alterou as propriedades térmicas dos MMFs, com exceção da temperatura de degradação. Dentre os materiais analisados, os MMFs baseados na PCL apresentaram maior desempenho quanto à estabilidade térmica, degradando-se acima dos 250°C e não demonstrando variação nas suas propriedades, quando envelhecidos termicamente; enquanto que os materiais com PHB e PHBV não resistiram ao envelhecimento ao qual foram submetidos, degradando-se neste processo.

Palavras-chave: Materiais de mudança de fase. Armazenamento de calor latente. Nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

Latent heat absorbing materials are called Phase Change Materials (PCM), which store or release thermal energy when undergoing a phase transition. In order to avoid the flow of PCMs, when they are in the liquid state, it is necessary to use other materials that have a mechanically stable structure, such as supports that concentrate the PCM in the voids; being this configuration called form-stable PCM. In this research, new PCMs based on biodegradable polymeric nanocomposites were proposed, which present low acquisition cost and low deformation when submitted to melting. Materials with low melting point will be applied in water heating systems, while the higher melting point materials will be applied in maintaining the temperature of oil pipes that need to flow hot. For this, were used the poly(ϵ -caprolactone) (PCL), poly(ethylene oxide) (PEO), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) (PHBV). These polymers were mechanically incorporated into Expanded Graphite (EG) by vacuum impregnation and then pressed to the form of tablets. Finally, the samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometry. By analyzing the behavior of the form-stable PCM, the 15% GE concentration was defined as the ideal. It was observed that the presence of the EG did not change the thermal properties of the PCMs, except for the degradation temperature. Among the analyzed materials, the PCMs based on PCL presented higher thermal stability performance, degrading above 250°C and showing no variation in their properties when thermally aged; while the materials with PHB and PHBV did not resist the aging to which they were submitted, being degraded in this process.

Keywords: Phase change materials. Latent heat storage. Polymeric nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Sistema doméstico de aquecimento de água por energia termossolar.	16
Figura 2. Esquema de Material de Mudança de Fase incorporado a um suporte sólido com poros ou canais.	22
Figura 3. Estrutura cristalina do grafite.	23
Figura 4. Estrutura molecular da Poli(ϵ -caprolactona).	25
Figura 5. Estrutura molecular do Poli(óxido de etileno).	26
Figura 6. Estrutura molecular do Poli(3-hidroxiбутирато).	27
Figura 7. Estrutura molecular do Poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуаlerato).	27
Figura 8. Aquecedor solar de água com Material de Mudança de Fase encapsulado.	28
Figura 9. Configuração esquemática do armazenador de energia térmica.	29
Figura 10. Tanque de água quente com os módulos de Materiais de Mudança de Fase.	30
Figura 11. Diagrama esquemático do sistema armazenador de calor com material de mudança de fase (vista seccionada).	31
Figura 12. Diagrama esquemático do sistema armazenador de calor (vista superior).	31
Figura 13. Geometria espiral do MMF.	32
Figura 14. Esquema de curva DSC para um polímero semicristalino arbitrário.	35
Figura 15. Esquema da produção do grafite expandido.	37
Figura 16. Esquema de montagem da impregnação a vácuo.	38
Figura 17. Geometria das amostras em pastilha.	38
Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura do grafite expandido.	42
Figura 19. Micrografia eletrônica de varredura para os compósitos de PCL/GE com concentrações de (a) 9%, (b) 13%, (c) 15% e (d) 17% de GE.	42
Figura 20. Difrátogramas (a) do Grafite Natural, Intercalado e Expandido, (b) do Poli(ϵ -caprolactona) e (c) do compósito Poli(ϵ -caprolactona)/Grafite Expandido, concentração de 15%.	43
Figura 21. Difrátogramas (a) do Poli(óxido de etileno) e (b) do Poli(ϵ -caprolactona) e do compósito Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(óxido de etileno)/Grafite Expandido com 15% de concentração.	44
Figura 22. Difrátograma do Poli(3-hidroxiбутирато) (preto) e do compósito Poli(3-hidroxiбутирато)/Grafite Expandido (vermelho), com concentração em 15%.	45

Figura 23. Difratoograma dos compósitos de Poli(3-hidroxi-butirato)/Grafite Expandido (preto) e do compósito Poli(3-hidroxi-butirato)/Poli(óxido de etileno)/Grafite Expandido (vermelho), ambos com concentração em 15%.....	45
Figura 24. Difratoograma das amostras baseadas em Poli(ϵ -caprolactona) após o processo de envelhecimento térmico a 80° C, durante 1700 h.....	46
Figura 25. Difratoograma das amostras baseadas em Poli(3-hidroxi-butirato) após o envelhecimento térmico a 160° C, durante 1700 h.....	47
Figura 26 Espectros FT-IR do grafite expandido, poli(ϵ -caprolactona) e dos compósitos de poli(ϵ -caprolactona)/grafite expandido antes e após o envelhecimento térmico, com 15% de GE.....	48
Figura 27 Espectros FT-IR de poli(3-hidroxi-butirato) e dos compósitos de poli(3-hidroxi-butirato)/grafite expandido antes e após o envelhecimento térmico, com 15% de GE.....	49
Figura 28 Termograma do grafite expandido, do poli(ϵ -caprolactona) e do nanocompósito poli(ϵ -caprolactona)/grafite expandido, com concentração de 15% de GE.....	51
Figura 29 Termograma para os MMFs de poli(ϵ -caprolactona) e poli(ϵ -caprolactona)/poli(óxido de etileno), ambos com 15% de grafite expandido.....	51
Figura 30 Termogramas dos MMFs de poli(ϵ -caprolactona) e poli(ϵ -caprolactona)/poli(óxido de etileno), para PCL com M_n de 10 e 45 kg.mol ⁻¹ , ambos com 15% de grafite expandido, após o envelhecimento térmico.....	52
Figura 31 Termograma do grafite expandido, poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito de poli(3-hidroxi-butirato)/grafite expandido, com concentração de 15%.....	53
Figura 32 Termograma dos MMFs de poli(3-hidroxi-butirato), poli(3-hidroxi-butirato)/poli(óxido de etileno), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) e poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/poli(óxido de etileno), ambos com 15% grafite expandido.....	53
Figura 33 Termogramas dos MMFs de poli(3-hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato)/poli(óxido de etileno), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/poli(óxido de etileno), todos com 15% de grafite expandido, após o envelhecimento térmico.....	54
Figura 34 Endotermas de fusão do Grafite Expandido, Poli(ϵ -caprolactona) e do compósito Poli(ϵ -caprolactona)/Grafite Expandido, com concentração de 15%.....	57

Figura 35 Endotermas de fusão dos compósitos de Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(óxido de etileno) e Poli(ϵ -caprolactona), ambos com 15% de Grafite Expandido.....	57
Figura 36 Endotermas de fusão dos compósitos baseados em Poli(ϵ -caprolactona), Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(óxido de etileno) ambos com 15% de Grafite Expandido, após o envelhecimento térmico.....	58
Figura 37 Endotermas de fusão do Grafite Expandido, Poli(3-hidroxitirato) e do compósito Poli(3-hidroxitirato)/Grafite Expandido, com concentração de 15 %.....	59
Figura 38 Endotermas de fusão dos compósitos de poli(3-hidroxitirato)/poli(óxido de etileno) e poli(3-hidroxitirato), ambos com 15% de grafite expandido.....	59
Figura 39 Endotermas de fusão dos compósitos de Poli(3-hidroxitirato) e Poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) e suas blendas com Poli(óxido de etileno) todos com 15% de Grafite Expandido, após o envelhecimento.....	60
Figura 40 Curvas DSC para (a) PCL e (b) compósito PCL/GE após 1, 250, 500, 750 e 1000 ciclos térmicos, sob atmosfera de oxigênio.....	61
Figura 41. Espectros FT-IR do grafite expandido, da blenda PCL10/PEO e seus compósitos com 15% de grafite expandido, antes e após o envelhecimento térmico.....	78
Figura 42. Espectros FT-IR do PCL45, da blenda PCL45/PEO e seus compósitos com 15% de GE, antes e após o envelhecimento térmico.....	78
Figura 43. Espectros FT-IR de PHB, da blenda PHB/PEO e os compósitos com 15% de GE, antes e após o envelhecimento térmico.....	79
Figura 44. Espectros FT-IR do PHBV, da blenda PHBV/PEO e os compósitos com 15% de GE, antes e após o envelhecimento térmico.....	79
Figura 45. Difractogramas dos compósitos de (a) PCL10/GE e (b) PCL10/PEO/GE com as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).....	80
Figura 46. Difractogramas dos compósitos de (a) PCL45/GE e (b) PCL45/PEO/GE com as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).....	80
Figura 47. Difractogramas dos compósitos de (a) PHB/GE e (b) PHB/PEO/GE com as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).....	80
Figura 48. Difractogramas dos compósitos de (a) PHBV/GE e (b) PHBV/PEO/GE, ambos com as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.....	81
Figura 49. Termogramas dos compósitos de (a) PCL10/GE e (b) PCL10/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.....	81

Figura 50. Termogramas dos compósitos de (a) PCL/GE e (b) PCL/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.	81
Figura 51. Termogramas dos compósitos de (a) PHB/GE e (b) PHB/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.	82
Figura 52. Termogramas dos compósitos de (a) PHBV/GE e (b) PHBV/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.	82
Figura 53. Curvas DSC dos compósitos de (a) PCL10/GE e (b) PCL10/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).....	82
Figura 54. Endotermas de fusão dos compósitos de PCL45/GE e da blenda PCL45/PEO/GE, ambos com 15% de GE, antes do aquecimento térmico.....	83
Figura 55. Curvas DSC dos compósitos de (a) PHB/GE e (b) PHB/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Temperatura (°C) <i>onset</i> de degradação térmica das amostras com 15% de grafite expandido antes e após o envelhecimento térmico, sob atmosfera de oxigênio.	49
Tabela 2 Propriedades térmicas dos MMFs utilizados para controle, sob atmosfera de oxigênio.	55
Tabela 3 Média da temperatura e entalpia de fusão para os MMFs com 15% de grafite expandido, sob atmosfera de oxigênio.	55
Tabela 4 Entalpia de fusão para os MMFs com 15% de grafite expandido, sob atmosfera de oxigênio.	56
Tabela 5 Propriedades térmicas do Poli(ϵ -caprolactona) ao longo dos ciclos de aquecimento.	60
Tabela 6 Propriedades térmicas do nanocompósito PCL/GE, com 15% de GE, ao longo dos ciclos de aquecimento.	61
Tabela 7 Percentual da cristalinidade (%) a partir dos dados do DSC para a concentração de 15% de Grafite Expandido.	62
Tabela 8 Percentual da cristalinidade (%) a partir dos dados do DRX para a concentração de 15% de Grafite Expandido.	62
Tabela 9 Comparação do valor da entalpia de diferentes materiais de listados na literatura. ..	63
Tabela 10. Temperatura de fusão de todas as amostras de MMFs.	75
Tabela 11. Entalpia de fusão de todas as amostras de MMFs.	75
Tabela 12. Degradação térmica para todas as amostras de MMFs.	75
Tabela 13. Cristalinidade calculada através dos dados da análise DSC.	76
Tabela 14. Cristalinidade calculada através do DRX.	76
Tabela 15. Temperatura de fusão de todas as amostras de MMFs.	77
Tabela 16. Entalpia de fusão de todas as amostras de MMFs.	77
Tabela 17. Degradação térmica para todas as amostras de MMFs.	77
Tabela 18. Cristalinidade calculada através dos dados da análise DSC.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AET	Armazenamento de Energia Térmica
DSC	Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difração de Raios-X
GN	Grafite Natural
GI	Grafite Intercalado
GE	Grafite Expandido
GO	Grafite Oxidado
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMF	Materiais de Mudança de Fase
M_n	Massa molar média
M_v	Massa molar viscosimétrica média
M_w	Massa molar média ponderal
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PCL10	Poli(ϵ -caprolactona), massa molar 10 kg.mol ⁻¹
PCL45	Poli(ϵ -caprolactona), massa molar 45 kg.mol ⁻¹
PEG	Poli(etileno glicol)
PEO	Poli(óxido de etileno)
PHA	Poli(hidroxiálcanoato)
P(3-HB)	Poli(3-hidroxi-butirato)
P(3-HB-co-3HV)	Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)
PLLA	Poli(ácido L-lático)
TGA	Análise Termogravimétrica
T_f	Temperatura de fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1	Aspectos Gerais da Energia Termossolar	15
2.2	Armazenamento de Energia Térmica.....	16
2.2.1	Armazenamento de Calor Sensível.....	17
2.2.2	Armazenamento de Calor Latente	18
2.3	Materiais de Mudança de Fase (MMFs).....	18
2.3.1	Classificação dos MMFs	19
2.3.1.1	Materiais de Mudança de Fase Orgânicos.....	19
2.3.1.2	Materiais de Mudança de Fase Inorgânicos	20
2.3.1.3	Misturas Eutéticas	20
2.3.2	Propriedades dos MMFs	21
2.4	MMFs de Forma Fixada	22
2.5	Componentes dos MMFs de Forma Fixada	23
2.5.1	Grafite Expandido.....	23
2.5.2	Polímeros Ambientalmente Amigáveis	23
2.5.2.1	Poli(ϵ -caprolactona).....	25
2.5.2.2	Poli(óxido de etileno).....	26
2.5.2.3	Poli(3-hidroxi-butirato)	26
2.5.2.4	Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)	27
2.6	Aplicações dos MMFs no Aquecimento de Água.....	28
2.7	Fundamentos Termodinâmicos	33
2.7.1	Entropia de Fusão	34
2.7.2	Entalpia de Fusão	34
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	36
3.1	Grafite Expandido (GE).....	36
3.2	Material de Mudança de Fase de Forma Fixada	37
3.3	Caracterização dos MMFs de forma fixada.....	39
3.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
3.3.2	Difração de Raios-X	39

3.3.3 Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier	39
3.3.4 Análises Térmicas.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Estabilidade mecânica dos MMFs de forma fixada	41
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.3 Difração de Raios X.....	43
4.4 Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier	47
4.5 Ensaios Termogravimétricos	49
4.6 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial.....	54
4.7 Cristalinidade.....	62
4.8 Aplicações	63
5 CONCLUSÃO	65
6 TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS	68
ANEXO A.....	75
ANEXO B.....	77
ANEXO C.....	78

1 INTRODUÇÃO

A história climática da Terra é marcada por mudanças que ocorreram de forma natural, porém, o consumo energético proveniente da queima excessiva de combustíveis fósseis tem sido indicado, por algumas correntes científicas, como um dos fatores para a alteração desses ciclos naturais, através de uma variedade de problemas ambientais. Alia-se a isso, a escassez de reservas de combustível fóssil, que conduz a preços elevados e frequentes conflitos sociais e políticos.

Nesse contexto, é de crucial importância a busca por fontes de energias alternativas aos combustíveis fósseis, em especial renováveis e ambientalmente amigáveis, para desempenhar o papel principal na produção energética. A exemplo dessas fontes renováveis estão a energia eólica e solar que são geradas a partir de recursos naturais, apresentando uma utilização renovável, de maneira que podem ser aproveitadas ao longo do tempo e sem a possibilidade de se esgotar. Entretanto, elas apresentam uma intermitência temporal, ocasionando uma dessincronização entre a demanda e o consumo de energia. Em vista disso, tem-se estudado o aperfeiçoamento de métodos de geração, armazenamento e distribuição de energia (ANEKE; WANG, 2016).

O armazenamento de energia térmica pode ser realizado através de dois mecanismos básicos: (1) do armazenamento na forma de calor sensível, onde a energia térmica é guardada através do aumento da temperatura de um sólido ou líquido; e (2) do armazenamento de calor latente, quando o material sofre uma transição de fase sólido-líquido ou líquido-gasoso.

Dentre as muitas possibilidades, o armazenamento de energia na forma de calor latente de fusão se apresenta como mais atrativo do que o armazenamento na forma de calor sensível, por produzir alta densidade de armazenamento de energia através da sua característica básica de estocar calor à temperatura constante, correspondente à temperatura de transição de fase do material utilizado como acumulador de calor.

Nos últimos anos, diversas classes de materiais têm sido sugeridas como Materiais de Mudança de Fase (MMFs). Estes materiais estão associados aos processos de transição de fase do estado sólido para o estado líquido (ou do líquido para o sólido) no momento em que absorvem ou liberam calor quando ocorre a fusão (ou solidificação) dos mesmos. Idealmente, polímeros ambientalmente amigáveis devem ser desenvolvidos por meios sustentáveis de produção.

Os materiais a serem desenvolvidos encontram aplicações em sistemas acumuladores de calor latente de fusão para aquecimento solar de água, utilizando os materiais de baixo ponto de fusão; assim como na manutenção da temperatura de tubulações de óleo que necessitem fluir a quente, para os materiais com ponto de fusão mais elevado. Em ambas aplicações, estes novos materiais poderiam ser acrescentados às estruturas (do *boiler* ou tubulações), interna ou externamente, em forma de blocos protegidos por camadas de plásticos resistentes aos fluidos aos quais estarão em contato. Assim, substituindo os materiais convencionais, tais como a parafina e sais fundidos e, dessa forma, proporcionando maior adequação às temperaturas de aplicação, barateando o custo e com um menor risco de contaminação, caso haja vazamentos desses novos materiais.

Este trabalho tem como objetivo geral propor o desenvolvimento de novos MMFs de forma fixada, baseados em nanocompósitos poliméricos biodegradáveis que apresentam baixo custo, apresentando pouca deformação quando submetidos à fusão.

Os objetivos específicos compreendem (1) a confecção de blendas poliméricas dos MMFs investigados com o poli(óxido de etileno), a fim de se observar uma possível contribuição desse polímero, uma vez que ele já é bastante relatado na literatura com um bom MMF; (2) a impregnação a vácuo dos MMFs aos poros do grafite expandido que atuará como material de suporte aos polímeros, evitando seu escoamento nos sistemas quando estes se apresentarem no estado líquido; (3) a caracterização dos MMFs de forma fixada, analisando as interações e o comportamento térmico dos compósitos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aspectos Gerais da Energia Termossolar

A energia gerada e irradiada pelo Sol possui um espectro eletromagnético que se estende desde as ondas de rádio até os raios gama. O valor dessa energia solar anual, que é interceptada pela atmosfera exterior da Terra, corresponde a $1,5 \times 10^{18}$ kWh, porém apenas 47 % dessa radiação atinge a superfície terrestre, devido à reflexão e absorção dos raios solares pela atmosfera. Ainda assim ela equivale a cerca de 10.000 vezes o consumo energético mundial no mesmo período. Isto indica que a radiação solar representa um enorme potencial como fonte energética através da utilização de sistemas de captação e conversão em outras formas de energia (CIRRUS, 2007; ROJAS, 2013).

Diante disso, o mercado global do aproveitamento de energia solar vem, a cada dia, aumentando sua capacidade instalada. Esse crescimento é resultado do cumprimento de metas para expansão de energias renováveis na matriz energética mundial e outras políticas de apoio que estão em vigor em 164 países. Mesmo a Europa sendo o principal continente na produção de energia solar essa atividade se desenvolve numa escala crescente por países como China, Brasil e Índia (FRANCE, 2015).

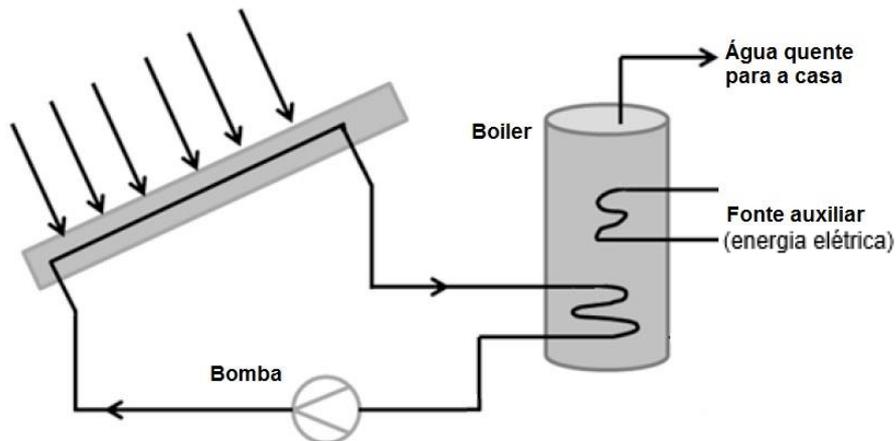
No Brasil, os projetos em curso ou em operação, no que se refere ao aproveitamento da energia solar, são destinados à geração de eletricidade que visam o atendimento de comunidades isoladas do sistema público de fornecimento de energia elétrica. No entanto, segundo a ABRAVA (Associação Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Ventilação e Aquecimento), o aquecimento de água e ambiente, desde a década de 1960, tem adquirido grande importância em determinadas regiões do país, onde uma parcela expressiva do consumo de energia elétrica é destinada a esse fim. Atualmente, o país possui 11,24 milhões de metros quadrados de área de captação de energia termossolar, num total de 250.000 aquecedores solares instalados, gerando 7,354 GWh anualmente. Este montante deixa de ser consumido do sistema elétrico convencional e é suficiente para abastecer 3,7 milhões de residências no período de um ano (ABRAVA, 2002; ANEEL, 2002).

2.2 Armazenamento de Energia Térmica

Diferentes setores requerem energia em períodos distintos do dia e mês, bem como no decorrer das estações do ano, ocasionando uma instabilidade devido à ausência de sincronia entre a oferta e a demanda de energia. Dessa forma, os sistemas de Armazenamento de Energia Térmica (AET ou TES – *Thermal Energy Storage*) têm a função de reduzir os efeitos dessa intermitência temporal, proporcionando uma gestão de recursos em que se combina a produção de energia com a sua procura (HUGGINS, 2010).

Um sistema doméstico convencional (esquematizado na Figura 1) com aplicação para aquecimento de água (temperatura abaixo dos 100° C) apresenta: (1) um coletor solar de placa plana, que normalmente é instalado no teto das edificações, absorvendo a radiação solar e realizando a transmissão do calor; e (2) um reservatório termicamente isolado (*boiler*), que armazena a água quente, permanecendo sempre cheio.

Figura 1. Sistema doméstico de aquecimento de água por energia termossolar.



Fonte: Adaptado (FLEISCHER, 2015).

Os coletores planos absorvem a radiação diretamente nas suas placas, quando os raios incidem sobre a cobertura de vidro. Estes coletores operam em baixas temperaturas, abaixo dos 93° C, e são considerados os mais apropriados para o aquecimento de água residencial (e comercial), pois não possuem partes móveis, sendo mais fácil de operar e de relativo baixo custo.

O *boiler* concentra a água que é aquecida pelo coletor solar, mantendo-a na temperatura desejada. No entanto, em dias ou períodos de condições climáticas adversas, este dispositivo funciona com um sistema de aquecimento auxiliar, termicamente isolado, movido por outro

tipo de fonte energética. Este aparelho é geralmente fabricado em alumínio, na camada externa, e em aço inoxidável (ou cobre), na camada interna, e ainda possui uma resistência elétrica, termostaticamente controlada, que lhe confere o aquecimento da água, quando necessário.

Um sistema de AET direcionado para aquecimento de água e ambientes não está necessariamente limitado à fonte termossolar de energia. Existem quantidades consideráveis de resíduos de energia na forma de calor que são gerados em diversos tipos de aplicações que, se devidamente armazenadas, podem ser utilizados em outros momentos ou em outros locais, quando necessário. São exemplos os sistemas integrados de transporte de calor, nos quais se coleta o excesso do calor produzido em plantas industriais, empregando-os em pontos mais afastados. Nesses sistemas, um acumulador de calor latente móvel recupera o calor de resíduos industriais e o distribui em áreas distantes da fonte para diversas formas de aplicações. (ARCE, 2011; KAIZAWA *et al.*, 2008).

2.2.1 Armazenamento de Calor Sensível

No armazenamento de calor sensível a energia térmica está diretamente relacionada à temperatura do sistema/substância e corresponde à variação da energia cinética microscópica, ou seja, quando a temperatura da substância aumenta, o valor da energia cinética acumulada também aumenta.

A quantidade de energia térmica armazenada por um mecanismo de acumulação de calor sensível obedece à lei física conhecida como Equação Fundamental da Calorimetria. Tal lei é expressa como o produto da variação da temperatura, da massa e de uma constante de proporcionalidade, que depende da natureza de cada corpo, chamada calor específico:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c \cdot dT, \quad (1)$$

onde m é a massa, c é o calor específico na fase que se encontra o material e dT é a variação de temperatura que ocorreu no período do armazenamento. Esta quantidade de calor pode ser armazenada em quaisquer estados da matéria. E pode ser transferido para outro material mais frio por meio de radiação, convecção ou condução (KOUSKSOU *et al.*, 2014).

2.2.2 Armazenamento de Calor Latente

O armazenamento de calor latente nos sistemas de AET ocorre quando o calor transferido é usado para realizar uma mudança de fase, de forma que não envolva alterações na temperatura de armazenamento.

A quantidade de calor latente armazenado por meio da mudança de fase é expressa pela variação da entalpia entre os estados sólido e líquido, à pressão constante.

$$Q = \Delta H_f = \int_{T_1}^{T_2} c_s \cdot dT + \int_{T_1}^{T_2} c_l \cdot dT, \quad (2)$$

onde ΔH_f é a entalpia da transição de fase em pressão constante do material, que é característica de cada substância e da respectiva mudança de estado físico; ao passo que c_s e c_l são os calores específicos da substância na fase sólida e líquida, respectivamente.

Nos sistemas de armazenamento de calor latente, existem diferentes transições de fases que podem ser aproveitadas, porém a mudança de fase do estado sólido para o estado líquido é mais atrativa, uma vez que os materiais que são utilizados neste processo durante o confinamento apresentam reduzidas variações de volume.

Nesses sistemas, a transferência de calor é maior, quando comparada com os de calor sensível, pois os materiais utilizados neste tipo de armazenamento apresentam uma alta densidade de armazenamento de energia, como consequência da sua característica de estocar calor em temperatura constante correspondente à temperatura de transição de fase sólido-líquido do MMF (SARI; KARAIPEKLI, 2008).

2.3 Materiais de Mudança de Fase (MMFs)

Os MMFs absorvem ou liberam calor através da destruição ou formação de interações intermoleculares ou interiônicas durante a transição de fase (TYAGI; BUDDHI, 2007). Durante esta transição, a temperatura do material permanece constante, e todo o calor absorvido ou liberado é usado para a promoção da mudança de estado, chamado calor latente. Ao final da transição, se o corpo continuar a trocar calor, a temperatura do material varia, associada à absorção ou liberação de calor sensível.

Os MMFs utilizados no armazenamento de calor latente absorvem mais calor por unidade de volume quando comparados com os materiais que armazenam calor sensível, tais

como a água, pedras e areia, pois possuem densidades de armazenamento de energia térmica mais elevadas, possibilitando que mais calor seja armazenado com uma menor quantidade de material. Assim, os sistemas de armazenamento de calor latente ocupam menos espaço que os sistemas de armazenamento de calor sensível. Entretanto, faz-se necessário um rigoroso controle da temperatura (SHARMA *et al.*, 2009).

2.3.1 Classificação dos MMFs

Existe na literatura uma grande variedade de materiais identificados como MMFs, classificados a partir da temperatura de fusão e do calor latente de fusão. Tais materiais podem ser agrupados em famílias de componentes orgânicos, inorgânicos e suas misturas eutéticas.

2.3.1.1 Materiais de Mudança de Fase Orgânicos

Os MMFs orgânicos podem ser classificados em dois grupos principais: (1) parafínicos e (2) não parafínicos. Ambos os grupos apresentam grande estabilidade térmica e sobreaquecimento nulo ou limitado. Possuem também baixa condutividade térmica, resultante de uma taxa de transferência de calor reduzida. Apresentam-se quimicamente mais estáveis que os MMFs inorgânicos, por isso possuem um maior número de aplicações. Apesar disso, são inflamáveis e podem produzir vapores perigosos durante a combustão (SILVA, 2009; MENDES, 2010).

As parafinas que são utilizadas para o armazenamento térmico, geralmente, são mencionadas como ceras de parafina. Na maioria dos casos, estas ceras são misturas de alcanos de cadeia linear, que apresentam fórmula estrutural:



Estas misturas apresentam faixas de temperatura de fusão/solidificação alargadas, que variam de acordo com as frações molares de cada componente alcano, dificultando a avaliação mais acurada da densidade de armazenamento de cada lote de material. A utilização de parafinas de alta pureza eliminaria o problema das variações de ponto de fusão, que pode ser obtido com precisão para aplicações entre 0 e 130°C. Entretanto, as parafinas de alta pureza têm custo elevado, podendo ser até três vezes maior que o das parafinas técnicas (ABHAT, 1983; FARID,

2004). Desta maneira, apenas as parafinas de grau técnico são utilizadas como MMFs, em diferentes aplicações (SUNLIANG, 2010; MENDES, 2010).

Além das parafinas, ainda existem vários MMFs orgânicos não-parafínicos, com propriedades diversas. Este grupo inclui ésteres, ácidos graxos, álcoois, glicóis, entre outros. Destacam-se os ácidos graxos, por apresentarem elevados valores de calor de fusão, quando comparados com as parafinas. Ademais, são congruentes na fusão e solidificação, ou seja, resfriam sem sobreaquecimento. Dessa forma, o material funde de maneira homogênea, sem que ocorra segregação devido às diferenças das densidades entre os materiais sólidos e líquidos, caso contrário, o MMF nunca poderia liberar todo o calor que possui.

2.3.1.2 Materiais de Mudança de Fase Inorgânicos

Os MMFs inorgânicos podem ser classificados como metálicos e sais hidratados. O primeiro é raramente utilizado, devido à escassa disponibilidade e custo elevado. Não obstante, a classe de materiais inorgânicos mais utilizada nas aplicações de armazenamento de energia térmica de calor latente são os sais hidratados (incluindo o sal de Glauber). Estes são sais inorgânicos que apresentam água de hidratação, formando um sólido cristalino de fórmula geral:



na qual A_x representa um cátion e B_y representa um ânion.

Os sais hidratados têm como maior inconveniente a fusão de forma incongruente, isto é, se n moles de água hidratada não forem suficientes para dissolver um mole de sal, a solução permanece saturada à temperatura de fusão (ABHAT, 1983).

O processo de mudança de fase destes sais ocorre através da desidratação/hidratação do sal, de forma análoga à fusão e solidificação. Os sais hidratados normalmente se desidratam, dando origem ao sal de menor número de hidratação.

2.3.1.3 Misturas Eutéticas

Um material eutético é uma mistura de dois ou mais componentes (orgânicos e/ou inorgânico ou ambos) que apresentam ponto de fusão inferior às temperaturas de fusão de cada

constituente da mistura em separado (ABHAT, 1983). Esta mistura eutética, funde e solidifica congruentemente, formando uma mistura de cristais dos componentes no momento da cristalização. As mudanças de estados desses materiais quase sempre ocorrem sem segregação de fases, pois solidificam em um entremeado de cristais, em grânulos, deixando poucas oportunidades de separação, apresentando um comportamento semelhante ao das substâncias puras (SHARMA *et al.*, 2009).

2.3.2 Propriedades dos MMFs

Em seu estudo, Abhat (1983) afirma que os MMFs devem possuir as seguintes propriedades:

- Ponto de fusão na faixa de temperatura desejada, idealmente entre 0 e 120° C;
- Alto calor latente de fusão por unidade de massa, de modo que uma pequena quantidade de material armazene uma boa quantidade de energia;
- Alta condutividade térmica, para que o gradiente de temperatura necessário no armazenamento do material seja pequeno;
- Fusão congruente, pois o material deve fundir completamente, de modo que as fases (sólida e líquida) tenham a mesma composição.
- Alta densidade, de maneira que um dispositivo de menor volume possa acumular uma quantidade significativa de calor;
- Pequena alteração de volume durante a transição de fase, de forma que um sistema de contenção de geometria simples possa ser usado no armazenamento;
- Baixa pressão de vapor;
- Não sofrer arrefecimento intenso, chamado sobrearrefecimento.
- Estabilidade química;
- Estabilidade térmica;
- Não ser corrosivo aos materiais de construção;
- Não tóxico;
- Não inflamável;
- Não explosivo;
- Ambientalmente amigável.
- Disponíveis em grandes quantidades;
- Baixo custo, de maneira que se apresente viável para se inserir no mercado.

Devido à extensa lista de exigências referentes às propriedades dos MMFs, é evidente que nenhum material vai satisfazer inteiramente os critérios de seleção. Por isso, a escolha de um bom material absorvedor de calor requer uma análise cuidadosa e é fundamental no desenvolvimento de um sistema de AET.

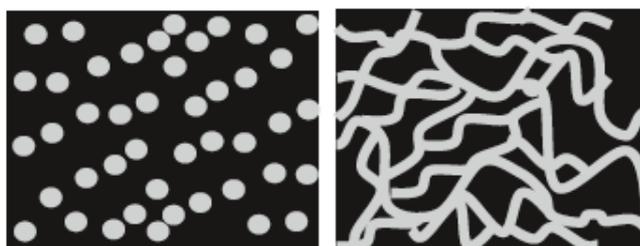
2.4 MMFs de Forma Fixada

Uma vez que a mudança de fase do estado sólido para o estado líquido se torna mais atrativa para os sistemas de armazenamento de energia térmica na forma de calor latente, podem surgir determinados inconvenientes no momento da fusão do MMF.

Os MMFs são geralmente dispersos em dispositivos coletores durante suas aplicações. Dessa forma, enquanto no estado líquido, podem escoar, concentrando-se em pontos mais baixos do sistema de acumulação de energia. Para mitigar esse problema, são utilizados outros materiais com estrutura mecanicamente estável como suportes porosos que concentram o MMF em seus espaços vazios; tal configuração é denominada MMF de forma fixada (MEHLING, H; CABEZA, L. F, 2008).

O MMF de forma fixada torna-se um compósito com propriedades adicionais ou modificadas. Na Figura 2, pode ser observado um exemplo dessa disposição do MMF em um suporte sólido com poros e com canais.

Figura 2. Esquema de Material de Mudança de Fase incorporado a um suporte sólido com poros ou canais.



O MMF está representado na coloração cinza, enquanto o suporte sólido coloração preta.

Fonte: (MEHLING, H; CABEZA, L. F, 2008).

A impregnação do MMF pode ser realizada através da incorporação direta do MMF ao espaço do material poroso durante o processo de fabricação da mistura. Esse método é de simples aplicação, porém a quantidade de MMF incorporado é pequena; a solução para esse incômodo pode ser através da impregnação à vácuo (ZHANG *et al.*, 2005).

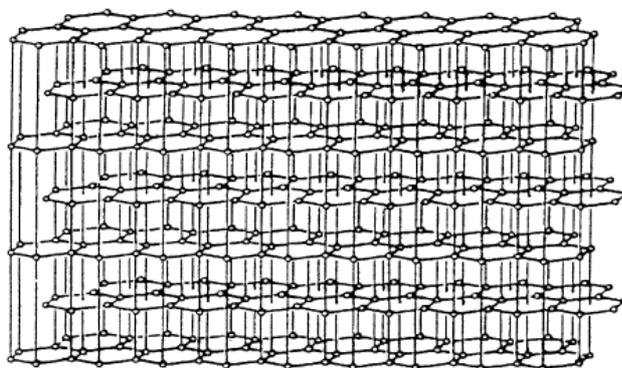
Neste trabalho, os MMFs avaliados serão incorporados ao grafite expandido, que atuará como um suporte poroso, garantindo ao compósito boa estabilidade mecânica e aumentando a condutividade térmica do compósito sem reduzir a capacidade de armazenar energia térmica de calor latente (SARI; KARAIPEKLI, 2009).

2.5 Componentes dos MMFs de Forma Fixada

2.5.1 Grafite Expandido

O grafite é uma das formas mais cristalinas do carbono e sua estrutura é descrita como camadas paralelas de anéis hexagonais que interagem através de ligações covalentes com outros carbonos do mesmo plano (Figura 3). Os planos adjacentes são ligados por forças fracas de Van der Waals. Tais forças, permitem que determinados átomos, íons ou moléculas sejam intercalados aos espaços interplanares do grafite.

Figura 3. Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: WISSLER, 2006.

O grafite expandido é obtido a partir de rápidos choques térmicos do grafite intercalado que, por sua vez, provem do grafite natural, do qual diferencia-se pelos agentes intercalantes entre suas lamelas (WISSLER, 2006; XIAO *et al.*, 2002).

As propriedades do grafite expandido são as mesmas do grafite natural que apresenta boa condutividade elétrica, resistência à corrosão, alta condutividade térmica e custo acessível (WISSLER, 2006; XIAO *et al.*, 2002; YASMIN *et al.*, 2006).

2.5.2 Polímeros Ambientalmente Amigáveis

Idealmente, polímeros ambientalmente amigáveis devem ser desenvolvidos por meios sustentáveis de produção. Assim, as matérias-primas necessárias à fabricação destes polímeros devem vir de fontes naturais, renováveis e abundantes, como carboidratos, lipídios e proteínas. As emissões de gases de efeito-estufa, especialmente gás carbônico, devem ser minimizadas. Igualmente, a geração de resíduos industriais deve ser controlada e se possível, estes resíduos devem ser reintroduzidos ao processo de fabricação. Baixo consumo de energia e restrição do uso de insumos tóxicos são também importantes para uma produção sustentável. Portanto, condições brandas de preparação, ausência de halogênios e redução de compostos orgânicos voláteis (solventes) na cadeia produtiva são também metas a serem alcançadas na fabricação de polímeros ambientalmente amigáveis (STEVENS, 2002).

Biodegradabilidade é imprescindível para que um polímero possa ser considerado ambientalmente amigável. A biodegradabilidade é a capacidade de sofrer alterações nas propriedades físico-químicas ou aparência do material resultante da ação de organismos vivos. Do ponto de vista ambiental, microrganismos selvagens, tais como bactérias, fungos e algas, são os principais responsáveis por estas alterações, mas outros tipos de seres como insetos, peixes e mamíferos também podem participar do processo de biodegradação.

A bioessorbabilidade é a propriedade de o polímero ser usado para produção de biomassa, por organismos diferentes dos produtores da matéria-prima e/ou acumuladores do polímero (STEVENS, 2002). A bioessorbabilidade implica em biodegradabilidade, mas o inverso não é verdadeiro.

Polímeros biodegradáveis, disponíveis comercialmente, podem ser classificados em três famílias: (1) polímeros sintéticos, particularmente os poliésteres alifáticos; (2) polissacarídeos e outros polímeros de origem natural; e (3) poliésteres de origem microbiana (BASTIOLI, 2014; OKADA, 2002).

Alguns polímeros biodegradáveis sintéticos, como os poliésteres alifáticos, possuem grupos hidrolisáveis em sua cadeia principal. Estes polímeros podem ser degradados por meio de ação enzimática, através da cisão das ligações éster, formando produtos atóxicos e biocompatíveis. Como representante dessa classe de polímeros sintéticos biodegradáveis podem ser destacados o poli(ϵ -caprolactona) e o poli(óxido de etileno) que são bastante empregados em produtos fármacos como substrato para biodegradação e também, como matriz para liberação controlada de drogas (BASTIOLI, 2014; BLAZEK, 2012).

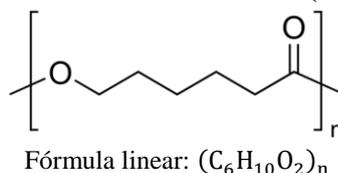
Os polissacarídeos são formados por unidades básicas de monossacarídeos, especialmente glucose na forma piranosídica. Os principais representantes desta classe de polímeros são a celulose e o amido, que são degradados na natureza por fungos e bactérias.

Os poliésteres de origem microbiana são produzidos, armazenados e degradados por microrganismos. Esta classe de polímeros inclui os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), que são sintetizados no citoplasma da célula bacteriana na forma de grânulos de 0,2 a 0,5 μm de diâmetro envolvidos por uma membrana (SERAFIM *et al.*, 2003); e o poli(ácido lático) (PLA) que é constituído por meros de lactato. Considerando que estas famílias de polímeros são produzidas por microrganismos para uso como reserva de energia, pode-se inferir que outros microrganismos são capazes de degradá-las através da hidrólise (BASTIOLI, 2014).

2.5.2.1 Poli(ϵ -caprolactona)

O polímero policaprolactona (PCL), ou poli(ϵ -caprolactona), é obtido a partir da polimerização da ϵ -caprolactona, proveniente do petróleo, sua estrutura molecular pode ser visualizada na Figura 4. O PCL é um polímero sintético, porém é um termoplástico totalmente biodegradável devido à presença de ésteres alifáticos hidrolisáveis (NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T., 2007); apresentando lenta degradação *in vivo*, que pode chegar a três anos. Desse modo, é bastante indicado para aplicações biológicas que requerem longa duração (FAMBRI *et al.*, 2002).

Figura 4. Estrutura molecular da Poli(ϵ -caprolactona).



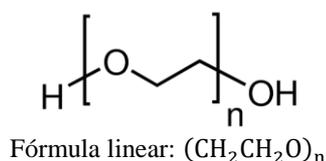
O PCL é um poliéster alifático, linear e hidrofóbico que se destaca na família das polilactonas. É um polímero semicristalino, porém sua cristalinidade tende a diminuir conforme o aumento da massa molar, variando de 57 a 76 %; possui massa molar média ponderal (M_w) variando de 10 a 210 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ e temperatura de fusão cristalina (T_f) em torno de 60° C, possibilitando seu uso em aplicações de baixas temperaturas (WOODRUFF, 2010; WYPYCH, 2012).

2.5.2.2 Poli(óxido de etileno)

O poli(óxido de etileno) ou poli(etileno glicol) (PEO ou PEG, respectivamente) é um poliéter sintético solúvel em água, que não contém grupos hidrolisáveis, nem sofre ataque enzimático apreciável. Assim, pode ser lixiviável em matrizes insolúveis, por ação de líquidos biológicos intersticiais, ou do sistema digestivo, por exemplo, sendo desse modo considerado biodegradável.

O PEO é um termoplástico semicristalino, solúvel em água em todas as proporções à temperatura ambiente e miscível quimicamente, ou parcialmente miscível, com diversos polímeros. Os materiais com massa molar menor que $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ são geralmente chamados de PEGs, quando a massa for superior a esse valor, são chamados por PEOs (BAILEY, 2012).

Figura 5. Estrutura molecular do Poli(óxido de etileno).



Este polímero tem M_w variando de 0,2 a $8.000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$; sua T_f varia proporcionalmente à massa molecular, na faixa de 30 a 70°C . Quando a massa molar da cadeia aumenta, aumenta também a cristalinidade da estrutura que varia de 70 a 82 %, tornando a viscosidade mais elevada (WYPYCH, 2012).

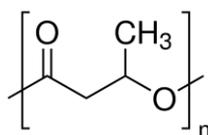
O PEO é considerado, por muitos autores, como um MMF promissor, podendo ser utilizado no armazenamento de energia térmica devido a certas características que apresenta, tais como: calor latente de fusão relativamente alto, temperatura de fusão numa faixa adequada, e fusão congruente, ou seja, o material funde sem alterar sua composição (QI *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2015).

2.5.2.3 Poli(3-hidroxibutirato)

O poli(3-hidroxibutirato) ou poli(ácido 3-hidroxibutírico) (P(3-HB)) é constituído por meros de 3-hidroxibutirato, sendo o primeiro membro a ser identificado na família dos poli(hidroxialcanoatos) (PHAs). Este polímero pode ser sintetizado por diversos microrganismos, tais como o *Ralstonia eutropha* e *Escherichia coli*, que o acumulam sob a forma de grânulos intracelulares utilizando vários tipos de biomolécula como fonte de carbono,

dentre elas, glucose, sacarose e lipídios. Neste processo de biossíntese, são obtidos mais de um polímero, alguns em maior, outros em menor quantidade, porém o P(3-HB) é acumulado com maior frequência e por um maior número de bactérias. A Figura 6 mostra a estrutura molecular deste polímero (SUDESH, 2000; SERRAFIM *et al.*, 2003).

Figura 6. Estrutura molecular do Poli(3-hidroxiacetato).



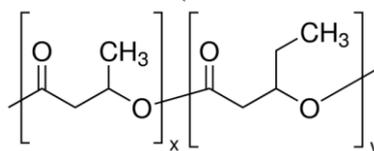
Fórmula linear: $[\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$

O P(3-HB) é um termoplástico semicristalino de cadeia linear que possui massa molar média ponderal (M_w) variando de 100 a 10^3 kgmol^{-1} e tem um índice de polidispersividade em torno de 2; sua T_f é cerca de 170° C . Este polímero apresenta um alto grau de cristalinidade, podendo variar de 30 a 80 %, isto se deve à perfeita estereorregularidade produzida na biossíntese pela bactéria, tornando-o 100% isotático (SUDESH, 2000; WYPYCH, 2012).

2.5.2.4 Poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)

O poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) (P(3-HB-co-3HV)) é um copolímero com segmentos aleatórios de P(3-HB) e de poli(hidroxiacetato) (P(3-HV)), que é produzido de forma similar ao P(3-HB); e se diferem pela utilização do ácido propiônico, e da glicose, como fontes de carbono. O copolímero apresenta maior proporção de unidades de P(3-HB), sendo que a concentração deste mero dependente da quantidade de ácido propiônico utilizado na alimentação da bactéria, o que também possibilita a variação no tempo de degradação e nas propriedades térmicas e mecânicas.

Figura 7. Estrutura molecular do Poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato).



Fórmula linear: $[\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_m [\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}]_n$

O P(3-HB-co-3HV) é um termoplástico semicristalino que apresenta cadeia linear, onde suas propriedades podem ser alteradas, conforme a variação do teor de HV. Em comparação

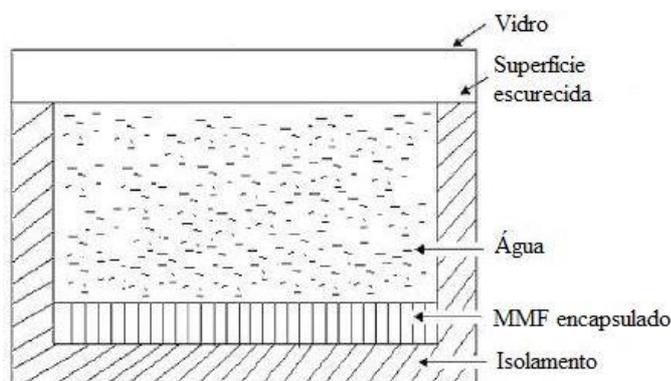
com o P(3-HB), este copolímero apresenta menor T_f e menor taxa de cristalização. Um copolímero de concentração de 80 % de P(3-HB) e 20 % de P(3-HV) apresenta T_f de 145° C e cristalinidade em torno de 56 % (MADSON, 1999).

2.6 Aplicações dos MMFs no Aquecimento de Água

Os sistemas aquecedores de água estão ficando cada dia mais populares, muito devido ao seu baixo custo e à simplicidade da sua fabricação e manutenção, podendo ser projetados de diversas formas. Esses sistemas são direcionados para diversos setores, por isso é importante perceber que diferentes aplicações requerem diferentes tipos de sistemas armazenamento de calor (ZONDAG, 2012).

Prakash *et al.* (1985) analisaram o desempenho de um aquecedor solar de água para armazenamento embutido, contendo uma camada de cápsulas de MMF, composta de cera de parafina, na parte inferior, na qual se variava a profundidade, como pode ser evidenciado na Figura 8. A água aquecida durante as horas de sol transfere o calor para o MMF localizado abaixo dela, o MMF, por sua vez, absorve e armazena a energia na forma de calor latente. Na ausência do período solar, a água fria foi aquecida pela energia liberada pelo MMF. Os autores concluíram que o MMF posicionado na parte mais inferior se torna mais adequado para o armazenamento da água aquecida e, quando se retirava o isolamento, o sistema se mostrava quase tão eficaz quanto os sistemas convencionais.

Figura 8. Aquecedor solar de água com Material de Mudança de Fase encapsulado.



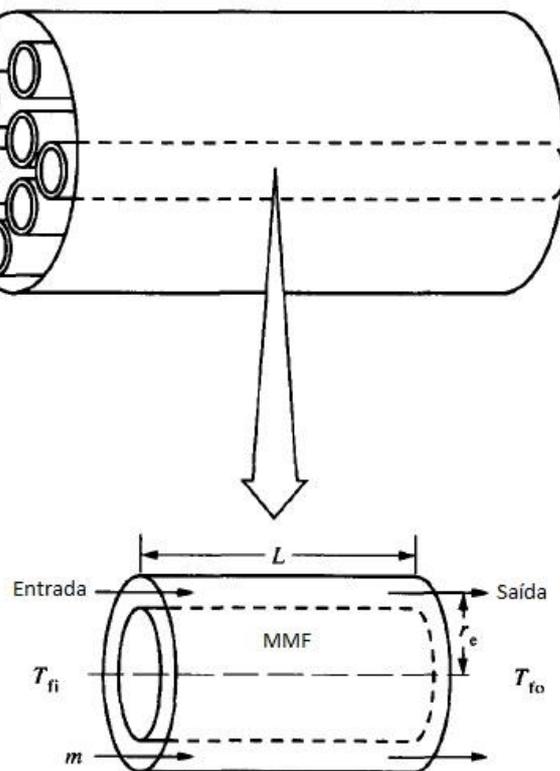
Fonte: Adaptado (PRAKASH *et al.*, 1985).

Kaygusuz (1995) realizou um estudo experimental e teórico sobre o uso de um armazenador cilíndrico de energia térmica para determinar a performance do MMF aplicado a

um sistema de aquecimento doméstico, utilizando cloreto de cálcio hexahidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) como MMFs. De acordo com o esquema apresentado na Figura 9, o tanque de armazenamento contém cilindros, produzidos a partir de poli(cloreto de vinila) (PVC), onde se encontra o MMF com o fluxo da água paralelo aos tubos. O raio do cilindro, o raio do tanque de armazenamento e o comprimento do tubo equivalem a 0,03, 0,65 e 3,0 m, respectivamente.

O autor concluiu que os MMFs utilizados no armazenamento de energia térmica e representam uma alternativa eficiente aos sistemas de armazenamento domésticos. Os MMFs apresentaram uma temperatura de armazenamento variando de 25 a 35° C. No entanto, o sulfeto de sódio decahidratado apresentou valores mais elevados.

Figura 9. Configuração esquemática do armazenador de energia térmica.

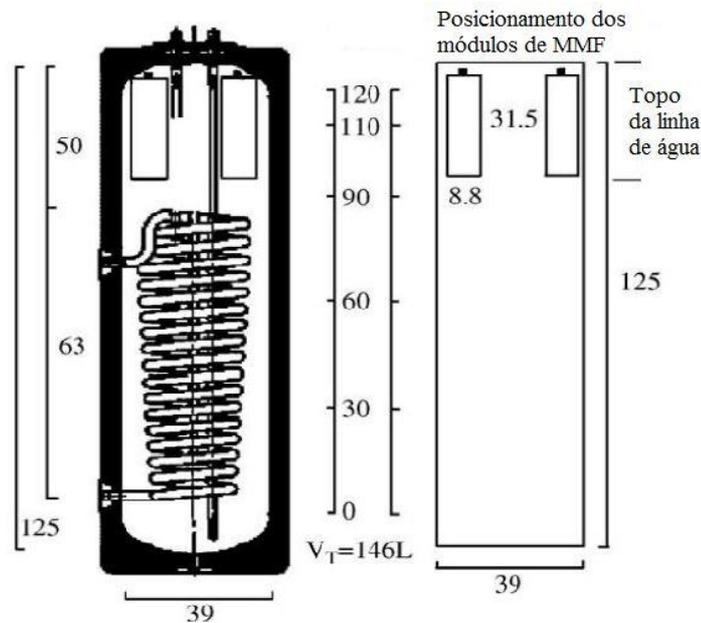


Fonte: Adaptado (KAYGUSUZ, 1995).

Cabeza *et al.* (2006) construíram uma instalação piloto para simular o comportamento, em condições reais, da inclusão de MMFs acoplados ao sistema de aquecimento solar ou aquecimento elétrico. Para isto, utilizaram como material de mudança de fase um composto granular de cerca 90% de acetato de sódio e 10% de grafite.

Neste experimento, esquema detalhado na Figura 10, foram utilizados cilindros no topo do tanque de armazenamento de água quente (com capacidade de 146 L), variando os testes com dois, quatro e seis módulos de MMF. Com a inserção de dois módulos de MMF (cerca de 2,1 kg), foi calculado um aumento de cerca de 40% da densidade de energia do tanque para 1K de diferença na temperatura, durante um período de tempo de 10 e 12 h sem insolação. O funcionamento para quatro e seis módulos apresentou resultados semelhantes, com aumento da densidade de energia de 57,2 e 66,7%, respectivamente; no qual, a diferença na temperatura se manteve a 1 K no mesmo período temporal. Estes resultados mostraram que a tecnologia do uso de MMFs é realmente promissora, pois permite o acesso à água quente por longos períodos sem a necessidade da utilização de energia externa.

Figura 10. Tanque de água quente com os módulos de Materiais de Mudança de Fase.

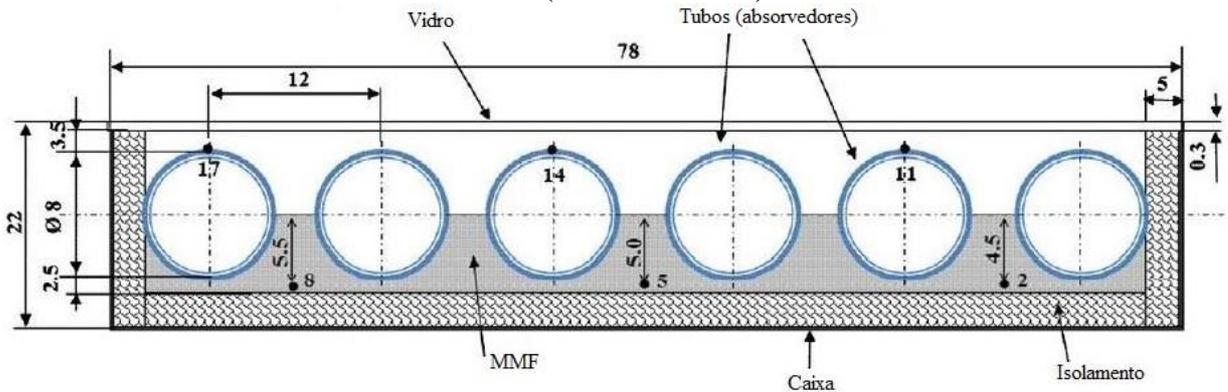


Todas as dimensões estão em centímetros (cm).

Fonte: Adaptado (CABEZA *et al.*, 2006).

Khalifa *et al.* (2013) utilizaram um coletor solar de armazenamento para atuar, ao mesmo tempo, como coletor e como tanque de armazenamento. Esse sistema foi construído por seis tubos de cobre de 80 mm de diâmetro integrados, utilizando como MMF uma camada de cera de parafina que está localizada abaixo dos tubos absorvedores, conforme esquema da Figura 11. Os testes foram realizados em dias claros e nublados de janeiro, fevereiro e março, referente à cidade de Bagdá, Iraque. De forma que, durante a fusão, uma parte do calor é absorvida pelo MMF no período de insolação, e, na solidificação deste material, o calor é liberado para aquecer a água.

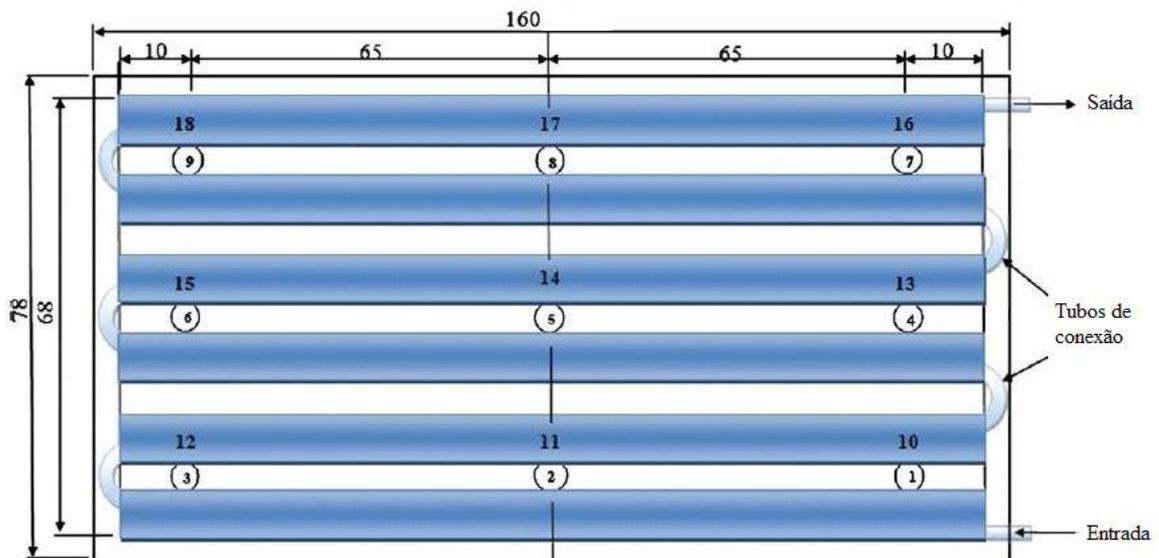
Figura 11. Diagrama esquemático do sistema armazenador de calor com material de mudança de fase (vista seccionada).



Todas as dimensões estão em centímetros (cm).
Fonte: Adaptado (KHALIFA *et al.*, 2013).

Neste trabalho, foi observado que a temperatura da placa aumentou em uma distância de 2,5 m da entrada da água (esquema da Figura 12), mantendo-se constante pelos 7,6 m seguintes. Na ausência de luz solar, a transferência de calor entre o sistema arrefecido e o MMF líquido através da circulação da água ocorreu até o momento de solidificação do MMF.

Figura 12. Diagrama esquemático do sistema armazenador de calor (vista superior).



Todas as dimensões estão em centímetros (cm).
Fonte: Adaptado (KHALIFA *et al.*, 2013).

Os autores concluíram que a variação da temperatura entre a placa e parafina mostrou uma tendência similar para os dias claros de janeiro e fevereiro. Entretanto, para os dias nublados do mês de março, a temperatura da placa de cera era maior que a temperatura do tubo

absorvedor, mostrando a capacidade de armazenamento do MMF; observou-se ainda uma pequena variação na eficiência útil do sistema no período da pesquisa.

Murali e Mayilsamy (2017) estudaram a utilização de um MMF espiral para melhorar o desempenho de um aquecedor solar de água doméstico. Para isto, foram utilizados 2,5 kg de cera de parafina como MMF numa geometria espiral de alumínio com 0,3 m de altura e $0,349\text{m}^2$ de superfície, como mostrado na Figura 13. Segundo os autores, essa geometria compactada e espiralada garante uma melhor distribuição de fluxo, maior turbulência e um elevado coeficiente de transferência de calor. Foram realizados ensaios para a posição vertical e horizontal do MMF no tanque do aquecedor de água de maneira que o invólucro foi mantido no centro da metade superior do tanque de armazenamento da água.

Figura 13. Geometria espiral do MMF.



Fonte: MURALI; MAYILSAMY, 2017.

Os autores concluíram que o efeito da utilização do MMF na posição vertical dentro de um aquecedor de água produz melhores resultados em seu desempenho que a posição horizontal. Quando o MMF foi mantido verticalmente, observou-se uma melhora no coeficiente de troca de calor entre a água e o MMF com um consequente aumento na eficiência térmica do tanque.

2.7 Fundamentos Termodinâmicos

A fusão de um polímero é um processo de transformação do material sólido cristalino, mediante aquecimento até sua temperatura de fusão, em um líquido viscoso. De forma que a temperatura de fusão pode ser tomada como a temperatura na qual se inicia a fusão (temperatura *Onset* de fusão) ou onde o último resíduo de cristalinidade desaparece (temperatura *Endset* de fusão). Quando sofrem um processo inverso à fusão, os materiais cristalinos realizam a cristalização, que ocorre através de processos de nucleação e crescimento de cristais (SPERLING, 2006).

Nos materiais amorfos e semicristalinos, ocorre o fenômeno de transição vítrea (T_g) que se refere ao valor médio da temperatura que permite que as cadeias poliméricas adquiram a possibilidade de mudança de conformação; no inverso desse processo ocorre a redução no movimento das cadeias moleculares, ocasionada pela diminuição da temperatura (CALLISTER, 2005; STEVENS, 1999).

A variação de energia total de um sistema pode ser determinada através da entalpia, que considera não apenas a energia interna, como também as energias associadas às relações do sistema com a vizinhança. A segunda lei da termodinâmica, relaciona a parcela desta energia que pode ser convertida em trabalho com a entropia. De posse disso, é possível determinar a energia livre de Gibbs, que especifica a totalidade de energia de um sistema disponível para a realização de trabalho. A energia livre de fusão (ΔG_f) pode ser calculada pela seguinte equação (CALLEN, 1985; SPERLING, 2006):

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f, \quad (5)$$

onde ΔH_f e ΔS_f representam a entalpia e entropia molar de fusão. No momento da fusão, a energia livre é nula, $\Delta G_f = 0$, logo:

$$T_f = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f}. \quad (6)$$

Assim, uma menor entropia e/ou uma elevada entalpia de fusão aumentam o valor da T_f . De forma que, as mudanças relativas ΔH_f e ΔS_f na transição do estado cristalino ao amorfo determinam a temperatura de fusão do polímero (CALLEN, 1985; SPERLING, 2006).

2.7.1 Entropia de Fusão

Em um sistema mantido a baixas temperaturas, a energia cinética das partículas é pequena. À medida que a temperatura aumenta, pela adição do calor ou energia térmica, as partículas do constituinte adquirem energia cinética de forma proporcional à temperatura. O fator proporcional é chamado de entropia térmica, uma grandeza termodinâmica que mede o grau de desordem do sistema em aquecimento (HUGGINS, 2010; ZEMANSKY, 1997).

$$Q = TdS_{th}, \quad (7)$$

onde Q é a quantidade de calor recebida pelo sistema à uma temperatura T e S_{th} , a entropia térmica (REIF, 2009).

Para Clausius, primeiro cientista a utilizar o conceito de entropia, é mais útil trabalhar com a variação desta grandeza física do que com seu valor absoluto, uma vez que a entropia é constante para cada estado de equilíbrio.

$$dS = \frac{Q}{T}, \quad (8)$$

onde dS é a variação da entropia, ou seja, a diferença entre dois pontos distintos (ex. estado sólido e líquido). A unidade de medida da entropia no Sistema Internacional de unidades é J/K.

2.7.2 Entalpia de Fusão

A entalpia pode ser definida como a quantidade de energia em uma determinada reação, na forma:

$$dH = TdS + VdP, \quad (9)$$

em que P é a pressão aplicada, V é o volume e TdS é a energia interna. A unidade de medida que expressa a entalpia no Sistema Internacional de unidades é J (Joule) (CALLEN, 1985; REIF, 2009).

A entalpia específica é uma medida da energia por unidade de massa da substância. Esta grandeza é uma função de estado e descreve uma relação entre duas ou mais variáveis para

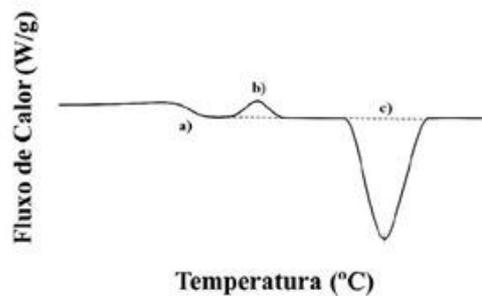
definir o estado do sistema termodinâmico, normalmente são definindo valores de referência, chamados entalpia de formação padrão (ou calor de formação), definida como a energia necessária para sintetizar o composto a partir dos seus elementos através das formas alotrópicas mais estáveis (DINCER *et al.*, 2011).

Quando um sistema sofre reação química ou uma mudança de fase, como a fusão ou solidificação, ocorre uma variação da entalpia H . Quando esta variação apresenta um valor positivo pode-se afirmar que o calor foi absorvido, ocasionando uma reação endotérmica. Entretanto, se o valor é negativo diz-se que o calor foi liberado numa reação exotérmica, com consequente diminuição da energia interna (CALLEN, 1985; HUGGINS, 2010).

$$\Delta H = H_f - H_i, \quad (10)$$

onde ΔH é a variação da entalpia de fusão, H_f a entalpia do estado final e H_i a entalpia do estado inicial de uma substância. Esta variação pode ser facilmente mensurada através da integração da área do pico correspondente ao processo de fusão na análise da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), como exemplificado na Figura 14.

Figura 14. Esquema de curva DSC para um polímero semicristalino arbitrário.



a) Transição vítrea; b) exoterma de cristalização; c) endoterma de fusão.

Fonte: Adaptado (SPERLING, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de polímeros utilizadas neste trabalho foram: PCL (Sigma-Aldrich, com massa molar média (M_n) de 10 e 45 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, em flocos e em pellets, respectivamente), estes polímeros serão citados ao longo deste trabalho como PCL10 e PCL45, respectivamente; PEO (massa molar viscosimétrica média M_v de 600 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich), na forma de pó; P(3-HB) (PHB Industrial Ltda., lote 122/2007, M_n de 543 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) na forma de pó; e o copolímero P(3-HB-co-3-HV) em pó (PHB Industrial Ltda., lote 114/2007, M_n de 425 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ e percentual de 3-HV em 4,00 %).

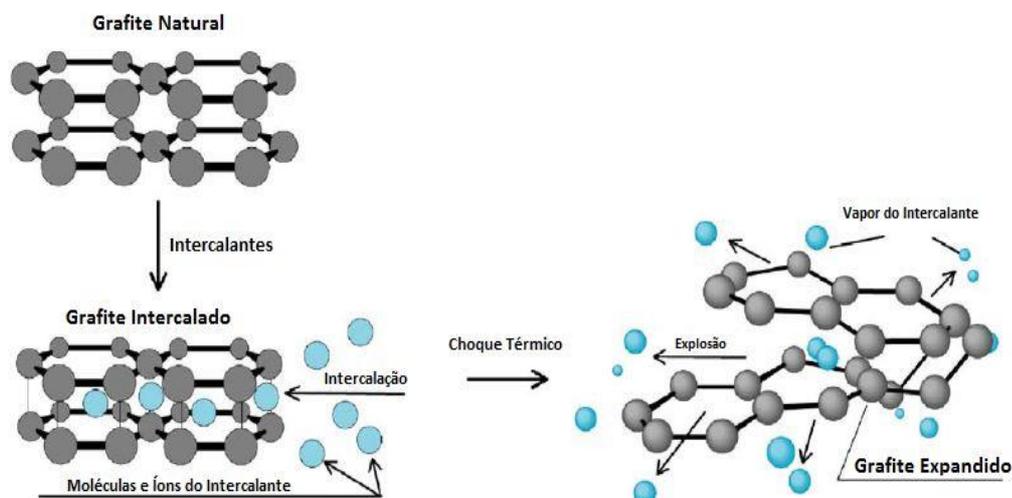
Também foi utilizado amostras de grafite natural em flocos (100 mesh, Sigma-Aldrich) como material de suporte aos polímeros utilizados como MMFs.

3.1 Grafite Expandido (GE)

O grafite intercalado foi preparado por meio do grafite natural em flocos, utilizando agentes intercalantes para aumentar seus espaços interlamelares. Grafite natural foi adicionado a uma mistura recém-preparada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), na proporção de 4:1, respectivamente. Esta mistura se manteve sob agitação por 16h, a temperatura ambiente. Após esse tempo, o grafite recebeu sucessivas lavagens com água destilada, até que o meio estivesse neutro. Em seguida, a amostra secou ao ar livre por 48 h, em placa de Petri e, posteriormente, foi levada à estufa de secagem por 24 h, a 80°C .

A expansão do grafite ocorre devido ao processo de expulsão, por meio de pequenas explosões, dos agentes intercalantes (neste trabalho, fornecidos pelos ácidos H_2SO_4 e HNO_3), como esquematizado Figura 15. Para isso, o grafite intercalado foi levado ao aparelho de micro-ondas (800 W, Consul) por 60 s ou até não ocorrer mais explosões (WISSLER, 2006; LI *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2014; YUAN *et al.*, 2014).

Figura 15. Esquema da produção do grafite expandido.



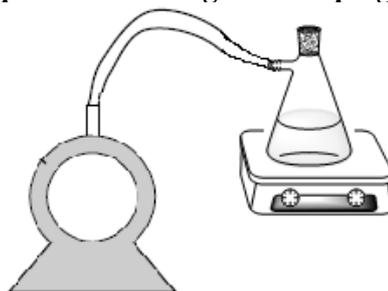
Fonte: Adaptado (WISSLER, 2006).

3.2 Material de Mudança de Fase de Forma Fixada

Para a confecção dos MMFs de forma fixada foram utilizados 5 g de PCL, PHB e PHBV com a concentração do grafite expandido variando em 0,5 g, 0,75 g, 0,85 g e 1 g, ou seja, 9%, 13%, 15% e 17%, respectivamente, da massa total do compósito. Visando melhorar a entalpia apresentada pelos polímeros anteriormente citados, foram preparadas blends com o PEO. Uma vez que este polímero é bastante citado na literatura como um bom material armazenador de calor latente. Sendo assim, este polímero formou blenda com todos os polímeros já mencionados e sua concentração foi fixada em 10% da massa polimérica. Todas as amostras foram produzidas em triplicata (QI *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2015; XIONG *et al.*, 2015).

As amostras de polímeros (PCL, PEO, P(3-HB) e P(3-HB-co-3-HV)) utilizadas para a confecção dos MMFs foram seladas em um Kitassato de 250 mL junto ao GE, nas devidas proporções. Foi conectado a uma bomba de vácuo, conforme esquema da Figura 16, ao qual foi mantido por 30 min, para garantir a retirada do ar presente nos poros do grafite; posteriormente, o Kitassato foi aquecido, em banho-maria ou banho de óleo, e, após a fusão, seu conteúdo foi misturado sob agitação magnética. As misturas se mantiveram sob agitação à 80 e 160° C, para os materiais baseados em PCL e PHB, respectivamente, a fim de garantir a fusão de cada um desses polímero. Após esse procedimento, estas misturas foram resfriadas à temperatura ambiente (ZHANG *et al.*, 2005).

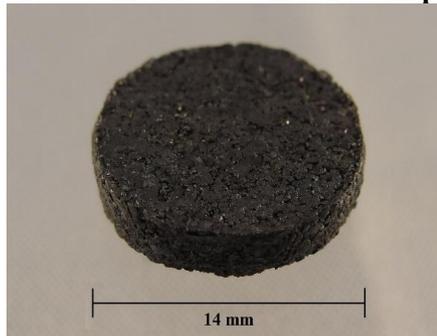
Figura 16. Esquema de montagem da impregnação a vácuo.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Em seguida, cerca de 350 mg de cada amostra foi prensada e moldada em pastilhadores manuais com 14 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, como pode ser observado na Figura 17. Com o objetivo de confirmar a estabilidade da forma dos MMFs de forma fixada quando aquecidas, também foram produzidas pastilhas dos polímeros como material para controle.

Figura 17. Geometria das amostras em pastilha.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Para acelerar o envelhecimento dos MMFs e simulando uma condição atípica, as pastilhas foram mantidas sob aquecimento constante por um período de aproximadamente 1.700 h. Para garantir que as pastilhas permanecessem constantemente fundidas as amostras em triplicatas foram aquecidas em:

- PCL10, PCL10/PEO, PCL45 e PCL45/PEO foram aquecidas a $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- PHB, PBH/PEO, PHBV e PHBV/PEO foram aquecidas a $160^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Esse aquecimento foi realizado numa estufa Beta da odontécnica, com potência de 230W.

3.3 Caracterização dos MMFs de forma fixada

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O acompanhamento da morfologia dos MMFs foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco, utilizando um equipamento da JEOL, modelo JSM 5900. Este método permitiu analisar a estrutura das superfícies das amostras, produzindo imagens de alta resolução com uma aparência tridimensional. De forma que é possível uma análise detalhada da impregnação do polímero aos poros do grafite expandido.

3.3.2 Difração de Raios-X

Todas as amostras de MMFs foram submetidas a ensaios de difração de raios X, realizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Para tal, foi utilizado um difratômetro de raios-x Bruker, modelo D8 Advance Davinci, com ângulo de varredura (2θ) variando de 5 a 60° , radiação com tubo de CuK (alfa), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Neste método, é possível determinar as fases cristalinas presentes nas amostras, pois, na maior parte dos sólidos, os átomos estão ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X.

3.3.3 Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificar possíveis interações químicas entre os MMFs e o GE será utilizado o equipamento FT-IR modelo 4600 da Jasco. As análises foram realizadas no laboratório de física do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), através da técnica de *ATR (Attenuated total reflection)* com 4 cm^{-1} de resolução e 32 scans, intervalo de frequência de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

3.3.4 Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas através de ensaios termogravimétricos (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential*

Scanning Calorimetry). Ambos os ensaios (DSC e TGA) foram realizados no laboratório de física do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN), no equipamento TGA/DSC2 da Mettler Toledo com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, intervalo de temperatura variando de 25 a 600°C, em atmosfera controlada de nitrogênio e oxigênio e com fluxo de 50mL/min.

Esta análise permitiu calcular o grau de cristalinidade dos nanocompósitos através da seguinte equação:

$$\Delta X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times (W)} 100, \quad (11)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino e W é o percentual do polímero na amostra. O valor de ΔH_f^0 utilizado para os PCL foi de 136 J/g e para o PHB e o PHBV foi 146 J/g (PONJAVIC *et al.*, 2016; TAN *et al.*, 2016).

A TGA é uma análise destrutiva que monitora a variação de massa da amostra em função da variação controlada de temperatura ou do tempo, em atmosfera controladas. A análise de DSC verifica o fluxo de calor entre a amostra e a referência, quando submetidas a eventos térmicos. Através desta análise, foi obtida a entalpia de fusão das amostras a partir da integral da área dos picos endotérmicos relacionados à fusão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estabilidade mecânica dos MMFs de forma fixada

Com o objetivo de encontrar uma concentração de grafite suficiente para que não houvesse deformações na geometria da pastilha, foi realizado um aquecimento de todas as amostras, numa temperatura tal que mantivesse os MMFs fundidos por um período de 24 h.

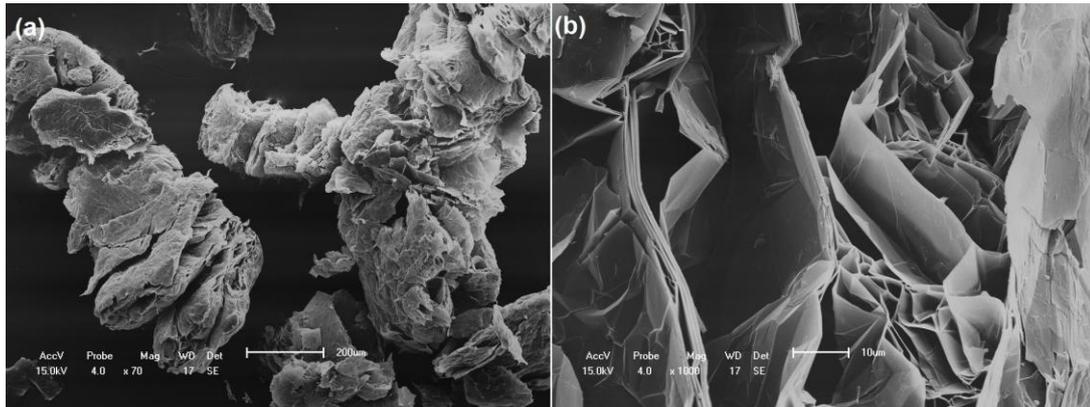
Da mesma forma como verificado no MMF estudado por ZHANG *et al.*, 2016, as menores concentrações de grafite apresentaram um ligeiro escoamento do material, percebido pela forte interação das pastilhas com a superfície de contato da placa ao qual foram aquecidas, apresentando-se assim coladas. Uma vez que, em consequência da diminuição da concentração de grafite, uma maior quantidade de MMF permanece presente na amostra, dificultando assim a absorção do mesmo na estrutura porosa do GE. No entanto, o aumento na concentração do grafite, embora coopere para fixar o polímero na geometria escolhida, acrescenta material no MMF de forma fixada que troca calor latente de fusão, neste caso, o GE. Dessa forma, faz-se necessário um estudo para determinar, de forma correta, a concentração do material suporte.

Ponderando as considerações acima, a concentração mínima ideal para a devida caracterização dos MMFs produzidos foi determinada em 15% de GE. No qual, o GE atua unicamente como material de suporte. Ainda assim, devido a boa condutividade térmica apresentada pelo grafite, sua presença pode melhorar a transmissão do calor no MMF.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 19 mostra a morfologia da superfície do GE, apresentando estrutura sanfonada (Figura 19a) e uma ampla rede de microporos (Figura 19b), indicando, em conformidade com o GE obtido por Tang *et al.*, 2015, uma grande área superficial que possibilita uma excelente capacidade de absorção. Permitindo, desse modo, que o MMF penetre nesses poros através de forças de capilaridade, evitando o escoamento do polímero quando submetido ao processo de fusão.

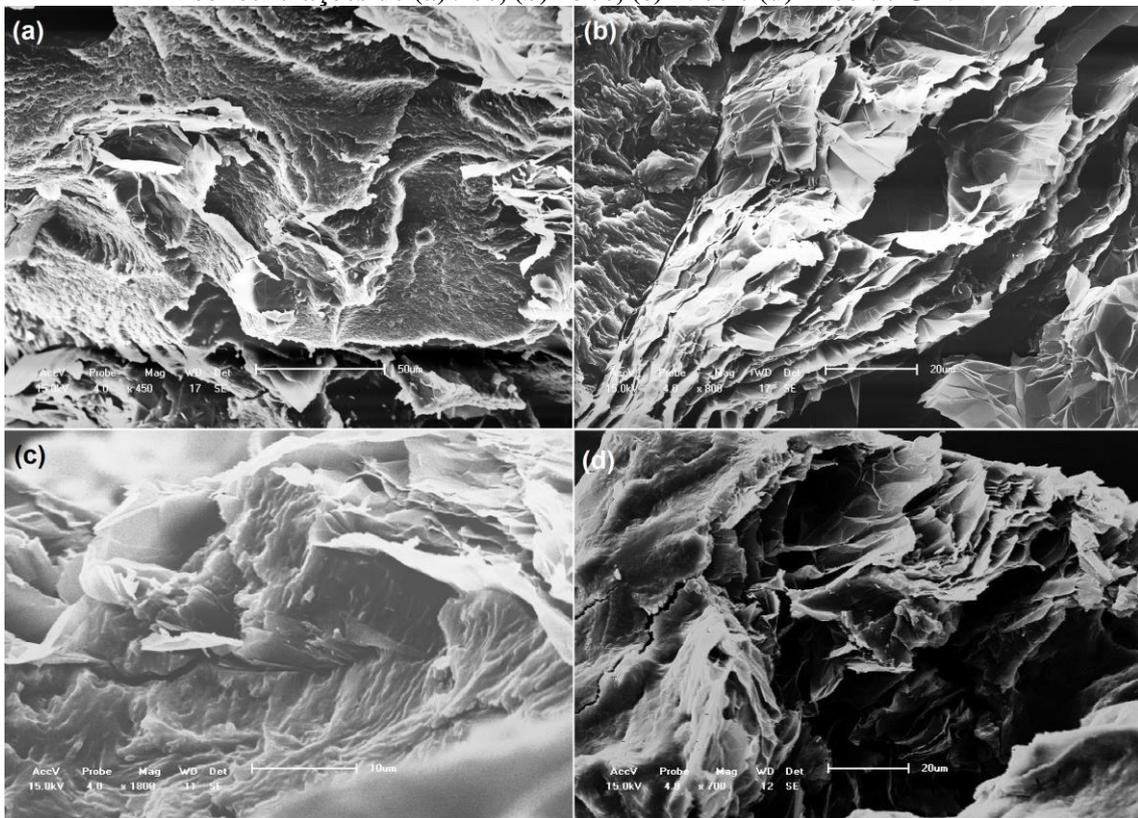
Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura do grafite expandido.



Fonte: A AUTORA, 2017.

A Figura 19 corresponde ao composto de PCL/GE (com concentração de 15% de GE). Nesta imagem, é possível observar a conservação dos poros do GE e a distribuição uniforme do MMF no material poroso após a impregnação. Quando comparadas as Figuras 18 e 19, é constatado que os poros foram totalmente recobertos pelo MMF, não apresentando, assim, diferenças consideráveis na dispersão do MMF sobre os poros em relação às concentrações utilizadas neste trabalho.

Figura 19. Micrografia eletrônica de varredura para os compostos de PCL/GE com concentrações de (a) 9%, (b) 13%, (c) 15% e (d) 17% de GE.

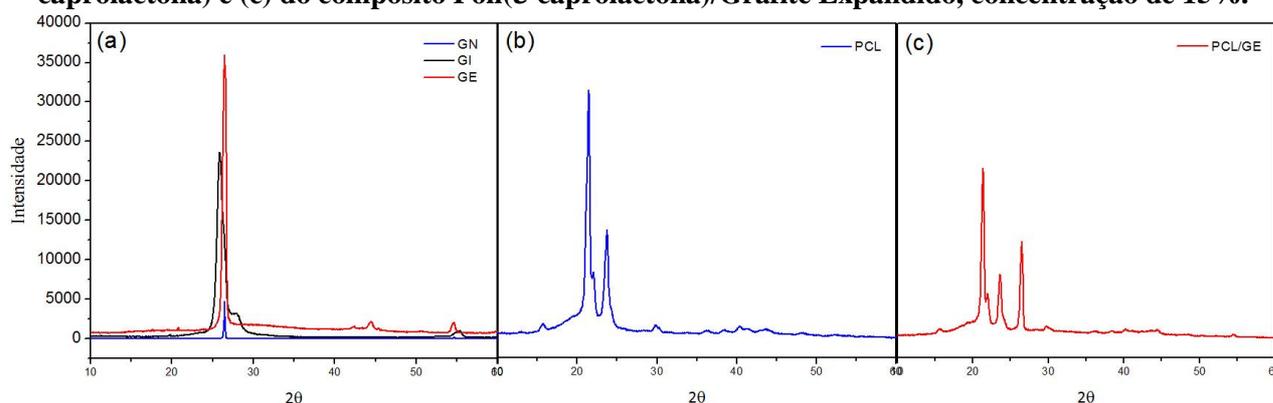


Fonte: A AUTORA, 2017.

4.3 Difração de Raios X

Para analisar a cristalinidade da morfologia dos MMFs, os compósitos foram caracterizados por meio da difração de raios X. Os difratogramas para o GE, PCL e PCL/GE podem ser visualizados na Figura 20. Nela, é possível observar que o GE tem um pico de forte difração em $2\theta = 26,46^\circ$ atribuído, segundo a literatura, ao plano cristalino (002) e o PCL apresenta picos definidos em $2\theta = 21,41^\circ$, $21,97^\circ$ e $23,66^\circ$ que correspondem aos seguintes planos cristalográficos (110), (111) e (200), respectivamente. O compósito PCL/GE, por sua vez, apresenta os quatro picos de difração característicos das substâncias que compõe este MMF de forma fixada, em $2\theta = 21,29^\circ$, $21,97^\circ$, $23,55^\circ$ e $26,49^\circ$. Indicando, como esperado, a ocorrência de uma combinação física entre o GE e o PCL, uma vez que não foram identificados novos picos de difração.

Figura 20. Difratogramas (a) do Grafite Natural, Intercalado e Expandido, (b) do Poli(ϵ -caprolactona) e (c) do compósito Poli(ϵ -caprolactona)/Grafite Expandido, concentração de 15%.



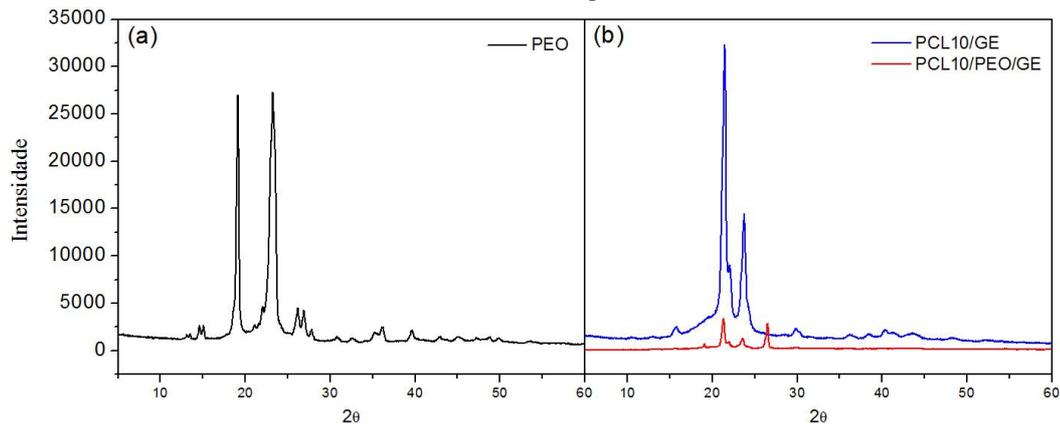
Fonte: A AUTORA, 2017.

Na Figura 20c, permanece evidente os picos característicos do compósito PCL/GE. Ao contrário do que ocorre com o MMF proposto por Xiong *et al.*, 2015, a intensidade dos picos diminui gradualmente com o aumento da concentração de GE. Isto pode ser devido ao alargamento entre as camadas do grafite no momento da intercalação com o PCL. Observa-se ainda, uma diminuição na intensidade dos picos dos componentes do MMF no compósito, quando comparados com a matriz de PCL.

Nos padrões de difração dos compósitos produzidos a partir do PCL/PEO/GE, é possível identificar os picos característicos dos polímeros que compõe cada MMF. A Figura 21a, mostra o difratograma característico do PEO, com dois picos fortemente definidos em $2\theta = 19,13^\circ$ e $23,27^\circ$, correspondendo à (120) e (032), respectivamente. Enquanto na Figura 21b,

o compósito PCL/PEO/GE, por sua vez, apresenta cinco picos, em $2\theta = 19,03^\circ$, $21,29^\circ$, $21,83^\circ$, $23,55^\circ$ e $26,49^\circ$ todos relacionados aos seus respectivos constituintes, indicando, mais uma vez, o não surgimento de novas simetrias cristalinas.

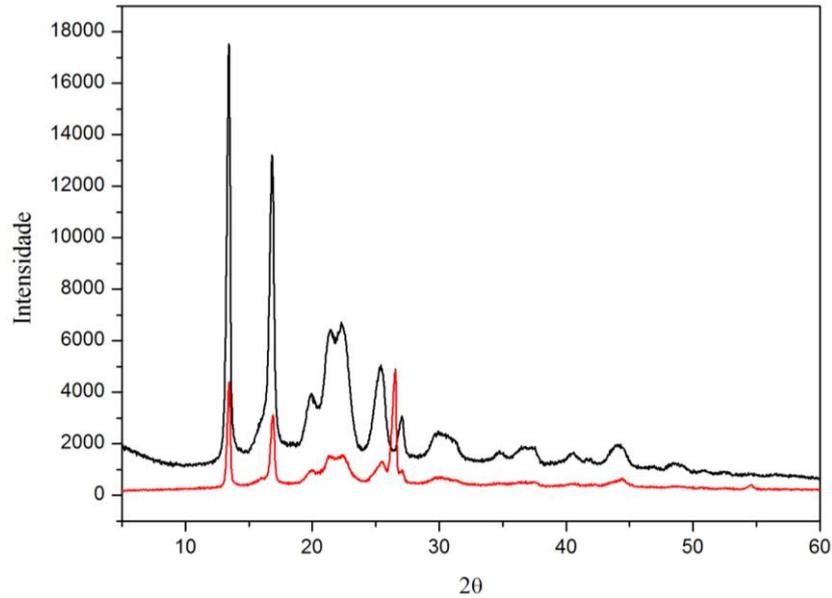
Figura 21. Difratogramas (a) do Poli(óxido de etileno) e (b) do Poli(ϵ -caprolactona) e do compósito Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(óxido de etileno)/Grafite Expandido com 15% de concentração.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Os difratogramas apresentados na Figura 23 mostram os picos para o PHB definidos em $2\theta = 13,47^\circ$, $16,79^\circ$, $19,97^\circ$, $21,41^\circ$, $22,31^\circ$, $25,37^\circ$ e $27,02^\circ$, correspondendo, segundo à literatura, aos seguintes planos cristalinos (020), (110), (021), (101), (111), (121) e (040), respectivamente. Esses padrões de difração do PHB apresentam os mesmos picos dos estudos de Oliveira, 2006 e Santos, 2007. O compósito PHB/GE com 15% de GE mantém o padrão de difração, acrescentando o pico em $26,57^\circ$ referente ao GE, mostrando que, do mesmo modo que ocorreu com o PCL, não surgiram novas simetrias cristalinas.

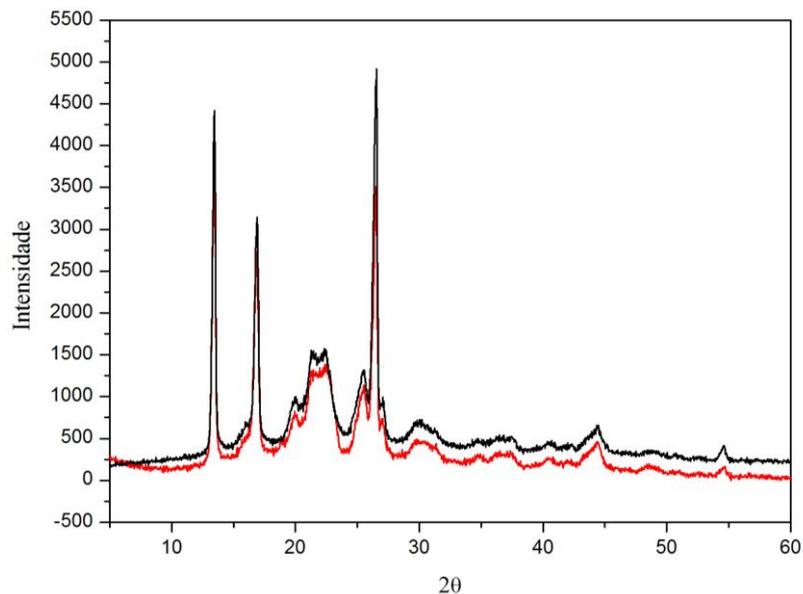
Figura 22. Difratograma do Poli(3-hidroxi-butirato) (preto) e do compósito Poli(3-hidroxi-butirato)/Grafite Expandido (vermelho), com concentração em 15%.



Fonte: A AUTORA, 2017.

A Figura 23 apresenta os picos cristalinos para o compósito PHB/PEO/GE, onde é possível observar um padrão cristalino semelhante ao PHB, bem como ao PHB/GE. Assim como ocorreu na blenda de PHB/PEG proposta por Zhijiang *et al.*, 2011, o principal efeito evidenciado após a inserção do PEO foi uma breve redução da intensidade dos picos cristalinos do PHB. Dessa forma, o PEO, na proporção utilizada, não altera a cristalinidade do PHB.

Figura 23. Difratograma dos compósitos de Poli(3-hidroxi-butirato)/Grafite Expandido (preto) e do compósito Poli(3-hidroxi-butirato)/Poli(óxido de etileno)/Grafite Expandido (vermelho), ambos com concentração em 15%.

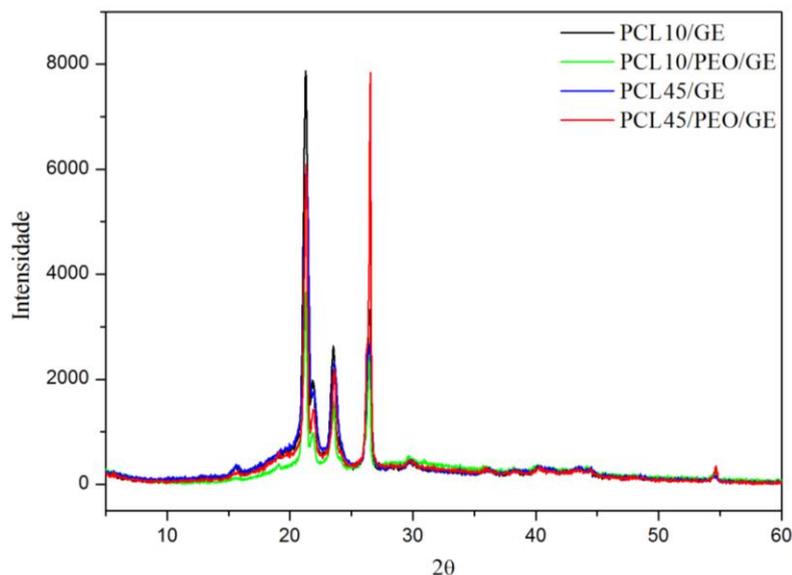


Fonte: A AUTORA, 2017.

Os padrões de difração apresentados para o compósito PCL/GE, com o PCL de massa molar de $45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, seguem, assim como nas análises anteriores, a mesma tendência com seus picos em $2\theta = 21,29^\circ$, $23,51^\circ$ e $26,59^\circ$. O mesmo ocorre com os difratogramas dos compostos de PHBV/GE. O compósito PHBV/PEO/GE, assim como ocorreu para o PHB/PEO/GE, apresenta um padrão de difração semelhante ao PHBV sem a presença do PEO. Na blenda de PHBV/PEO dos estudos de Xu *et al.*, 2016, é possível observar o mesmo comportamento. Os dados completos podem ser visualizados nos anexos A e C deste trabalho.

Após o processo de envelhecimento térmico por um período de 1700 h e a 80° C , os materiais mantiveram os mesmos padrões de difração. Na Figura 24 é possível observar os picos relacionados aos compostos de PCL/GE em $2\theta = 21,30^\circ$, $21,86^\circ$, $23,59^\circ$ e $26,49^\circ$. Para os compostos baseados nas blends de PCL/PEO com o grafite, os difratogramas apresentam, além dos já citados, um novo pico marcado em $2\theta = 19,14$, referente ao PEO presente na blenda. Através dessa análise, pode-se concluir que o processo de envelhecimento não altera o padrão de difração das amostras produzidas com o PCL, tanto para o polímero de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, como para o de $45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Figura 24. Difratograma das amostras baseadas em Poli(ϵ -caprolactona) após o processo de envelhecimento térmico a 80° C , durante 1700 h.

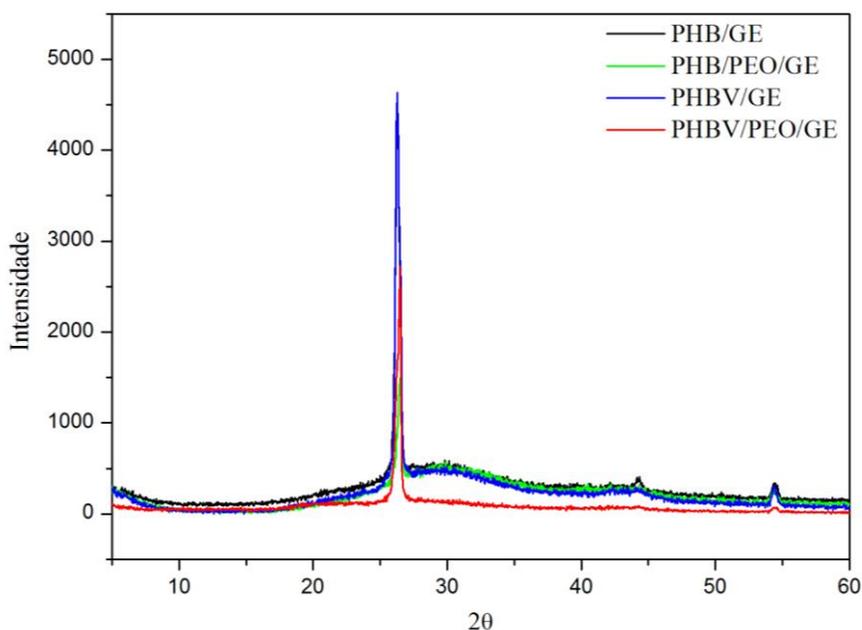


Fonte: A AUTORA, 2017.

Ao contrário do ocorrido para os MMFs de forma fixada baseados em PCL, os materiais produzidos a partir do PHB e PHBV têm seu padrão de difração alterado pelo processo de envelhecimento térmico. Este fato pode ser evidenciado na Figura 25, onde é possível observar

um único pico de difração em $2\theta = 26,26^\circ$ referente ao GE. Indicando uma possível degradação dos polímeros utilizados.

Figura 25. Difratograma das amostras baseadas em Poli(3-hidroxibutirato) após o envelhecimento térmico a 160°C , durante 1700 h..

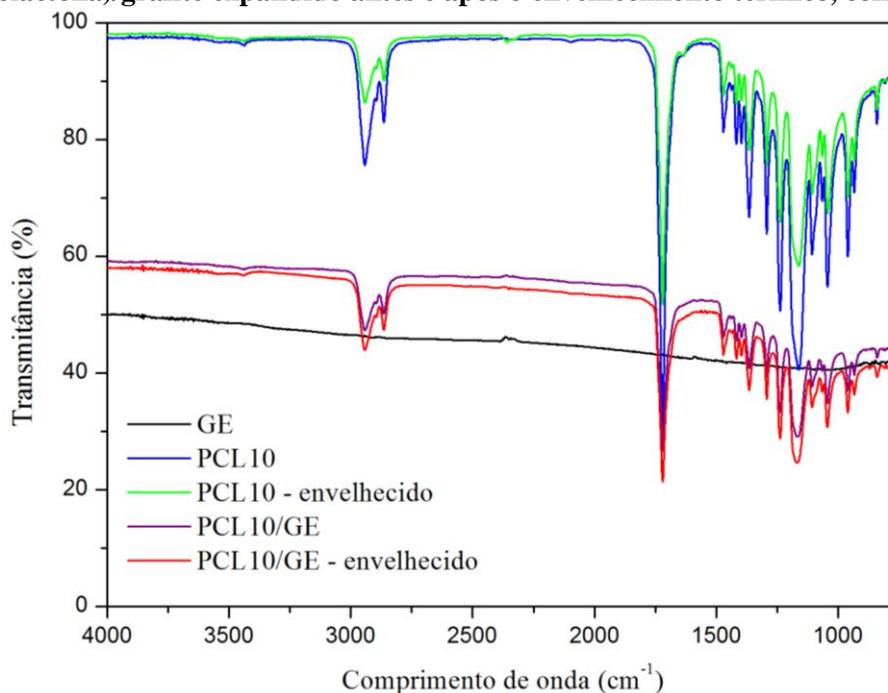


Fonte: A AUTORA, 2017.

4.4 Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 26 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de GE e PCL controle e dos compósitos de PCL/GE, com 15% de GE, antes e após o processo de envelhecimento por 1700 h de aquecimento constante. Nesta imagem pode-se observar as bandas de absorção típicas do PCL como a deformação angular do grupo CH_2 em 1468 cm^{-1} , estiramento carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em torno de 1717 cm^{-1} , estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}$ em 1288 cm^{-1} , estiramento simétrico e assimétrico ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) em 1170 e 1234 cm^{-1} e estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 em 2854 e 2937 cm^{-1} , respectivamente. Estando estas bandas de acordo com os espectros obtidos por Ponjavic *et al.*, 2017 e Gonçalves, 2015. Os espectros dos compósitos de PCL/GE apresentaram o mesmo comportamento do PCL controle, entretanto, com uma menor intensidade na transmitância de forma que esta foi a única influência significativa do GE no MMF. O processo de envelhecimento térmico, sofrido pelo mesmo compósito, também não apresentou alteração nas bandas de absorção, evidenciando a estabilidade do material frente ao aquecimento.

Figura 26 Espectros FT-IR do grafite expandido, poli(ϵ -caprolactona) e dos compósitos de poli(ϵ -caprolactona)/grafite expandido antes e após o envelhecimento térmico, com 15% de GE.

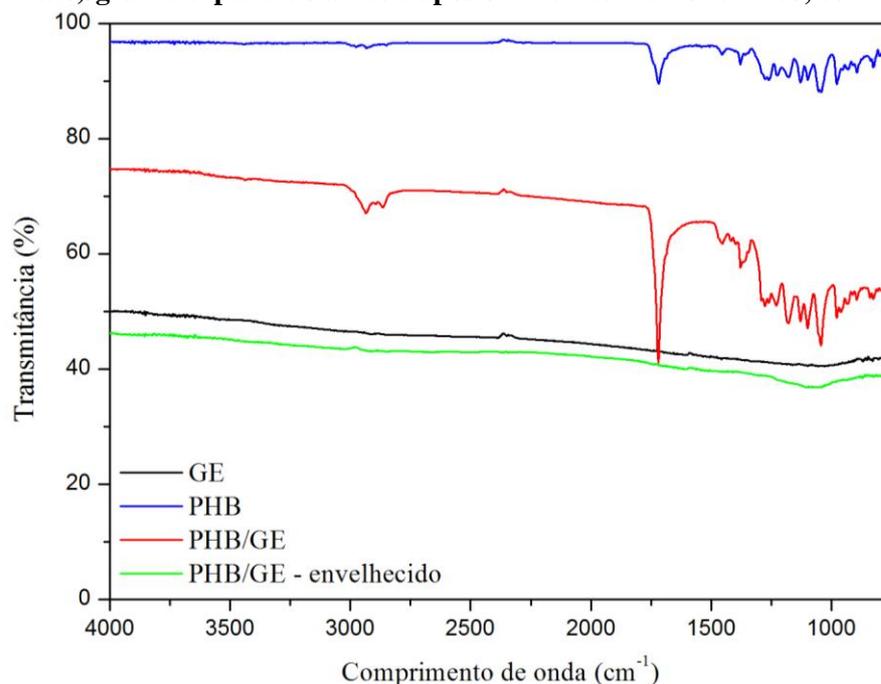


Fonte: A AUTORA, 2017.

Os espectros mostrados na Figura 26 são referentes aos compósitos de PCL com massa molar de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, uma vez que os compósitos relativos ao PCL de massa molar $45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, bem como suas respectivas blendas, apresentaram o mesmo comportamento. Dessa forma, todos esses espectros podem ser visualizados no Anexo C.

A Figura 27 apresenta os espectros do PHB e dos compósitos de PHB/GE antes e após o envelhecimento térmico, ambos com 15% de GE. Estes espectros demonstram que o PHB apresenta bandas características como o estiramento carbonila em 1715 cm^{-1} , estiramento da ligação C–C em 981 cm^{-1} e estiramento C–O em 1281 cm^{-1} . Apresenta ainda banda de deformação angular simétrica do grupo CH_3 em 1381 cm^{-1} e a banda típica de conformação helicoidal em 1228 cm^{-1} . Quando comparados aos espectros dos compósitos, da mesma forma que ocorreu para o PCL, as alterações observadas se remetem às intensidades da transmitância, de forma que a presença do GE nas amostras não modificou as bandas de absorção do MMF. Entretanto, os compósitos de PHB que sofreram o envelhecimento não apresentam o padrão de absorção referente a este polímero, indicando a degradação da amostra durante este processo.

Figura 27 Espectros FT-IR de poli(3-hidroxiбутирато) e dos compósitos de poli(3-hidroxiбутирато)/grafite expandido antes e após o envelhecimento térmico, com 15% de GE.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Da mesma forma como ocorreu para os compósitos de PCL, os espectros mostrados na figura acima referem-se aos compósitos de PHB, entretanto os compósitos referentes ao PHBV, e suas respectivas blendas, apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, não apresentam o padrão do PHBV, indicando a degradação da amostra durante este processo. Podendo, dessa forma, serem visualizados no Anexo C.

4.5 Ensaio Termogravimétrico

A estabilidade térmica das amostras foi estudada através da análise de TGA e os valores médios, das amostras em triplicatas, referentes à temperatura de início da degradação (*onset*), antes e depois de submetidas aos ciclos de aquecimento para envelhecimento térmico, podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 Temperatura (°C) *onset* de degradação térmica das amostras com 15% de grafite expandido antes e após o envelhecimento térmico, sob atmosfera de oxigênio.

MMF de forma fixada	0 h	1700 h
PCL10/GE	267,22 ± 16,78	274,04 ± 3,19
PCL10/PEO (90/10)/GE	264,03 ± 8,16	273,93 ± 7,73
PCL45/GE	284,31 ± 18,86	293,32 ± 10,75
PCL45/PEO (90/10)/GE	243,41 ± 9,95	269,30 ± 10,09
PHB/GE	277,36 ± 4,18	366,59

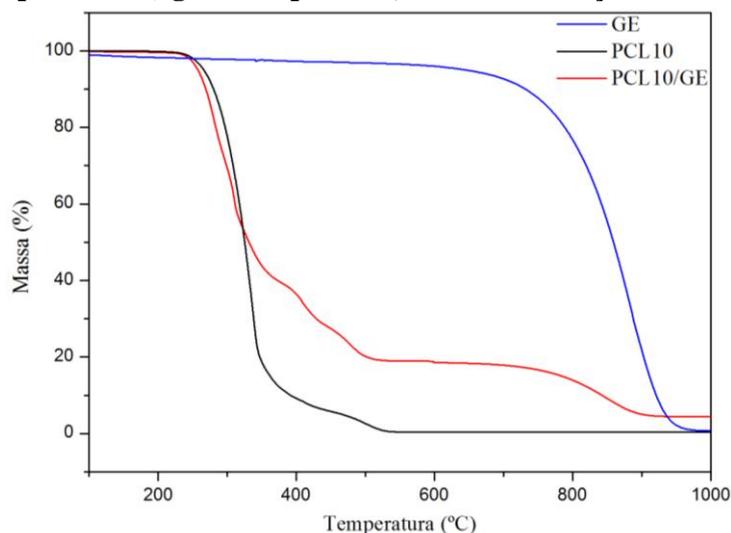
PHB/PEO (90/10)/GE	276,54 ± 2,21	386,85
PHBV/GE	274,24 ± 9,05	422,23
PHBV/PEO (90/10)/GE	278,90 ± 3,24	464,25

Fonte: A AUTORA, 2017.

As temperaturas de *onset* e *endset* da degradação térmica, bem como a temperatura de máxima degradação (ponto de inflexão), de acordo com os desvios apresentados na Tabela 1, estatisticamente são iguais. Entretanto, é perceptível a diminuição, quando comparado ao polímero de controle. Além disso, após o envelhecimento térmico, as médias na temperatura de degradação, para os MMFs de forma fixada baseados em PCL, apresentaram um leve aumento, porém mantendo-se na mesma faixa de temperatura, indicando que estes materiais mantêm boa estabilidade térmica mesmo após uma situação extrema. Entretanto, é possível visualizar uma alteração na temperatura de degradação da amostra de PCL45/GE após o respectivo tratamento térmico. Os MMFs de forma fixada produzidos a partir do PHB e PHBV, bem como suas respectivas blendas, não apresentaram degradação na faixa de temperatura característica dos polímeros. Nesses compósitos, é possível inferir a ocorrência da queima do MMF durante o processo de envelhecimento.

A Figura 28 mostra o termograma referente ao PCL com massa molar de 10 kg.mol^{-1} , ao GE e ao compósito PCL/GE, com 15% de concentração. A temperatura média do *onset* da degradação para o PCL foi de $287,26^\circ \text{C}$, enquanto que o GE iniciou a degradação em $814,94^\circ \text{C}$. Neste termograma é possível observar que o MMF de forma fixada apresentou duas etapas de degradação, onde a primeira é referente à degradação do PCL no material, com a média do *onset* em $267,22^\circ \text{C}$ e a outra etapa é devida a degradação do GE, com seu *onset* em $781,25^\circ \text{C}$. A partir desses dados, percebe-se que a presença do GE alterou a estabilidade térmica do PCL no compósito, promovendo uma degradação em temperaturas mais baixas, quando comparado aos materiais de controle. Essa diminuição na temperatura pode estar relacionada a boa condutividade térmica apresentada pelo GE, que, quando inserido em matrizes poliméricas, pode alterar algumas propriedades do material, entre elas, melhorar a condução do calor. Entretanto, as amostras de MMF de forma fixada ainda mantêm boa estabilidade, degradando-se acima dos 250°C , com o percentual de massa permanecendo constante até alcançar a respectiva temperatura de degradação (ROUF; KOKINI, 2016).

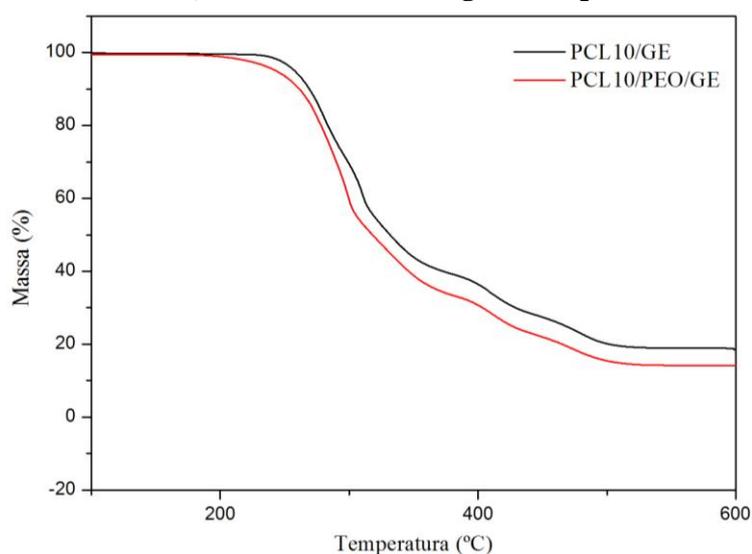
Figura 28 Termograma do grafite expandido, do poli(ϵ -caprolactona) e do nanocompósito poli(ϵ -caprolactona)/grafite expandido, com concentração de 15% de GE.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Na Figura 29 é possível comparar os termogramas da blenda PCL/PEO com o compósito de PCL, ambos com 15% de GE, para o PCL de massa molar de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. O PEO tem o início da degradação marcado em $240,28^\circ \text{C}$ e o PCL em $287,26^\circ \text{C}$, enquanto que o valor médio para a degradação do compósito PCL/PEO/GE (presente na Tabela 1) é de $264,03^\circ \text{C}$. Observa-se ainda que os termogramas apresentaram o mesmo comportamento na primeira etapa de degradação. Os dados da degradação relacionados aos polímeros controle, aqui apresentado, corroboram com os valores obtidos no trabalho de Ponjavic *et al.*, 2016, onde a blenda mostrou uma menor média na estabilidade, quando comparada com o composto de PCL/GE.

Figura 29 Termograma para os MMFs de poli(ϵ -caprolactona) e poli(ϵ -caprolactona)/poli(óxido de etileno), ambos com 15% de grafite expandido.

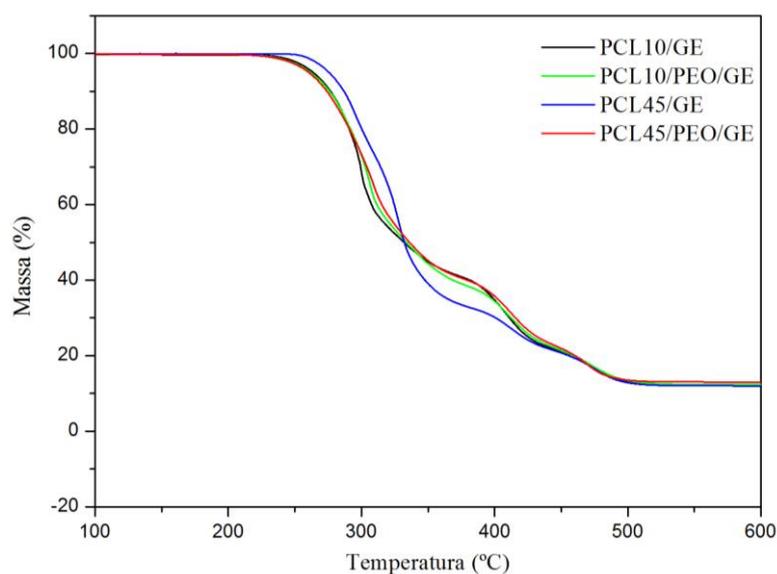


Fonte: A AUTORA, 2017.

Os termogramas referentes ao MMF de forma fixada produzido a partir do PCL com massa molar de $45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ não foram expostos nesse tópico, pois seguem a mesma tendência do PCL de $M_n 10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entretanto, as tabelas de dados e as curvas de degradação deste e dos demais materiais, para todas as concentrações estudadas, podem ser visualizadas nos anexos A e C desta dissertação.

A Figura 30 apresenta os termogramas para as amostras de PCL10/GE, PCL10/PEO/GE, PCL45/GE e PCL45/PEO/GE, após o envelhecimento térmico por um período de aproximadamente 1700 h. Estas curvas de degradação corroboram com os valores apresentados na Tabela 1, onde é possível observar um aumento na temperatura de decomposição dessas amostras. Entretanto, tais valores mantêm-se iguais quando os desvios são considerados, com exceção apenas do compósito PCL45/PEO/GE, que apresentou uma maior diferença entre esses valores, tendo uma possível maior interação com o grafite.

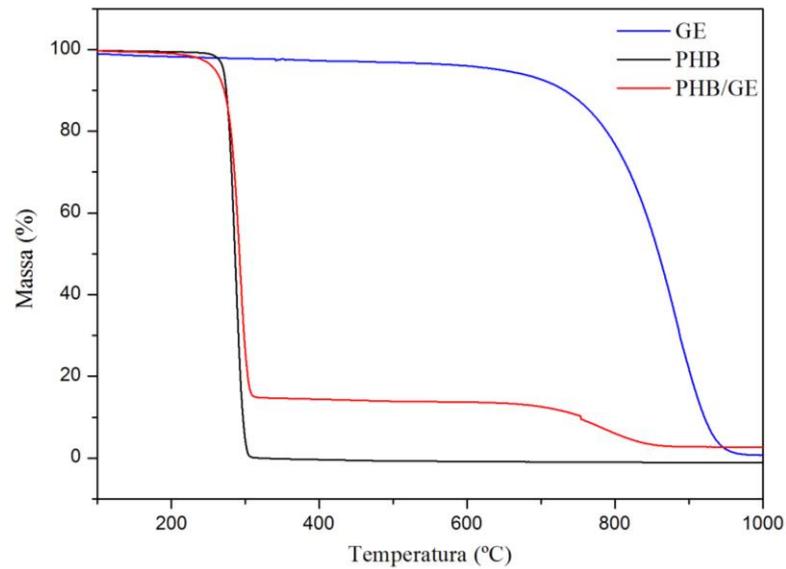
Figura 30 Termogramas dos MMFs de poli(ϵ -caprolactona) e poli(ϵ -caprolactona)/poli(óxido de etileno), para PCL com M_n de 10 e 45 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, ambos com 15% de grafite expandido, após o envelhecimento térmico.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Os termogramas para o PHB, o GE e o compósito de PHB/GE são mostrados na Figura 31. O *onset* de degradação para o PHB foi obtido em $276,07^\circ \text{C}$, para o MMF de forma fixada, a média foi de $277,22^\circ \text{C}$. Apresentando, de forma semelhante aos compósitos de PCL, duas etapas de degradação térmica, referentes à decomposição polimérica e à do GE. Ademais, as amostras mostraram uma boa estabilidade térmica, mantendo o início da degradação acima dos 250°C .

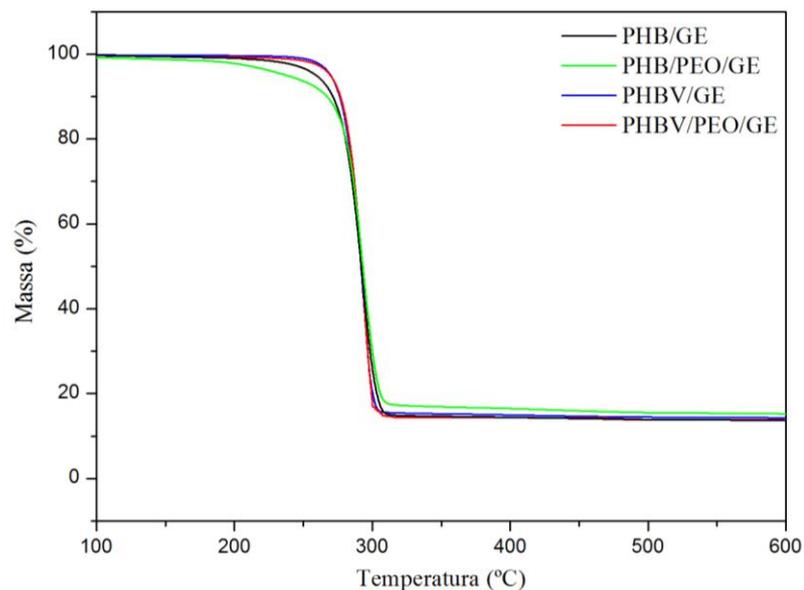
Figura 31 Termograma do grafite expandido, poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito de poli(3-hidroxi-butirato)/grafite expandido, com concentração de 15%.



Fonte: A AUTORA, 2017.

A Figura 32 mostra os termogramas referentes aos compósitos de PHB/GE, PHB/PEO/GE, PHBV/GE e PHBV/PEO/GE. A degradação do PHB/PEO/GE apresentou sua temperatura de *onset* em 276,54°C, não demonstrando influência significativa pela presença do PEO na termodegradação desse MMF de forma fixada, quando comparado ao PHB/GE. Esta mesma afirmação pode ser estendida ao compósito PHBV/PEO/GE, onde seu *onset* de degradação foi definido em 278,90°C.

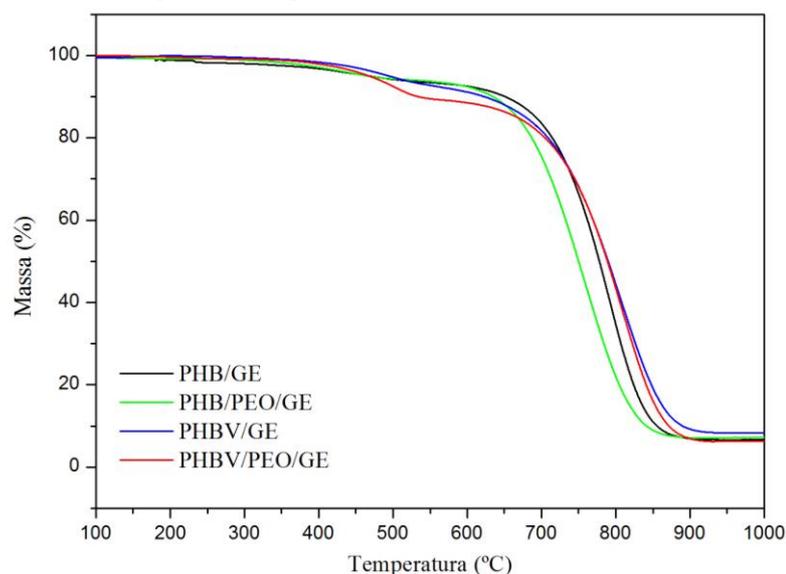
Figura 32 Termograma dos MMFs de poli(3-hidroxi-butirato), poli(3-hidroxi-butirato)/poli(óxido de etileno), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) e poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/poli(óxido de etileno), ambos com 15% grafite expandido.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Na Figura 33 são apresentados os termogramas referentes as amostras de PHB/GE, PHB/PEO/GE, PHBV/GE e PHBV/PEO/GE, após o envelhecimento térmico durante o mesmo período de aquecimento dos compósitos de PCL. Nesta imagem pode-se observar que não ocorreu degradação na faixa de temperatura de decomposição dos materiais poliméricos, tampouco dos compósitos antes do envelhecimento, indicando a queima do MMF durante o processo de envelhecimento. Os termogramas apresentaram duas etapas de degradação, onde a primeira pode ser referente ao resíduo da queima do PHB presente na amostra e a segunda refere-se à decomposição do grafite.

Figura 33 Termogramas dos MMFs de poli(3-hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato)/poli(óxido de etileno), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)/poli(óxido de etileno), todos com 15% de grafite expandido, após o envelhecimento térmico.



Fonte: A AUTORA, 2017.

4.6 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial

Os MMFs para controle foram submetidos a análise DSC, sob atmosfera de oxigênio, sem a presença do GE, e seu valores referentes a média da triplicata das temperaturas de fusão podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2 Propriedades térmicas dos MMFs utilizados para controle, sob atmosfera de oxigênio.

MMF	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Temperatura de degradação (°C)	Cristalinidade (%)
PCL10	57,01 ± 0,26	69,21 ± 1,30	287,26 ± 6,03	50,85 ± 0,96
PCL45	56,79 ± 0,57	63,26 ± 10,09	318,63 ± 11,26	46,48 ± 7,41
PHB	163,64 ± 1,98	71,32 ± 14,79	276,68 ± 0,61	48,85 ± 10,13
PHBV	161,62 ± 0,23	60,03 ± 4,2	283,04 ± 0,01	41,12 ± 2,88

Fonte: A AUTORA, 2017.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos das propriedades térmicas dos MMFs de forma fixada utilizados neste trabalho. Os valores são apresentados como a média das análises em triplicata.

Tabela 3 Média da temperatura e entalpia de fusão para os MMFs com 15% de grafite expandido, sob atmosfera de oxigênio.

Amostras de MMF	Temperatura de fusão (°C)		Entalpia de fusão (J/g)	
	0 h	1700 h	0 h	1700 h
PCL10/GE	57,02 ± 0,93	56,41 ± 0,41	58,03 ± 3,66	53,16 ± 2,68
PCL10/PEO (90/10)/GE	57,27 ± 1,56	52,50 ± 2,74	57,17 ± 1,99	50,35 ± 3,51
PCL45/GE	58,22 ± 2,09	56,73 ± 0,72	49,45 ± 1,51	53,27 ± 0,94
PCL45/PEO (90/10)/GE	58,01 ± 0,86	49,61 ± 3,48	59,01 ± 5,28	59,87 ± 3,99
PHB/GE	136,96 ± 12,17	-	52,66 ± 3,46	-
PHB/PEO (90/10)/GE	150,63 ± 5,62	-	52,75 ± 9,88	-
PHBV/GE	145,49 ± 8,02	-	49,23 ± 2,22	-
PHBV/PEO (90/10)/GE	149,03 ± 8,18	-	48,91 ± 6,95	-

Fonte: A AUTORA, 2017.

Da mesma forma que ocorreu com os ensaios anteriormente analisados, os compósitos de PHB/GE, PHBV/GE, bem como suas blendas, após o envelhecimento de 1700 h não apresentaram picos de fusão nos testes de DSC, ou seja, nestas amostras foi observada a ausência dos MMFs. Este evento pode ter ocorrido devido a degradação dos polímeros no processo de envelhecimento.

As temperaturas de fusão, apresentadas das Tabelas 2 e 3, não mostraram alterações para os compósitos de PCL/GE, quando comparadas com os PCL controle. Entretanto, para os polímeros com ponto de fusão mais elevado, PHB e PHBV, os valores diminuíram em 26,68 e 11,09° C, respectivamente, antes do envelhecimento. Evidenciando que o grafite proporciona um aumento na condução do calor para os materiais com maiores temperaturas de fusão.

Na Tabela 4 são apresentados os valores da entalpia dos mesmos compósitos, porém, sem levar em consideração a massa do GE presente nas amostras. Este cálculo foi realizado com o objetivo de observar se a presença do GE influencia diretamente na entalpia do MMF presente no compósito.

Tabela 4 Entalpia de fusão para os MMFs com 15% de grafite expandido, sob atmosfera de oxigênio.

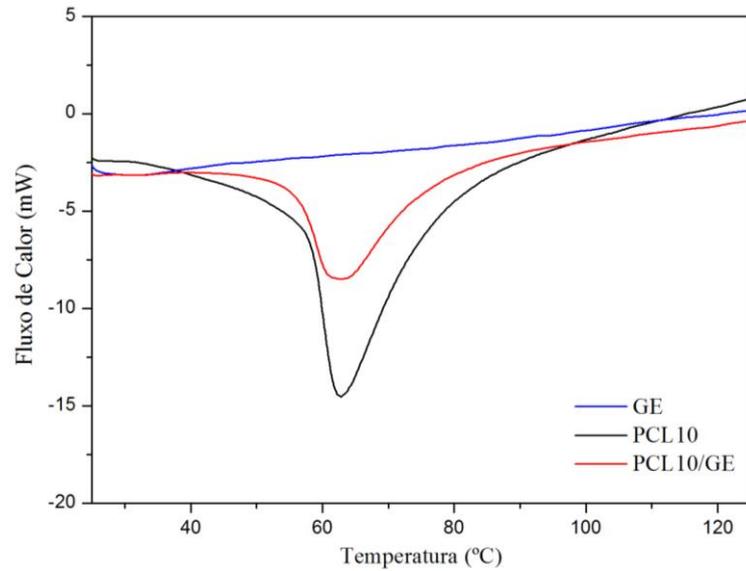
Amostras de MMF	Entalpia de fusão (J/g)	
	0 h	1700 h
PCL10/GE	68,28 ± 4,31	62,31 ± 2,83
PCL10/PEO (90/10)/GE	66,63 ± 2,32	59,23 ± 4,13
PCL45/GE	58,17 ± 1,78	62,67 ± 1,10
PCL45/PEO (90/10)/GE	69,43 ± 6,21	70,44 ± 4,70
PHB/GE	62,39 ± 1,49	-
PHB/PEO (90/10)/GE	62,07 ± 4,58	-
PHBV/GE	57,92 ± 2,60	-
PHBV/PEO (90/10)/GE	57,55 ± 8,17	-

Fonte: A AUTORA, 2017.

A entalpia de fusão dos MMFs não mostrou alteração significativa, quando comparadas as Tabelas 2 e 3. Este evento confirma que a presença do GE não alterou a entalpia apresentada pelos MMFs após a impregnação. Entretanto, comparando-se as tabelas 3 e 4 é observado uma diminuição de cerca de 15% no valor dessa entalpia. Valor este, que se refere à concentração de GE no MMF de forma fixada e ocorre em virtude da substituição de uma parte do volume do MMF (os mesmos 15%) pelo GE. Essa variação também foi observada nas amostras envelhecidas dos compósitos produzidos a partir do PCL, uma vez os compósitos baseados em PHB não suportaram tal procedimento.

Das curvas apresentadas na Figura 34, é possível observar que a faixa da temperatura de fusão do PCL, com massa molar de 10 kg.mol⁻¹, e a do compósito PCL/GE não foi alterada após a inserção do GE, uma vez que as fusões ocorreram em 57,01 e 57,02° C, respectivamente.

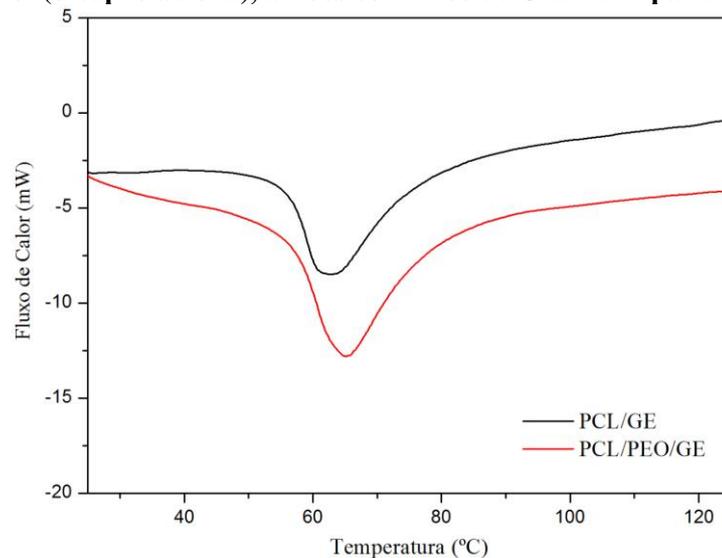
Figura 34 Endotermas de fusão do Grafite Expandido, Poli(ϵ -caprolactona) e do compósito Poli(ϵ -caprolactona)/Grafite Expandido, com concentração de 15%.



Fonte: A AUTORA, 2017.

A Figura 35 mostra as endotermas para os compósitos de PCL/GE e PCL/PEO/GE iniciando o processo de fusão em temperaturas muito próximas, onde o MMF com o PEO tem a média em 57,27° C. Observa-se que o MMF preparado a partir da blenda PCL/PEO apresenta um único pico de transição de fase e uma temperatura de fusão inferior aos valores obtidos para os polímeros, indicando entre eles uma mistura eutética, uma vez que o *onset* de fusão do PEO foi obtido em 64,12° C.

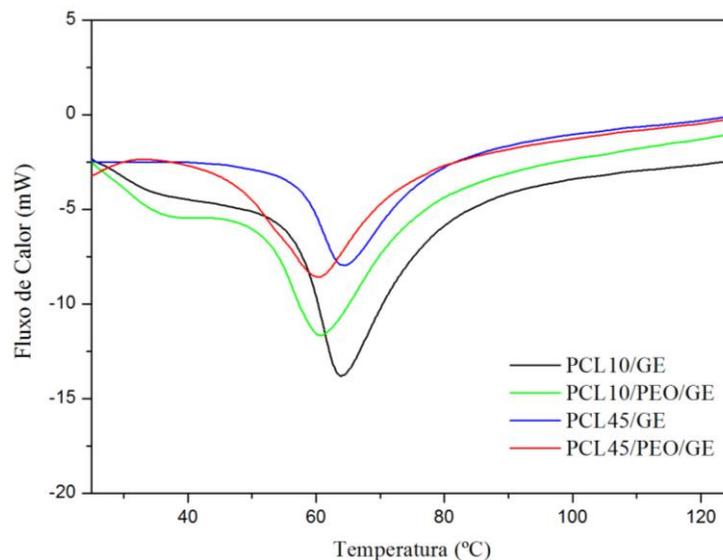
Figura 35 Endotermas de fusão dos compósitos de Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(óxido de etileno) e Poli(ϵ -caprolactona), ambos com 15% de Grafite Expandido.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Na Figura 36 são apresentadas as curvas de fusão das amostras de PCL10/GE, PCL10/PEO/GE, PCL45/GE e PCL45/PEO/GE, após o envelhecimento térmico. Estas curvas, da mesma forma como ocorreu na degradação, confirmam os valores apresentados na Tabela 1, onde não é possível observar variação significativa da temperatura de fusão, mantendo-se iguais quando os desvios são considerados, com exceção do compósito PCL45/PEO/GE, que apresentou uma temperatura menor que a do compósito antes do referido processo de aquecimento, demonstrando uma interação com o grafite diferente dos demais polímeros.

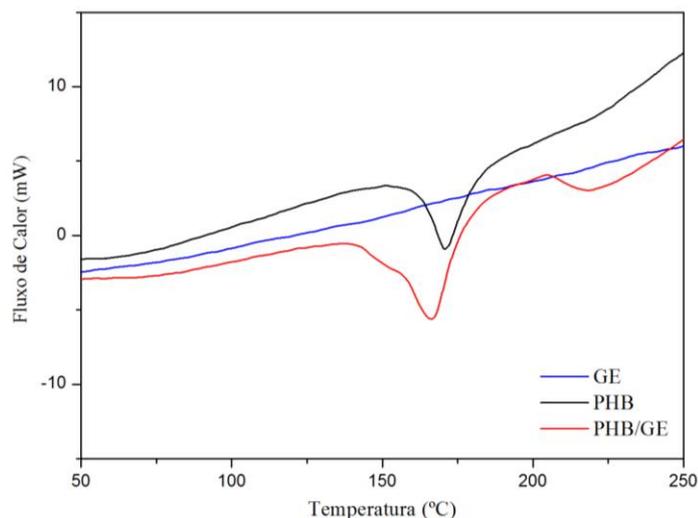
Figura 36 Endotermas de fusão dos compósitos baseados em Poli(ϵ -caprolactona), Poli(ϵ -caprolactona)/Poli(óxido de etileno) ambos com 15% de Grafite Expandido, após o envelhecimento térmico.



Fonte: A AUTORA, 2017.

A Figura 37 apresenta as endotermas do PHB e do compósito PHB/GE com concentração de 15% de GE. O PHB inicia o processo de fusão em 161,66° C, enquanto o *onset* de fusão do PHB/GE tem sua média em 136,96° C. A redução na temperatura de fusão também foi revelada no compósito estudado por Bien *et al.*, 2016, esse fato pode ser atribuído ao efeito de nucleação do grafite.

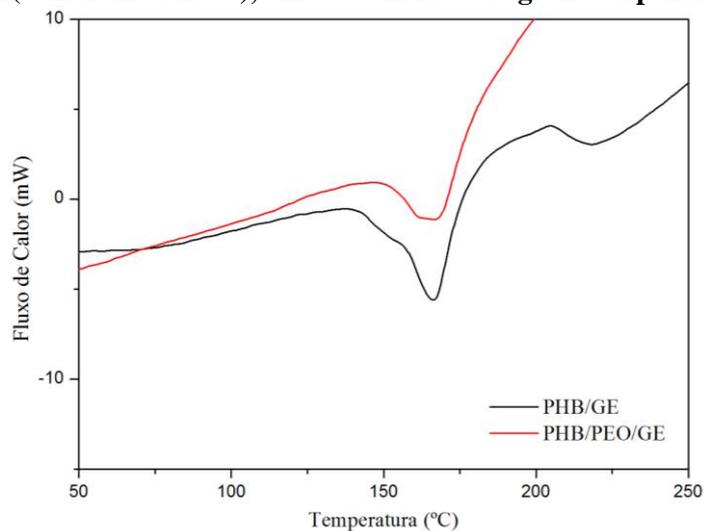
Figura 37 Endotermas de fusão do Grafite Expandido, Poli(3-hidroxiбутирато) e do compósito Poli(3-hidroxiбутирато)/Grafite Expandido, com concentração de 15 %.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Na Figura 38 é possível a comparar os picos de fusão dos compósitos de PHB/GE e PHB/PEO/GE. Este último compósito, apresenta um único evento térmico e isso pode ser devido à sobreposição do PHB sobre a curva de fusão do PEO.

Figura 38 Endotermas de fusão dos compósitos de poli(3-hidroxiбутирато)/poli(óxido de etileno) e poli(3-hidroxiбутирато), ambos com 15% de grafite expandido.

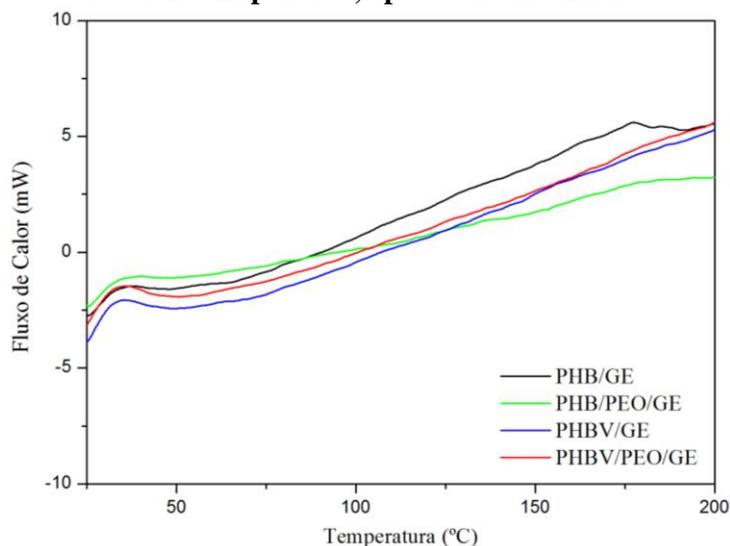


Fonte: A AUTORA, 2017.

As propriedades térmicas referentes ao PCL de massa molar $45 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ mostraram, mais uma vez, que seguem a tendência dos valores expostos para o PCL de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os dados completos das endotermas para as demais concentrações podem ser visualizados no anexo A e C.

Os termogramas da Figura 39 são referentes as amostras de PHB/GE, PHB/PEO/GE, PHBV/GE e PHBV/PEO/GE, após o envelhecimento térmico. É observado que não ocorreu fusão na faixa de temperatura típica dos materiais utilizados, afirmando, mais uma vez a queima do MMF durante o processo de envelhecimento.

Figura 39 Endotermas de fusão dos compósitos de Poli(3-hidroxitirato) e Poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) e suas blends com Poli(óxido de etileno) todos com 15% de Grafite Expandido, após o envelhecimento.



Fonte: A AUTORA, 2017.

A estabilidade térmica ao longo da vida útil dos MMFs de forma fixada é um parâmetro importante durante suas aplicações. Essa propriedade foi estudada por análise DSC, para as amostras de PCL, de massa molar de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, e PCL/GE em até 1000 ciclos de fusão e solidificação, sob atmosfera de oxigênio. As propriedades térmicas dos materiais analisados podem ser visualizadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 Propriedades térmicas do Poli(ϵ -caprolactona) ao longo dos ciclos de aquecimento.

Ciclos	T_f (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidade (%)
1	49,87	101,84	73,48
250	50,97	109,37	85,78
500	51,07	112,43	85,75
750	51,02	105,55	80,14
1000	51,53	90,79	66,71

Fonte: A AUTORA, 2017.

A Tabela 5 evidencia a estabilidade do PCL frente aos determinados ciclos térmicos, onde percebe-se a estabilidade nas temperaturas de fusão e cristalização. Entretanto, após 1000 ciclos de aquecimento, o valor da entalpia decaiu em cerca de 8,91 % com relação ao primeiro ciclo. O mesmo comportamento é observado para o compósito PCL/GE, onde os dados são apresentados na Tabela 6, mostrando uma queda em torno de 7,75% no valor da entalpia do mesmo compósito no primeiro ciclo. Apesar desse decréscimo na entalpia, o compósito, todavia se mantém termicamente estável, operando de forma satisfatória por um período aproximado de três anos, uma vez que cada ciclo de fusão/solidificação é correspondente a um dia de operação.

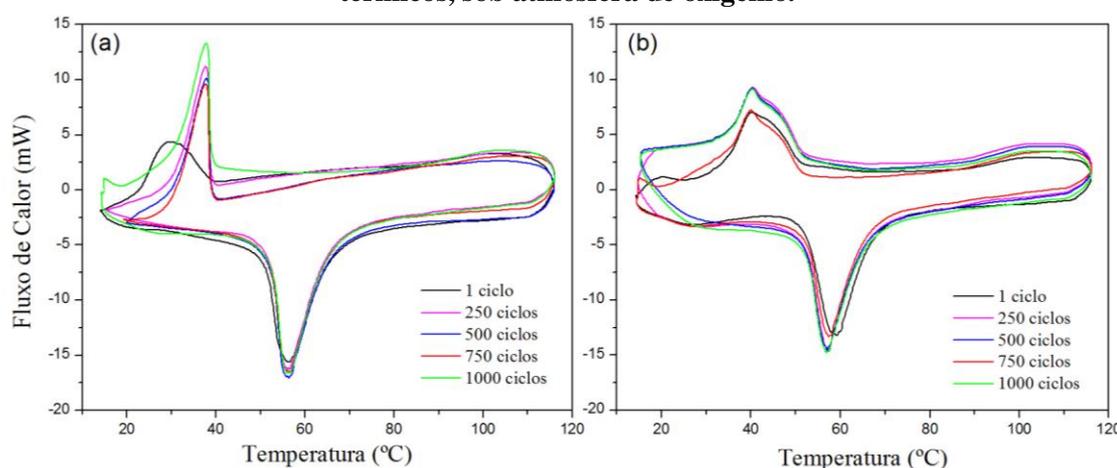
Tabela 6 Propriedades térmicas do nanocompósito PCL/GE, com 15% de GE, ao longo dos ciclos de aquecimento.

Ciclos	T _f (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidade (%)
1	51,54	89,67	77,51
250	51,52	75,76	65,49
500	51,38	70,75	61,16
750	51,64	69,16	59,78
1000	51,53	69,52	60,01

Fonte: A AUTORA, 2017.

Nas curvas apresentadas na Figura 40 é possível observar o comportamento do PCL e PCL/GE ao longo dos ciclos de aquecimento. Tal como os MMFs de forma fixada estudados por Huang *et al.*, 2013 e Yang *et al.*, 2014, após os 1000 ciclos térmicos o compósito de PCL/GE não apresentou variações significativas na temperatura e entalpia de fusão.

Figura 40 Curvas DSC para (a) PCL e (b) compósito PCL/GE após 1, 250, 500, 750 e 1000 ciclos térmicos, sob atmosfera de oxigênio.



Fonte: A AUTORA, 2017.

4.7 Cristalinidade

A análise DSC permitiu estudar o percentual de cristalinidade dos MMFs, que é de grande importância no estudo dos materiais cristalinos e semicristalinos, uma vez que ela está diretamente relacionada à entalpia de formação (ou calor de formação). Estes valores são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 Percentual da cristalinidade (%) a partir dos dados do DSC para a concentração de 15% de Grafite Expandido.

Amostras de MMF	0 h	1700 h
PCL10/GE	59,04 ± 3,72	53,86 ± 2,44
PCL10/PEO (90/10)/GE	63,80 ± 1,96	55,17 ± 6,31
PCL45/GE	50,28 ± 1,54	54,17 ± 0,96
PCL45/PEO (90/10)/GE	66,70 ± 5,96	67,66 ± 4,51
PHB/GE	50,27 ± 1,16	-
PHB/PEO (90/10)/GE	55,58 ± 4,09	-
PHBV/GE	46,67 ± 2,10	-
PHBV/PEO (90/10)/GE	51,53 ± 7,32	-

Fonte: A AUTORA, 2017.

A cristalinidade dos compósitos também foi estudada através da análise de DRX. Para isto, o grau de cristalinidade das amostras foi calculado através do método estabelecido por Ruland, 1961. No qual, ocorre a subtração dos picos cristalinos e o restante, considerando-se um halo amorfo, a partir de uma aproximação gaussiana. Os percentuais de cristalinidade encontrados estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 Percentual da cristalinidade (%) a partir dos dados do DRX para a concentração de 15% de Grafite Expandido.

Amostras de MMF	0 h	1700 h
PCL10/GE	60,47	65,70
PCL10/PEO (90/10)/GE	67,28	67,30
PCL45/GE	52,21	65,81
PCL45/PEO (90/10)/GE	54,62	63,20
PHB/GE	52,20	-
PHB/PEO (90/10)/GE	58,56	-
PHBV/GE	52,70	-
PHBV/PEO (90/10)/GE	65,52	-

Fonte: A AUTORA, 2017.

Analisando as Tabelas 7 e 8, é possível observar que os percentuais de cristalinidade das amostras foram coerentes, mesmo que alguns dos MMFs de forma fixada tenham mostrado valores com diferenças de até 10,71 %, considerando seus desvios. Além disso, os cálculos realizados através do DRX não são tão precisos como às cristalinidades obtidas por DSC. Pode-se verificar ainda que, em ambas as técnicas, a cristalinidade dos compósitos com a presença do PEO se apresentou com valores mais elevados, em comparação ao mesmo material sem este polímero. Isto pode ter ocorrido devido a contribuição da alta cristalinidade do PEO, uma vez que este foi o polímero mais cristalino utilizado neste trabalho.

4.8 Aplicações

Uma correta caracterização da entalpia de mudança de fase é de extrema importância, uma vez que a sua variação é usada para avaliar a capacidade de armazenamento da energia térmica do MMF (QI *et al.*, 2014). Sabendo disto, a Tabela 9 apresenta uma comparação entre as propriedades térmicas de diferentes MMFs de forma fixada listados na literatura.

Tabela 9 Comparação do valor da entalpia de diferentes materiais de listados na literatura.

MMF	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia (J/g)	Referência
Ácido láurico/carvão ativado (66,6%)	44,07	65,14	CHEN <i>et al.</i> , 2012
Poli(etileno glicol)/óxido de grafite (8%)	65,3	135	QI <i>et al.</i> , 2014.
Ácidos mirístico-palmítico-esteárico/grafite expandido (8%)	41,64	153,5	YANG <i>et al.</i> , 2014.
Ácidos cáprico-láurico-oléico/grafite expandido (16,7%)	18,96	93,12	TANG <i>et al.</i> , 2015.
Acetato de sódio tri-hidratado/grafite expandido (15%)	58,7	168,7	GUO <i>et al.</i> , 2016.
Ácido cáprico-palítico-esteárico/grafite expandido (10%)	21,33	131,7	ZHANG <i>et al.</i> , 2016.

Fonte: A AUTORA, 2017.

Os materiais listados na Tabela 9 apresentam entalpias de fusão com valores diversos. Em comparação com as entalpias dos MMFs estudados nessa dissertação, os materiais mostrados nesta tabela, possuem uma maior capacidade de armazenamento de energia. No

entanto, a propriedade que define a respectiva aplicação desses MMF é a faixa de temperatura de fusão na qual eles se encontram, uma vez que o MMF funde a uma temperatura constante.

Outro fator importante na seleção de um novo material é o custo de aquisição desses materiais. Tendo em vista a capacidade de armazenamento dos MMFs de forma fixada investigados nesse trabalho, fornecida pela entalpia de mudança de fase (em Jg^{-1}), e sua possível aplicação em sistemas acumuladores de calor latente de fusão para o aquecimento de água ou de óleo, pode-se estimar o custo total para a produção de placas para inserir na estrutura do *boiler* ou em tubulações. A quantidade de energia para manter a água aquecida com uma variação de 1°C , em um equipamento com 200 L de volume, é equivalente a $8,37 \times 10^5$ J. Dessa forma, faz-se necessário 12,26 e 12,56 kg de PCL/GE e PCL/PEO/GE, respectivamente. Essa quantidade pode ser produzida a um custo de US\$ 22,43 e 27,01 para os determinados compósitos.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados Materiais de Mudança de Fase de forma fixada através do método de impregnação a vácuo. As análises se concentraram em dois grupos principais de polímeros: (1) os de baixo ponto de fusão (PCL) e (2) os com ponto de fusão mais elevado (PHB e PHBV). De forma que foi possível avaliar a reprodutibilidade do armazenamento e liberação de energia térmica, antes e após o aquecimento.

Ao analisar o comportamento das pastilhas de MMF durante o aquecimento por um período de 24 h, observou-se que as menores concentrações de GE não mantêm a forma da geometria escolhida, apresentando um escoamento do material. Por outro lado, o aumento na concentração acrescenta material no MMF de forma fixada que não armazena calor latente de fusão. Ponderando essas observações, a concentração ideal foi estabelecida em 15% de GE.

A análise de microscopia mostrou os MMFs distribuídos uniformemente sobre os poros do GE, indicando a ação de forças capilares.

Os difratogramas não exibiram novos picos de cristalização após a impregnação do MMF ao GE e os espectros de FT-IR, por sua vez, também não mostraram alterações nas bandas de absorção dos compósitos devido a inserção do GE, indicando que não ocorreram reorganizações macromoleculares. Entretanto, em ambas as análises foi observado a degradação do PHB e PHBV após o processo de envelhecimento térmico deste compósito. As amostras de PCL não apresentaram alteração pela inclusão do GE, tampouco pelo envelhecimento.

Os termogramas mostraram uma alta estabilidade térmica na faixa de temperatura de aplicação desses novos MMFs, indicando a máxima temperatura de operação para se evitar a termodegradação. Esta análise revelou também que a presença do GE e do PEO influenciam numa degradação mais acelerada nos MMFs preparados com a PCL; para os compósitos baseados em PHB apenas o GE apresentou influenciou na degradação mais acelerada.

As propriedades térmicas mostraram que a presença do GE não influencia na entalpia dos MMFs, e a queda que ocorre nos valores dos compósitos refere-se unicamente à substituição de 15% da massa de MMF por GE. A temperatura de fusão não sofre alteração nos compósitos de baixo ponto de fusão, por outro lado os polímeros que fundem a temperaturas mais elevadas apresentam uma diminuição nessa temperatura devido a boa condutividade térmica do GE. A cristalinidade dos compósitos aumentou na presença do PEO. Por outro lado, diminuiu com o aumento na concentração de GE, seguindo a tendência da entalpia de fusão.

As análises térmicas evidenciaram a degradação do PHB e PHBV após o envelhecimento. Uma vez que estes materiais não apresentaram fusão, tampouco a degradação, na faixa de temperatura típica desses polímeros. Os dados fornecidos após esse processo são referentes à degradação do GE.

Através dos resultados apresentados, verifica-se que os materiais mais indicados para atuar como MMFs são os compósitos de PCL/GE, pois apresentam baixo custo e alta estabilidade nas propriedades térmicas tanto após o processo de envelhecimento das amostras como após sofridos os 1000 ciclos térmicos. As blendas poliméricas apresentaram propriedades semelhantes, entretanto o custo de aquisição é mais elevado devido ao alto preço do PEO. Por outro lado, os compósitos com o PHB não se mostraram MMFs promissores, uma vez que degradaram-se no processo de envelhecimento. Ainda assim, estes materiais absorvedores de calor latente de fusão, apresentaram propriedades semelhantes aos diferentes MMFs listados na literatura, sendo, ademais, ambientalmente amigáveis e desenvolvidos através de meios sustentáveis de produção.

6 TRABALHOS FUTUROS

- Investigar através da análise Raman a interação química entre os MMFs e o GE.
- Analisar o comportamento dos MMFs sem a presença do GE no processo de envelhecimento térmico.
- Realizar um *scale-up* dos compósitos a partir de PCL, aumentando a escala de trabalho para aplicá-los em sistemas de aquecimento de água.
- Analisar a condutividade térmica MMFs de forma fixada em grandes dimensões, incluindo aditivos que para facilitar a condução do calor.

REFERÊNCIAS

- ABHAT, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. **Solar Energy**, v. 10, n. 4, p. 313-332, 1983.
- ABHAT, A. Short term thermal energy storage. **Revue de Physique Appliquee**, v. 15, n. 3, p. 477-501, 1980.
- ABRAVA – Associação Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Ventilação e Aquecimento, 2002. Disponível em: <www.abrava.com.br>. Acesso em: 07 nov. 2015.
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. 3ª ed, Brasília, 2008, 236 p.
- ANEKE, M.; WANG, M. Energy storage technologies and real life applications – A state of the art review. **Applied Energy**, v. 179, p. 350-377. 2016.
- ARCE, P.; MEDRANO, M.; GIL, A; ORÓ, E; CABEZA, L. F. Overview of thermal energy storage (TES) potential energy savings and climate change mitigation in Spain and Europe. **Applied Energy**, v. 88, p. 2764-2774, 2001.
- BAILEY, F. E. Jr. **Poly (ethylene oxide)**. Elsevier, 2012.
- BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. 2nd ed, Shawbury: Smithers Rapra, 2014.
- BENITO, Y. Energia e mudança climática. **Programa de capacitação em energias renováveis – Observatório de energias renováveis para a América Latina e o Caribe**, 2013.
- BIEN, J.; LIN, H.; WANG, G.; ZHOU, Q.; WANG, Z.; ZHOU, X.; LU, Y.; ZHAO, X. Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Chemically Bonded Graphene Oxide Nanocomposites with Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate) by Solution Intercalation. **Polymers & Polymer Composites**, v. 24, n. 2, p. 133-141, 2016.
- BLAZEK, G. R. **Estudo da blenda poli(3-hidroxibutirato)/poli(etileno glicol)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2012, 81 p.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional 2015: ano base 2014**. Rio de Janeiro: EPE, 2015, 291 p.
- CABEZA, L. F. **Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications**. Woodhead Publishing, 2015.
- CABEZA, L. F.; IBAÑEZ, M.; SOLÉ, C.; ROCA, J.; NOGUÉS, M. Experimentation with a water tank including a PCM module. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, p. 1273-1282, 2006.

CABEZA, L. F.; CASTELL, A.; BARRENECHE, C.; GRACIA, A.; FERNÁNDEZ, A. I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 1675-1695, 2011.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an introduction to thermostatistics**. 2nd ed, John Wiley and Sons, 1985.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. 2nd ed, John Wiley and Sons, 2005.

CHEN, Z.; SHAN, F.; CAO, L.; FANG, G. Synthesis and thermal properties of shape-stabilized lauric acid/activated carbon composites as phase change materials for thermal energy storage. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 102, p. 131-136, 2012.

CIRRUS. **A evolução das fontes energéticas: das convencionais ao advento das energias renováveis**. Maceió: UNEMET, ano 3, n. 11, 2007.

CUNHA, J. P.; EAMES, P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials – a review. **Applied Energy**, v. 177, p. 227-238, 2016.

DOLADO, P. **Almacenamiento térmico de energía mediante cambio de fase. Diseño y modelización de equipos de almacenamiento para intercambio de calor con aire**. Tesis de Doctorado, Universidad de Zaragoza, España, 2011, 319 p.

DINCER, I.; ROSEN, M. A. **Thermal energy storage: systems and applications**. 2nd ed, John Wiley & Sons, 2011.

DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. **Solar engineering of thermal processes**. New York: Wiley, 1980.

FANG, G.; LI, H.; CHEN, Z.; LIU, X. Preparation and characterization of steric acid/expanded graphite composites as thermal energy storage materials. **Energy**, v. 32, p. 4622-4626, 2010.

FARID, M. M.; KHUDHAIR, A. M.; RAZACK, S. A. K.; AL-HALLAJ, S. A review on phase change energy storage: materials and applications. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 9, p. 1597-1615, 2004.

FENG, L.; WANG, C.; SOONG, P.; WANG, H.; ZHANG, X. The form-stable phase change materials based on polyethylene glycol and functionalized carbon nanotubes for heat storage. **Applied Thermal Engineering**, v. 90, p. 952-956, 2015.

FLEISCHER, A. S. **Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2015.

FRANCE, Renewables. Global status report. **Renewables Energy Policy Network for the 21st Century**, Paris, 2015.

GARG, H. P.; MULLICK, S. C.; BHARGAVA, A. K. **Solar Thermal Energy Storage**. D. Reidel Publishing Company, 1985.

GONÇALVES, N. A. **Nanofibras de poli(e-caprolactona) e poli(óxido de etileno): fabricação pela técnica de eletrofição e efeitos radiolíticos**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015, 134 p.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. New York: McGraw-Hill, 1958.

HARADA, J. **Plásticos biodegradáveis e de fontes renováveis – BASF**, 2008, 11 p.

HASNAIN, S. M. Review on sustainable thermal energy storage technologies, part i: heat storage materials and techniques. **Energy Conversion and Management**, v. 39, n. 11, p. 1127-1138, 1998.

HUANG, J.; LU, S.; KONG, K.; LIU, S.; LI, Y. Form-stable phase change materials based on eutectic mixture of tetradecanol and fatty acids for building energy storage: preparation and performance analysis. **Materials**, v. 6. P. 4758-4775, 2013.

HUGGINS, R. A. **Energy Storage**. Stanford: Springer, 2010.

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, n. 42, p. 13686-13691, 2012.

KAIZAWA, A.; MARUOKA, M.; KAWAI, A.; KAMANO, H.; JOZUKA, T.; SENDA, T.; AKIYAMA, T. Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system. **Heat and Mass Transfer**, v. 44, n. 7, p. 763-769, 2008.

KARKRI, M.; LACHHEB, M.; NÓGELLÁ, Z.; BOH, B.; SUMIGA, B.; ALMAADEED, M. A.; FETHI, A.; KRUPA, I. Thermal properties of phase-change materials based on high-density polyethylene filled with micro-encapsulated paraffin wax for thermal energy storage. **Energy and Buildings**, v. 88, p. 144-152, 2015.

KAYGUSUZ, K. Experimental and theoretical investigation of latent heat storage for water based solar heating systems. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n. 5, p. 315-323, 1995.

KENISARIM, M.; MAHKAMOV, K. Solar energy storage using phase change materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1913-1965, 2007.

KHALIFA, A. J. N.; SUFFER, K. H.; MAHMOUD, M. A storage domestic solar hot water system with a back layer of phase change material. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 44, p. 174-181, 2013.

LI, M. J.; LAI, Q.; LI, Y. F. The study on the preparation of expanded graphite by fine squama graphite. **Advanced Material Research**, v. 113, p. 1610-1613, 2010.

MADSON, L. L.; HUISMAN, G. W. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates) from dna to plastic. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 63, n. 1, p. 21-53, 1999.

MENDES, J. F.; JOYCE, A.; GIESTAS, M; HORTA, P; BRITES, M. J. **Armazenamento de energia solar térmica**, 2010, 22 p.

MEHLING, H; CABEZA, L. F. **Heat and cold storage with PCM: An up to date introduction into basics and applications**. Heidelberg, Berlin: Springer, 2008.

MURALI, G.; MAYILSAMY, K. Spiral phase-change material for enhancing natural circulation solar water heater: An experimental study. **Experimental Heat Transfer**, v. 30, n. 2, p. 151-161, 2017.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 762-798, 2007.

OKADA, M. Chemical synthesis of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 87-133, 2002.

OLIVEIRA, L. M. **Efeitos da radiação gama no polímero biodegradável Poli(hidroxibutirato) e no copolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)**. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006, 130 p.

OLIVEIRA, M. J. **Termodinâmica**. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

PIELICHOWSKA, K.; PIELICHOWSKI, K. Phase change materials for thermal energy storage. **Progress in Materials Science**, v. 65, p. 67-123, 2014.

PONJAVIC, M.; NIKOLIC, M.; JEVTIC, S.; ROGAN, J.; STEVANOVIC, S.; DJONLAGIC, J. Influence of a low content of PEO segment on the thermal, surface and morphological properties of triblock and diblock PCL copolymers. **Macromolecular Research**, v. 24, n. 4, p. 323-335, 2016.

PONJAVIC, M.; NIKOLIC, M.; NIKODINOVIC-RUNIC, J.; JEREMIC, S.; STEVANOVIC, S.; DJONLAGIC, J. Degradation behaviour of PCL/PEO/PCL and PCL/PEO block copolymers under controlled hydrolytic, enzymatic and composting conditions. **Polymer Testing**, v. 57, p. 67-377, 2017.

PRAKASH, J.; GARG, H. P.; DATTA, G. Solar water heater with a built-in latent heat storage. **Energy conversion and management**, v. 25, n. 1, p. 51-56, 1985.

QI, G.; LIANG, C.; BAO, R.; LIU, Z.; YANG, W.; XIE, B.; YANG, M. Polyethylene glycol based shape-stabilized phase change material for thermal energy storage with ultra-low content of graphene oxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 123, p. 171-177, 2014.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 137-146, 2003.

REIF, F. **Fundamentals of statistical and thermal physics**. Waveland Press, 2009.

ROJAS, E. Energia solar térmica, **Programa de capacitação em energias renováveis – Observatório de energias renováveis para a América Latina e o Caribe**, 2013.

ROUF, T. B.; KOKINI, J. L. Biodegradable biopolymer-graphene nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 9915-9945, 2016.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180-1185, 1961.

SANTOS, R. F. S. **Estabilização radiolítica do polímero biodegradável poli(hidroxibutirato) (PHB)**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007, 106 p.

SARI, A.; ALKAN, C.; KARAIPEKLI, A.; UZUN, O. Poly(ethylene glycol)/poly(methyl methacrylate) blends as novel form-stable phase-change materials for thermal energy storage. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 2, p. 929-933, 2010.

SARI, A.; KARAIPEKLI, A. Preparation and thermal properties of capric acid/palmitic acid eutectic mixture as a phase change energy storage material. **Materials Letters**, v. 62, p. 903-906, 2008.

SARI, A.; KARAIPEKLI, A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 571-576, 2009.

SARI, A.; KARAIPEKLI, A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 1271-1277, 2007.

SERAFIM, L. S.; LEMOS, P. C.; REIS, M. A. M. Produção de bioplásticos por culturas microbianas mistas. **Boletim de Biotecnologia**, v. 76, p. 15-20, 2003.

SHARMA, A.; TYAGI, V. V.; CHEN, C. R.; BUDDHI, D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 2, p. 318-345, 2009.

SHARMA, A.; CHEN, C. R. Solar water heating system with phase change materials. **International Review of Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, 2009.

SHARMA, S. D.; KITANO, H.; SAGARA, K. Phase Change Materials for Low Temperature Solar Thermal Applications. **Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ**, v. 29, p. 31-64, 2004.

SHARMA, S. D.; SAGARA, K. Latent heat storage materials and systems: a review. **International Journal of Green Energy**, v. 2, n. 1, p. 1-56, 2005.

SILVA, A. M. P. **Sustentabilidade operacional no contexto da indústria mineral: caso de lavra de caulim no município de Cabo de Santo Agostinho/PE**. Recife, 2008, 84 p. (Mestrado – UFPE).

SÖDERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1123-1163, 2002.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

STEVENS, E. S. **Green Plastics. An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics**. Princeton University Press, Princeton and Oxford, 238 p., 2002.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 1999.

SUDESH, K.; DOI, A. Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science**, v. 25, p. 1503-1555, 2000.

TAN, W. L.; YAAKOB, N. N.; ABIDIN, A. Z.; BAKAR, M. A.; BAKAR, N. H. H. A. Metal chloride induced formation of porous polyhydroxybutyrate (PHB) films: morphology, thermal properties and crystallinity. **Materials Science and Engineering**, v. 133, 2016.

TANG, X.; ZHU, B.; XU, M.; ZHANG, W.; YANG, Z.; ZHANG, Y.; YIN, G.; HE, D.; WEI, H.; ZHAI, X. Shape-stabilized phase change materials based on fatty acid eutectics/expanded graphite composites for thermal storage. **Energy and Buildings**, v. 109, p. 353-360, 2015.

TIWARI, G. N.; RAI, S. N.; RAM, S.; SINGH, M. Performance prediction of PCM collection-cum-storage water heater: quasi-steady state solution. **Energy conversion and management**, v. 28, n. 3, p. 219-223, 1988.

TYAGI, V. V.; BUDDHI, D. PCM thermal storage in buildings: A state of art. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1146-1166, 2007.

WISLER, M. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal Power Sources**, v. 156, p. 142-150, 2006.

WOOD, R. J.; BALDWIN, D. T.; O'CALLAGHAN, P. W.; PROBERT, D. A survey of the industrial potential for thermal energy storage systems. **Journal of Heat Recovery Systems**, v. 3, n. 4, p. 333-347, 1983.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1217-1256, 2010.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 1st ed, Toronto: ChemTec Publishing, 2012.

XIA, L.; ZHANG, P.; WANG, R. Z. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material. **Carbon**, v. 48, p. 2538-2548, 2010.

XIONG, W.; CHEN, Y.; HAO, M.; ZHANG, L.; MEI, T.; WANG, J.; LI, J.; WANG, X. Facile synthesis of PEG based shape-stabilize phase change materials and their photo-thermal energy conversion. **Applied Thermal Engineering**, v. 91, p. 630-637, 2015.

XU, Y.; ZOU, L.; LU, H.; WEI, Y.; HUA, J.; CHEN, S. Preparation and characterization of electrospun PHBV/PEO mats: The role of solvent and PEO component. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5695-5711, 2016.

YANG, X.; YUAN, Y.; ZHANG, N.; CAO, X.; LIU, C. Preparation and properties of myristic–palmitic–stearic acid/expanded graphite composites as phase change materials for energy storage. **Solar Energy**, v. 99, p. 259–266, 2014.

YASMIN, A.; LUO, J.; DANIEL, I. M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1182-1189, 2006.

YUAN, Y.; YUAN, Y.; ZHANG, N.; DU, Y.; CAO, X. Preparation and thermal characterization of capric-myristic-palmitic acid/expanded graphite composite as phase change material for energy storage. **Materials Letters**, v. 125, p. 154-157, 2014.

ZALBA, B.; MARÍN, J. M.; CABEZA, L. F.; MEHLING, H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 3, p. 251-283, 2003.

ZEMANSKY, M.; DITTMAN, R. **Heat and Thermodynamics: an intermediate textbook**. McGraw-Hill Company, 1997.

ZHANG, D.; ZHOU, J.; WU, K.; LI, Z. Granular phase changing composites for thermal energy storage. **Solar Energy**, v. 78, p. 471-480, 2005.

ZHANG, H.; GAO, X.; CHEN, C.; XU, T.; FANG, Y.; ZHANG, Z. A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage. **Composites: Part A**, v. 87, p. 138-145, 2016.

ZHANG, J.; QIU, Z. Morphology, crystallization behaviour, and dynamic mechanical properties of biodegradable Poly(ϵ -caprolactone)/thermally reduced graphene nanocomposites. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p. 13885-13891, 2011.

ZHIJIANG, C.; CHENGWEI, H.; GUANG, Y. Crystallization behavior, thermal property and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene glycol) grafting copolymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1602-1609, 2011.

ZONDAG, H. A. **Seasonal and daily heat storage for heating and cooling of buildings**, 2012, 43 p.

ZWIERS, R. J. M.; GOGOLEWSKI, S.; PENNING, A. J. General crystallization behavior of poly(L-lactic acid) PLLA: 2. Eutectic crystallization of PLLA. **Polymer**, v. 24, n. 2, p. 167-174, 1983.

ANEXO A

Dados referentes à todas as amostras de MMFs para as concentrações de GE, antes de submetidas aos ciclos térmicos.

Tabela 10. Temperatura de fusão de todas as amostras de MMFs.

Concentração das amostras	T_f (°C)						
	0% de GE	9% de GE	13% de GE	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	17% de GE
PCL10	57,01	58,02	57,49	57,94	56,09	55,89	57,88
PCL10/PEO	-	57,67	58,89	56,36	55,98	59,47	56,72
PCL45	57,35	58,35	57,28	58,45	55,55	60,65	57,29
PCL45/PEO	-	58,39	58,72	56,79	58,53	58,70	57,43
PHB	165,62	162,19	155,61	121,19	138,90	150,80	130,17
PHB/PEO	-	150,90	157,57	150,67	157,49	143,72	142,75
PHBV	161,84	162,89	154,51	156,43	142,62	137,42	159,69
PHBV/PEO	-	156,44	154,90	138,01	151,49	157,60	166,20

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 11. Entalpia de fusão de todas as amostras de MMFs.

Concentração das amostras	ΔH_f (J/g)						
	0% de GE	9% de GE	13% de GE	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	17% de GE
PCL10	69,21	76,80	74,75	74,29	64,37	66,18	67,39
PCL10/PEO	-	75,44	71,60	66,08	69,71	64,11	60,4
PCL45	52,58	62,36	56,92	60,08	58,64	55,80	63,39
PCL45/PEO	-	60,48	66,45	65,22	64,86	78,21	62,73
PHB	44,30	62,22	56,30	60,68	62,28	64,20	63,55
PHB/PEO	-	74,20	57,73	67,09	56,02	63,10	54,86
PHBV	55,83	57,13	50,90	61,37	55,07	57,32	56,73
PHBV/PEO	-	70,81	52,04	68,50	48,87	55,28	63,08

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 12. Degradação térmica para todas as amostras de MMFs

Concentração das amostras	Temperatura <i>onset</i> da Degradação (°C)						
	0% de GE	9% de GE	13% de GE	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	17% de GE
PCL10	287,13	306,03	271,12	293,62	260,88	250,58	270,52
PCL10/PEO	-	281,40	292,42	275,10	255,66	261,33	246,15
PCL45	307,37	280,23	283,71	271,40	270,55	313,21	313,90
PCL45/PEO	-	263,72	252,63	230,37	254,50	245,37	263,49
PHB	276,07	280,87	275,23	270,89	278,77	282,41	279,06
PHB/PEO	-	278,33	276,84	278,64	277,50	273,49	275,96
PHBV	283,04	282,62	272,91	280,64	280,64	261,44	282,50
PHBV/PEO	-	282,33	281,46	279,92	274,52	282,26	277,70

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 13. Cristalinidade calculada através dos dados da análise DSC.

Concentração das amostras	Cristalinidade (%)						
	0% de GE	9% de GE	13% de GE	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	17% de GE
PCL10	57,06	62,20	63,13	64,22	55,68	57,21	59,66
PCL10/PEO	-	58,17	63,37	63,47	66,34	61,58	59,41
PCL45	53,89	50,35	48,07	51,93	50,69	48,23	55,86
PCL45/PEO	-	58,34	62,36	62,64	62,30	75,12	61,70
PHB	58,98	56,83	54,32	48,90	50,18	51,73	50,69
PHB/PEO	-	62,05	58,50	60,07	50,16	56,50	50,30
PHBV	44,00	43,00	40,07	49,45	44,38	46,19	46,81
PHBV/PEO	-	59,22	65,52	61,33	43,76	49,50	57,84

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 14. Cristalinidade calculada através do DRX.

Concentração das amostras	Cristalinidade (%)				
	0% de GE	9% de GE	13% de GE	15% de GE	17% de GE
PCL10	67,11	59,20	61,60	60,47	56,00
PCL10/PEO	-	76,90	75,83	67,28	70,48
PCL45	54,67	52,41	52,25	52,21	51,83
PCL45/PEO	-	56,35	55,43	54,62	52,72
PHB	65,36	62,43	53,91	52,20	54,34
PHB/PEO	-	64,39	60,57	58,56	53,42
PHBV	69,69	67,92	55,42	52,70	60,65
PHBV/PEO	-	68,54	65,21	65,52	54,80

Fonte: A AUTORA, 2017.

ANEXO B

Dados referentes à todas as amostras de MMFs para 15% de GE, após submetidas aos ciclos térmicos.

Tabela 15. Temperatura de fusão de todas as amostras de MMFs.

Concentração das amostras	T_f (°C)			
	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	Média
PCL10	55,84	56,77	56,63	56,41±0,41
PCL10/PEO	53,91	48,67	54,93	52,50±2,74
PCL45	56,03	57,73	56,44	56,73±0,72
PCL45/PEO	44,80	52,92	51,12	49,61±3,48

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 16. Entalpia de fusão de todas as amostras de MMFs.

Concentração das amostras	ΔH_f (J/g)			
	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	Média
PCL10	66,23	59,67	61,02	62,31±2,83
PCL10/PEO	63,70	60,26	53,74	59,23±4,13
PCL45	62,92	63,88	61,21	62,67±1,10
PCL45/PEO	65,10	69,69	76,54	70,44±4,70

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 17. Degradação térmica para todas as amostras de MMFs.

Concentração das amostras	Temperatura <i>onset</i> da Degradação (°C)			
	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	Média
PCL10	272,00	271,58	278,54	274,04±3,19
PCL10/PEO	280,05	278,71	263,02	273,93±7,73
PCL45	299,65	278,18	302,12	293,32±10,75
PCL45/PEO	258,38	282,71	266,82	269,30±10,09

Fonte: A AUTORA, 2017.

Tabela 18. Cristalinidade calculada através dos dados da análise DSC.

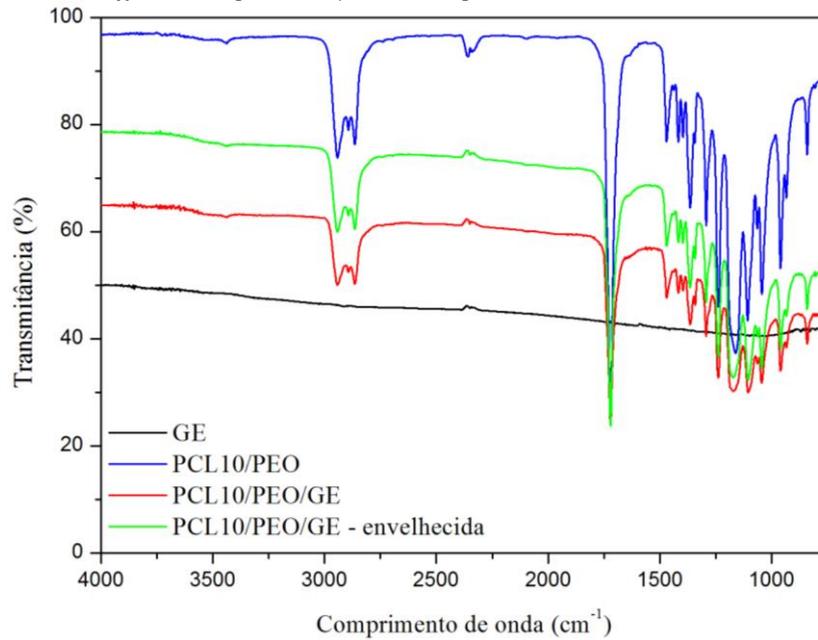
Concentração das amostras	Cristalinidade (%)			
	15% de GE (1)	15% de GE (2)	15% de GE (3)	Média
PCL10	51,58	52,75	57,25	53,86±2,44
PCL10/PEO	61,18	57,88	46,45	55,17±6,31
PCL45	54,39	55,22	52,91	54,17±0,96
PCL45/PEO	62,53	66,93	73,51	67,66±4,51

Fonte: A AUTORA, 2017.

ANEXO C

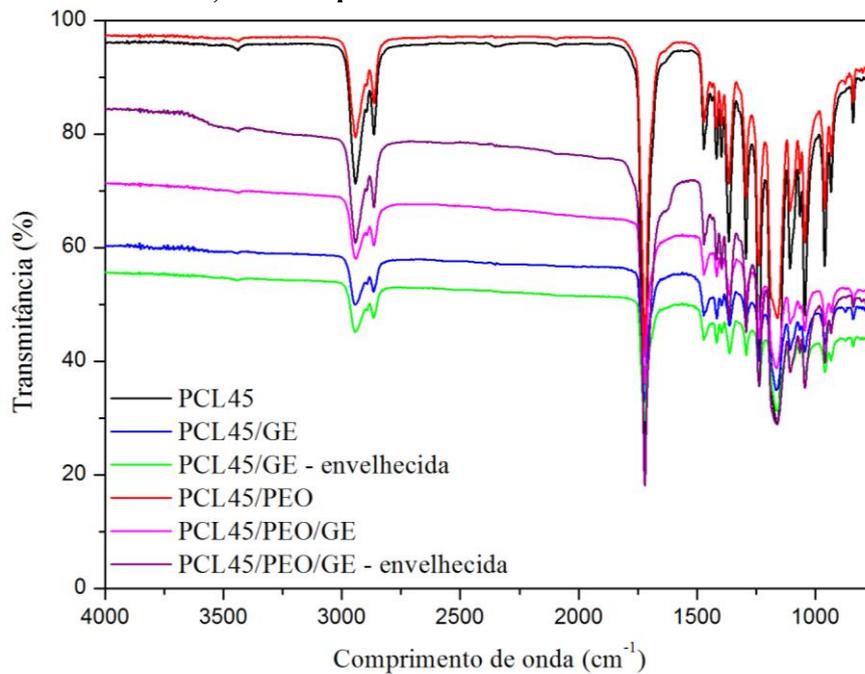
Gráficos referentes às análises de todas as amostras de MMFs de forma fixada antes e após serem submetidos ao envelhecimento térmico.

Figura 41. Espectros FT-IR do grafite expandido, da blenda PCL10/PEO e seus compósitos com 15% de grafite expandido, antes e após o envelhecimento térmico.



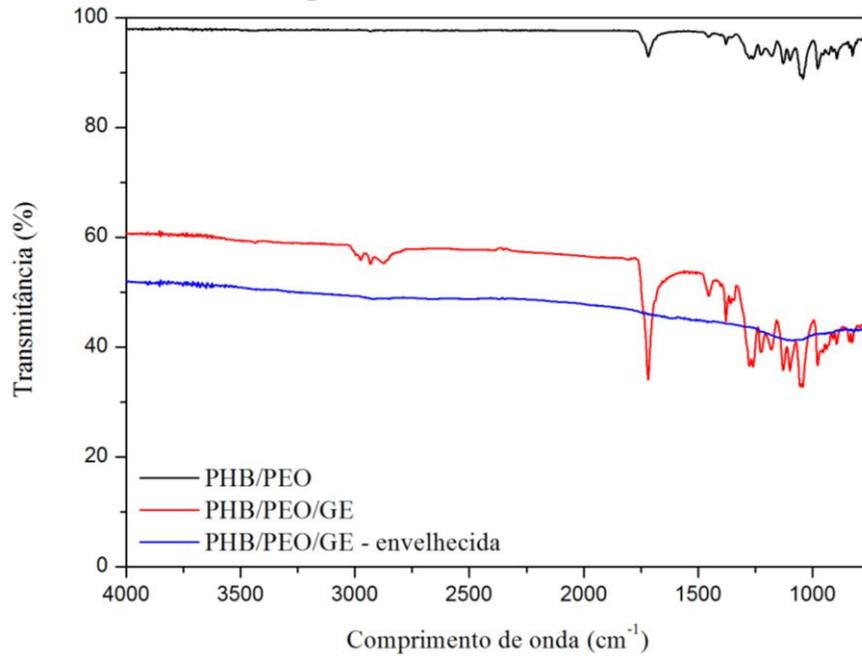
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 42. Espectros FT-IR do PCL45, da blenda PCL45/PEO e seus compósitos com 15% de GE, antes e após o envelhecimento térmico.



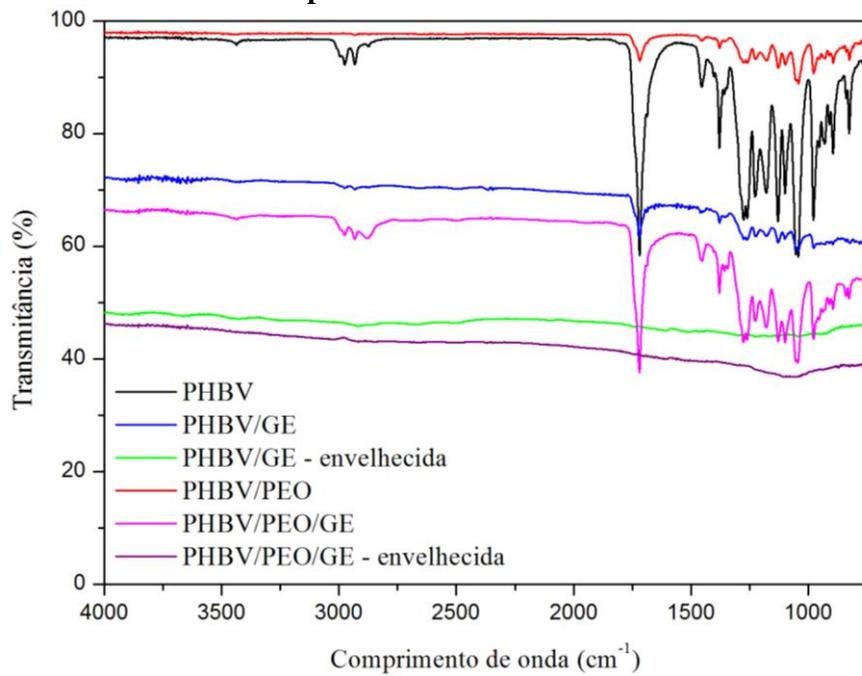
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 43. Espectros FT-IR de PHB, da blenda PHB/PEO e os compósitos com 15% de GE, antes e após o envelhecimento térmico.



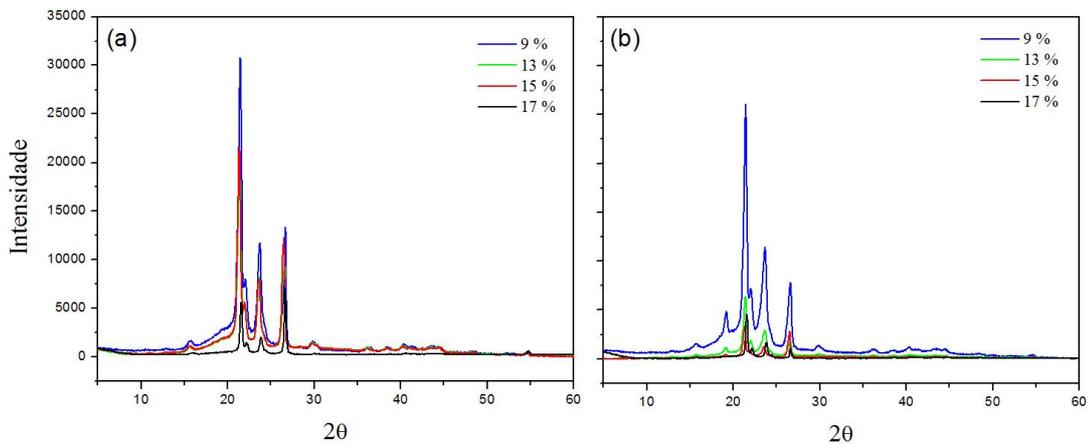
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 44. Espectros FT-IR do PHBV, da blenda PHBV/PEO e os compósitos com 15% de GE, antes e após o envelhecimento térmico.



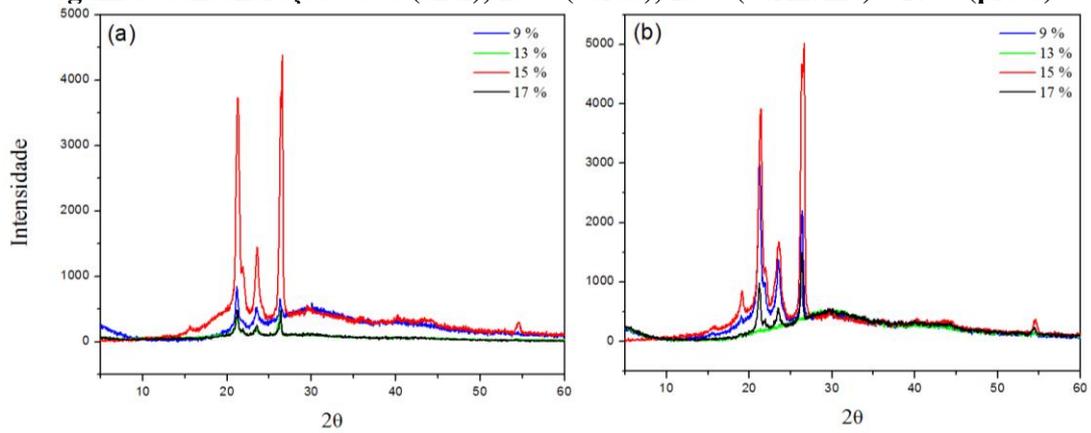
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 45. Difratoogramas dos compósitos de (a) PCL10/GE e (b) PCL10/PEO/GE com as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).



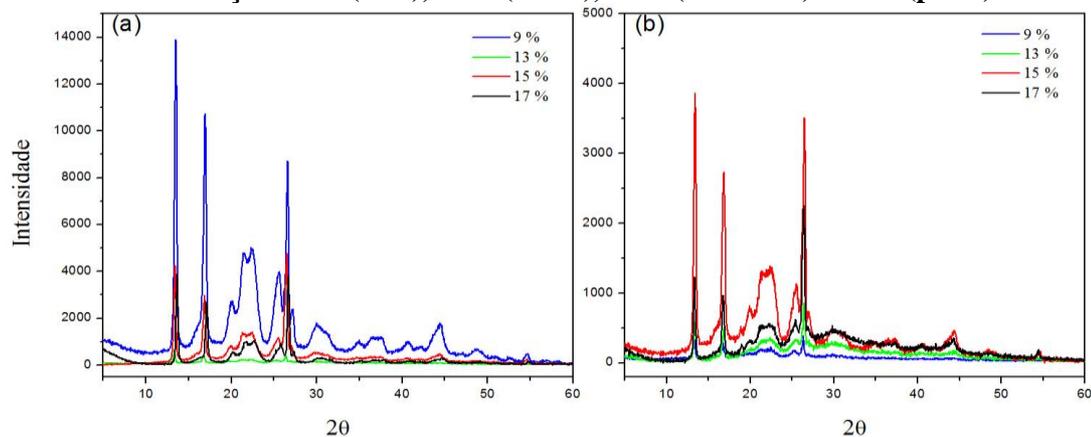
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 46. Difratoogramas dos compósitos de (a) PCL45/GE e (b) PCL45/PEO/GE com as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).



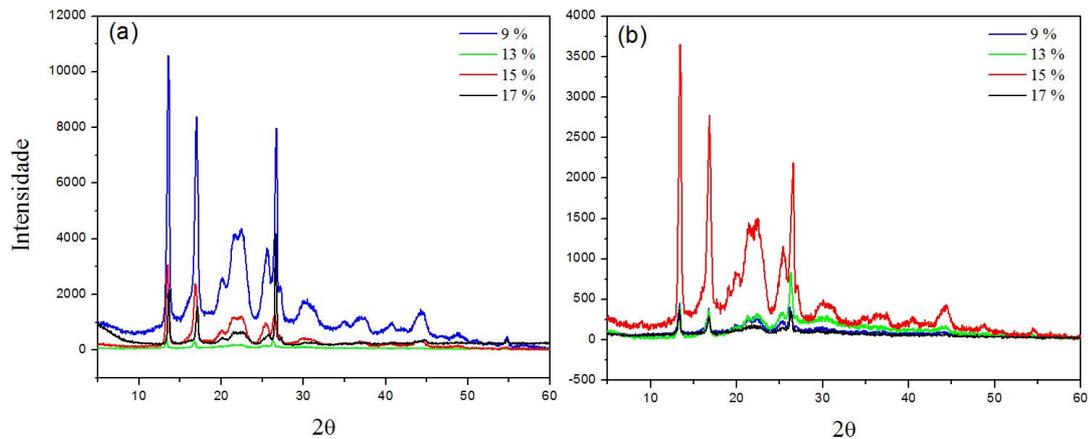
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 47. Difratoogramas dos compósitos de (a) PHB/GE e (b) PHB/PEO/GE com as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).



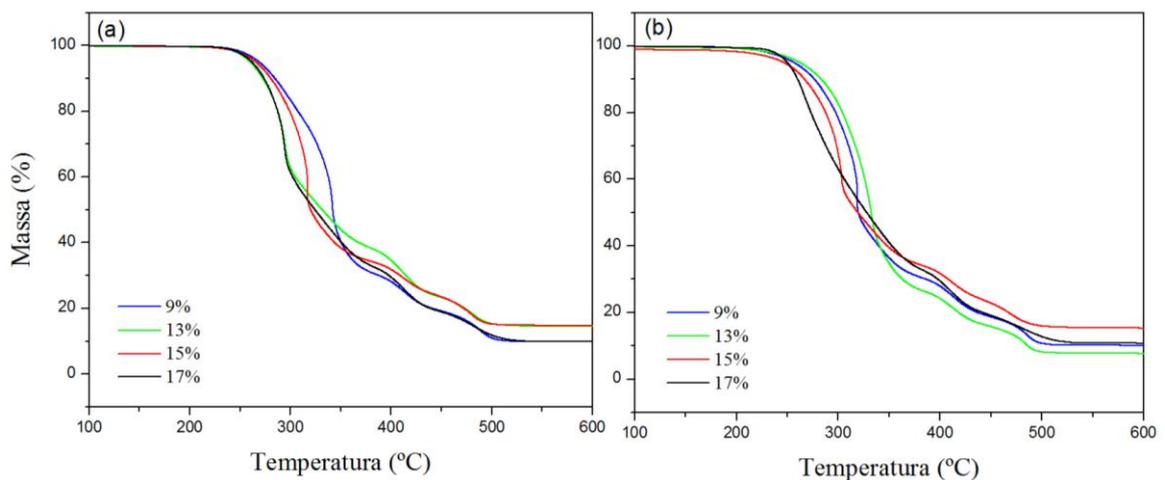
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 48. Difratogramas dos compósitos de (a) PHBV/GE e (b) PHBV/PEO/GE, ambos com as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.



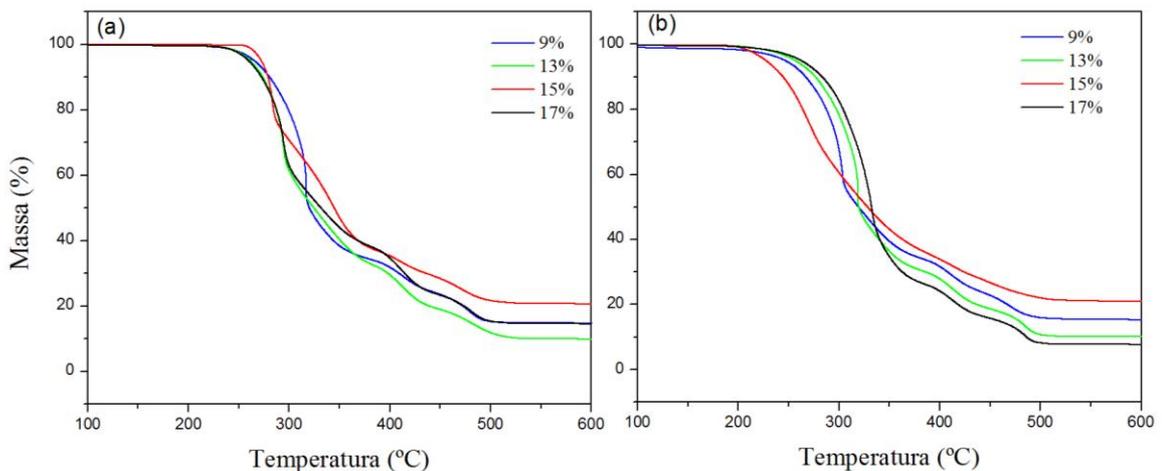
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 49. Termogramas dos compósitos de (a) PCL10/GE e (b) PCL10/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.



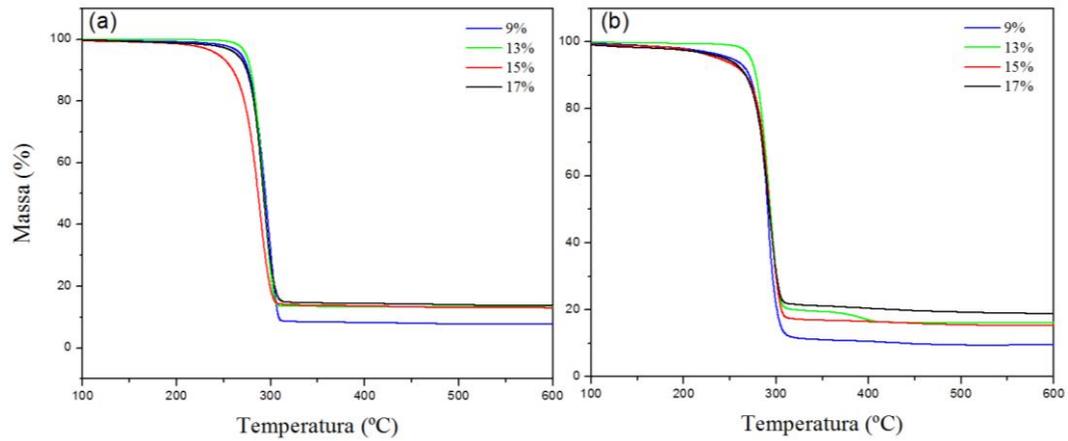
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 50. Termogramas dos compósitos de (a) PCL/GE e (b) PCL/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.



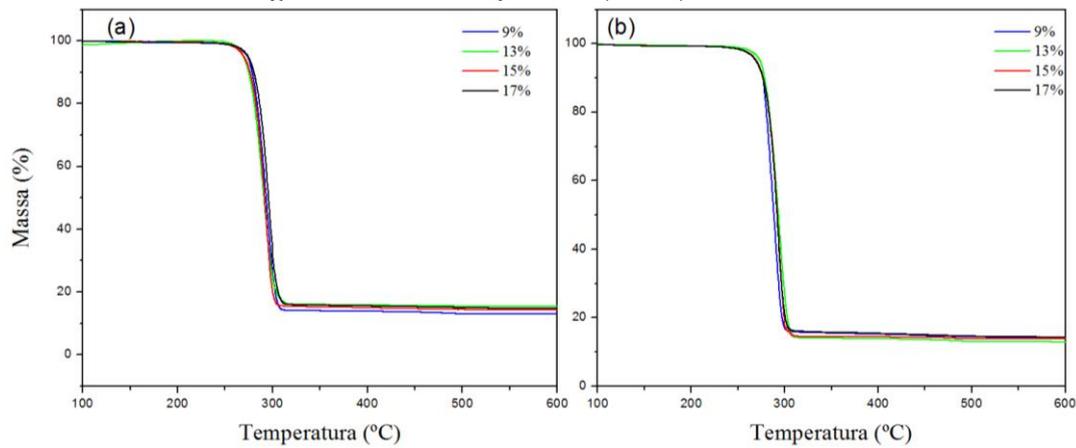
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 51. Termogramas dos compósitos de (a) PHB/GE e (b) PHB/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.



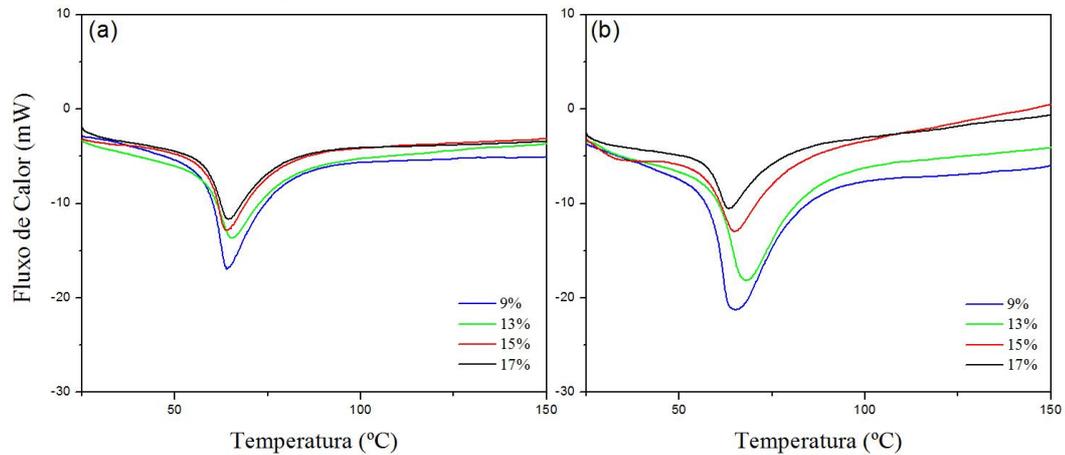
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 52. Termogramas dos compósitos de (a) PHBV/GE e (b) PHBV/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9%, 13%, 15% e 17%.



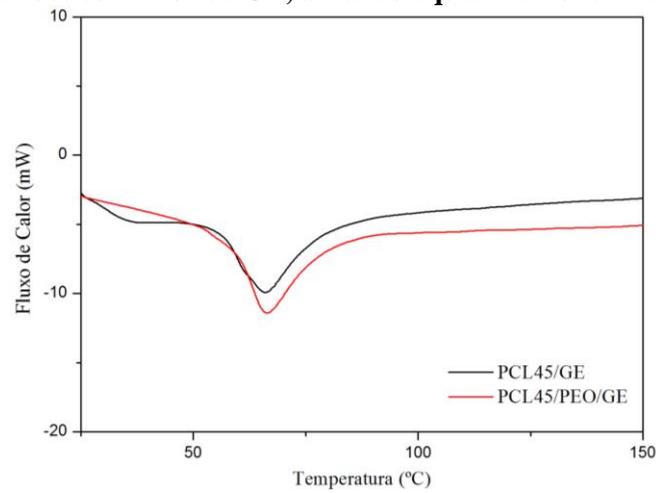
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 53. Curvas DSC dos compósitos de (a) PCL10/GE e (b) PCL10/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).



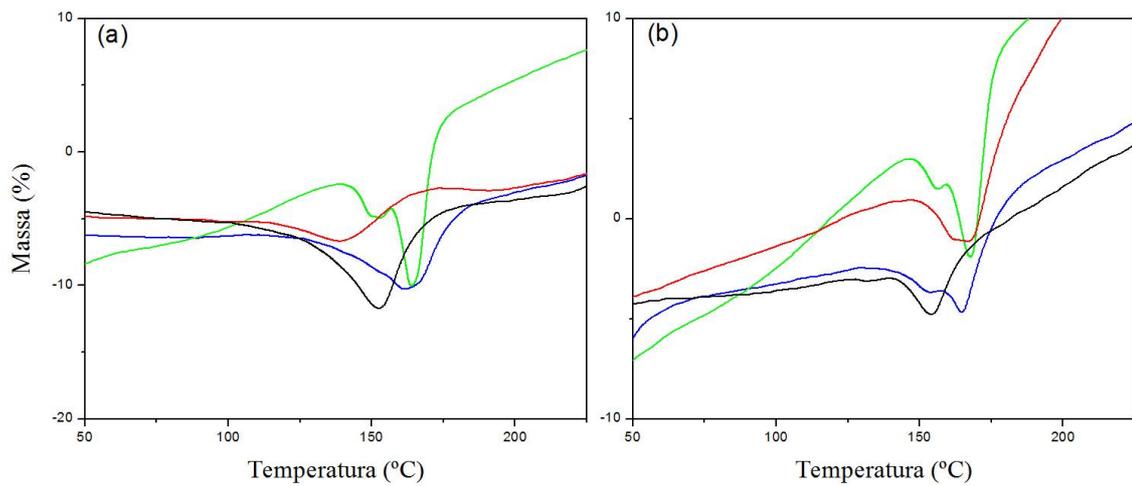
Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 54. Endotermas de fusão dos compósitos de PCL45/GE e da blenda PCL45/PEO/GE, ambos com 15% de GE, antes do aquecimento térmico.



Fonte: A AUTORA, 2017.

Figura 55. Curvas DSC dos compósitos de (a) PHB/GE e (b) PHB/PEO/GE para as seguintes concentrações: 9% (azul), 13% (verde), 15% (vermelho) e 17% (preto).



Fonte: A AUTORA, 2017.