



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

VALDILENE OLIVEIRA DA SILVA

**MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE À BASE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TÉRMICA**

Recife

2021

VALDILENE OLIVEIRA DA SILVA

**MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE À BASE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Coorientadora: Profa. Dra. Patricia Lopes Barros de Araújo

Recife

2021

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

S586m	<p>Silva, Valdilene Oliveira da.</p> <p> Materiais de mudança de fase à base de compósitos poliméricos para armazenamento de energia térmica. / Valdilene Oliveira da Silva. – 2021. 116 f.: il., figs., quads., gráfs., tabs.</p> <p> Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.</p> <p> Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo.</p> <p> Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2021. Inclui referências e apêndice.</p> <p> 1. Engenharia nuclear. 2. Materiais de mudança de fase. 3. Armazenamento de calor latente. 4. Compósitos poliméricos. 5. Poli(3-hidroxitirato). 6. Poli(ácido l-lático). I. Araújo, Elmo Silvano de (orientador). II. Araújo, Patrícia Lopes Barros de (coorientadora). III. Título.</p> <p>621.48 CDD (22. ed.)</p>
	<p>UFPE BCTG/2022-23</p>

VALDILENE OLIVEIRA DA SILVA

**MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE À BASE DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS
PARA ARMAZENAMENTO DE ENERGIA TÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Aprovada em: 26/08/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo
DEN/Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge C. G. P. de Oliveira e Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco – IFPE

Prof. Dr. Ronaldo Nascimento de Oliveira (Examinador Externo)
DQ/Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

Prof^a. Dr^a. Renata Francisca da Silva Santos, UFPE
DEN/Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Dr^a. Thaíses Brunelle Santana de Lima, UFPE
DEN/Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Dedico esse trabalho a todas as mulheres que um dia foram impedidas de fazer ciência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe Irani, por me conceder a vida e por partilhar comigo o seu amor e sua presença em todos os momentos; agradeço por acreditar em mim e por não me deixar desistir; agradeço por compartilhar todo conhecimento de seu mundo, você foi a minha primeira educadora!

À minha irmã, Patrícia, pelo carinho e aos meus sobrinhos, Letícia, Alan e Nicolas que trazem alegria aos meus dias.

À minha companheira, Joyce e toda a sua família, por todo apoio e incentivo.

Ao professor Elmo Araújo, pela orientação, pela paciência e pela confiança em meu trabalho. Agradeço também à professora Patrícia Araújo, pela orientação e pela dedicação desprendida para que este trabalho fosse realizado. Agradeço por me mostrar os caminhos da pesquisa, serei eternamente grata pelos seus ensinamentos.

Aos professores presentes na banca examinadora e no comitê de acompanhamento pelas valiosas contribuições e sugestões para a elaboração do texto final deste trabalho.

Agradeço carinhosamente a todos os amigos do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, principalmente a Lindomar, Thaíses e Andreza, que partilharam as angústias e trouxeram leveza nessa caminhada, levarei vocês comigo!

Aos técnicos e demais funcionários do Departamento de Energia Nuclear, Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste e Central Analítica da UFPE que foram imprescindíveis para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro que foi de fundamental importância no desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram e aos que ainda lutam para a manutenção das políticas públicas e pela democratização de acesso às universidades públicas no Brasil.

RESUMO

Os materiais que absorvem ou liberam calor latente são denominados 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 encontram no estado líquido, faz-se necessário a utilização de outros materiais que apresentam estrutura mecanicamente estável para atuar como suportes, concentrando o MMF nos espaços vazios; sendo essa configuração denominada MMF de forma fixada. Nesta pesquisa, foram propostos novos MMFs de forma fixada baseados em compósitos poliméricos ambientalmente amigáveis, onde o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) e o poli(ácido l-lático) foram incorporados mecanicamente, através da impregnação a vácuo, aos materiais de Grafite Expandido (GE) e ao Caulim (em concentrações de 10, 15 e 20 % em massa). Para alcançar maior estabilidade térmica, o PHB foi aditivado com Irgafos 168 e Cyanox XS4 (concentração de 1% em massa). Adicionalmente, foram sintetizadas fibras de Nylon para enxertá-las no poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poli(óxido de etileno) (PEO) através da irradiação gama (15, 25, 50 e 100 kGy) para aplicações em tecidos inteligentes. Finalmente, as amostras foram caracterizadas através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectrometria na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), ensaios Termogravimétricos (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Ao analisar as amostras de MMFs de forma fixada, foi observado que a presença do GE não alterou as propriedades térmicas das matrizes poliméricas. No entanto, o Caulim favoreceu o surgimento do efeito barreira na matriz do PHB, retardando a termodegradação do compósito. Através dos cálculos de calor de fusão, foi determinado o limite dos ciclos fusão/recristalização para as amostras, onde a quantidade de ciclos alcançada pelo compósito PHB/GE foi de 30 ciclos, mesma quantidade de ciclos do PHB aditivado com o Cyanox. As amostras de poli(ácido L-lático) (PLLA), por sua vez, não recristalizaram pelo método utilizado nos ciclos, necessitando um estudo mais aprofundado sobre a cristalização deste polímero. Ao irradiar o Nylon em doses de radiação gama abaixo de 100 kGy foi observado que este polímero não sofreu alterações significativas no seu comportamento térmico. Entretanto, sua enxertia com o PCL e o PEO não foi identificada nas faixas de fusão referentes a essa matriz polimérica.

Palavras-chave: materiais de mudança de fase; armazenamento de calor latente; compósitos poliméricos; poli(3-hidroxi-butirato); poli(ácido l-lático).

ABSTRACT

Materials that absorb or release latent heat are called Phase Change Materials (PCM), which store or release thermal energy when they undergo a phase transition. To prevent the flow of PCMs, when they are in the liquid state, it is necessary to use other materials that have a mechanically stable structure to act as supports, concentrating the PCM in empty spaces; this setting being called fixed-form PCM. In this research, new fixed-form PCMs based on environmentally friendly polymeric composites were proposed, where poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(l-lactic acid) were mechanically incorporated, through vacuum impregnation, to the materials of Expanded Graphite (EG) and Kaolin (in concentrations of 10, 15, and 20% by mass). To achieve greater thermal stability, PHB was added to Irgafos 168 and Cyanox XS4 (concentration of 1 wt%). In parallel to this research, Nylon fibers were synthesized to graft them into poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(ethylene oxide) (PEO) through gamma irradiation (15, 25, 50, and 100 kGy) for applications in smart fabrics. Finally, the samples were characterized through Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR), Thermogravimetric (TGA), and Differential Calorimetry Scan (DSC). Analysis of the samples of fixed-form MMFs showed that the presence of GE did not change the thermal properties of the polymeric matrices. However, Kaolin favored the appearance of the barrier effect in the PHB matrix, delaying the thermodegradation of the composite. The limit of the fusion/recrystallization cycles for the samples was determined by calculating the heat of fusion, where the number of cycles achieved by the PHB/EG composite was 30 cycles, the same number of cycles of PHB added with Cyanox. PLLA samples, in turn, did not recrystallize through the method used in the cycles, requiring a more in-depth study on the crystallization of this polymer. Gamma-irradiated Nylon, at doses below 100 kGy, did undergoes significantly change in its thermal behavior. However, induced-radiation grafting of Nylon with PCL, and PEO was not identified in the fusion ranges this of polymer matrix.

Keywords: phase change materials; latent heat storage; polymeric composites; poly(3-hydroxybutyrate); poly(l-lactic acid).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama de fase esquemático para os Materiais de Mudança de Fase.....	22
Figura 2 –	Esquema da evolução temporal da temperatura durante o processo de transformação de fase para um Material de Mudança de Fase ideal.....	22
Figura 3 –	Macroencapsulamento de MMF em materiais plásticos.....	27
Figura 4 –	Esquema da disposição do MMF em um suporte sólido estruturado quando (a) o suporte é depositado no MMF e (b) o MMF é impregnado aos poros e canais do suporte.....	28
Figura 5 –	Estrutura cristalina do grafite.....	29
Figura 6 –	Estrutura molecular do Nylon 6/6.....	30
Figura 7 –	Estrutura molecular do Poli(3-hidroxitirato).....	34
Figura 8 –	Estrutura molecular do Poli(Ácido L-lático).....	35
Figura 9 –	Estrutura molecular da Poli(ϵ -caprolactona).....	35
Figura 10 –	Estrutura molecular do Poli(óxido de etileno).....	36
Figura 11 –	Ligações cruzadas entre dois polímeros A e B.....	40
Figura 12 –	Diagrama esquemático da bateria utilizando o MMF.....	41
Figura 13 –	Seção transversal do filamento de polipropileno.....	42
Figura 14 –	(a) Fogão solar em operação, (b) calor do Sol focado na panela e (c) interior da panela com água.....	43
Figura 15 –	a) Esquema de isolamento da panela utilizada no cozimento com o calor armazenado e b) caixa de isolamento fechada.....	44
Figura 16 –	Representação esquemática da formação do grafite expandido (GE).....	45
Figura 17 –	Pastilha de Material de Mudança de Fase preparada em laboratório.....	46
Figura 18 –	Estrutura química do Irgafos 168 e Cyanox XS4.....	47
Figura 19 –	Esquema da síntese do Nylon 6/10.....	48
Figura 20 –	Micrografia eletrônica de varredura do grafite expandido, a) aumento de 50 vezes; b) aumento de 5.000 vezes.....	52
Figura 21 –	Micrografia eletrônica de varredura para o compósito de PHB/GE (10 % em massa), a) aumento de 735 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.....	53
Figura 22 –	Micrografia eletrônica de varredura para a) Caulim (aumento de 5.000 vezes) e b) compósito de PHB/Caulim (10 % em massa e aumento de 10.000 vezes).....	53

Figura 23 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o Caulim.....	54
Figura 24 – Espectros FTIR do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito PHB/GE.....	54
Figura 25 – Espectros FTIR do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito PHB/Caulim....	55
Figura 26 – Espectros FTIR do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito PHB/Caulim...	56
Figura 27 – Espectros FTIR para o poli(3-hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Irgafos 168 ou Cyanox XS4 (ambos 1,0 % em massa).....	57
Figura 28 – Gráfico dos a) scores e b) X-loadings do poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Irgafos 168 e Cyanox XS4 (1,0% em massa) para as duas principais componentes PC1 e PC2.....	58
Figura 29 – Termogramas do poli(3-hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato) impregnado ao GE (10, 15 ou 20% em massa).....	60
Figura 30 – Termogramas do poli(3-hidroxi-butirato) e do poli(3-hidroxi-butirato) impregnado ao Caulim (10, 15 ou 20% em massa).....	61
Figura 31 – Termogramas com taxas de aquecimento em 10, 20 e 30 °C/min (Tx10, Tx20 e Tx30) para o poli(3-hidroxi-butirato) e para o poli(3-hidroxi-butirato)/GE (10 % em massa).....	62
Figura 32 – Energia de ativação a) do poli(3-hidroxi-butirato) e b) do poli(3-hidroxi-butirato)/GE (10 % em massa).....	65
Figura 33 – Calor de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxi-butirato).....	68
Figura 34 – Calor de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com (a) Irgafos 168 e (b) Cyanox XS4 (1,0% em massa).....	70
Figura 35 – Calor de fusão/recristalização para o compósito de Poli(3-hidroxi-butirato) impregnado ao GE, (a) 10 % e (b) 15 % em massa.....	72
Figura 36 – Micrografia eletrônica de varredura para o compósito de poli(ácido l-lático) impregnado com o GE (10 % em massa), a) aumento de 2.000 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.....	75
Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura do compósito de poli(ácido l-lático) impregnado com o Caulim (10 % em massa), a) aumento de 2.000 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.....	75
Figura 38 – Espectroscopia de energia dispersiva para o compósito de PLLA/Caulim...	76
Figura 39 – Espectros de FTIR do poli(ácido l-lático) comercial e do poli(ácido l-lático) purificado.....	77

Figura 40 – Espectros de FTIR poli(ácido l-lático) e dos compósitos de poli(ácido l-lático)/GE (10, 15 e 20% em massa).....	78
Figura 41 – Espectros de FTIR poli(ácido l-lático) e dos compósitos de poli(ácido l-lático)/Caulim (10, 15 e 20% em massa).....	79
Figura 42 – Termogramas do poli(ácido l-lático) e do compósito de poli(ácido l-lático)/GE (10, 15 e 20% em massa).....	80
Figura 43 – Termogramas do poli(ácido l-lático) e do compósito de poli(ácido l-lático)/Caulim (10, 15 e 20% em massa).....	81
Figura 44 – Figura 44 – Termogramas com taxas de aquecimento em 10, 20 e 30 °C/min (Tx10, Tx20 e Tx30) para o poli(ácido l-lático) e para o compósito PLLA/GE (10% em massa).....	82
Figura 45 – Energia de ativação (a) do poli(ácido l-lático) e (b) do compósito poli(ácido l-lático)/GE (10 % em massa).....	83
Figura 46 – Calor de fusão para (a) o poli(ácido l-lático) purificado e (b) do PLLA/GE	85
Figura 47 – Cristalização isotérmica do poli(ácido l-lático) a 90 e 100 °C.....	85
Figura 48 – Micrografia eletrônica de varredura da estrutura do Nylon 6/10, a) aumento de 76 vezes e b) aumento de 10 mil vezes.....	87
Figura 49 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o Nylon 6/10.....	87
Figura 50 – Espectros FTIR do Nylon 6/10 sintetizado e do Nylon disponibilizado comercialmente.....	88
Figura 51 – Espectro FTIR do Nylon 6/10 não irradiado ou irradiado em doses de 15, 25, 50 e 100 kGy.....	89
Figura 52 – Gráfico dos escores de todas as amostras de Nylon irradiadas com 15, 25, 50 e 100 kGy para as duas principais componentes PC1 e PC2.....	90
Figura 53 – Espectros FTIR (a) da policaprolactona e (b) poli(óxido de etileno) enxertados no Nylon por diferentes doses: 15, 25, 50 e 100 kGy.....	91
Figura 54 – Espectros dos copolímeros Nylon/PCL e Nylon/PEO, irradiado nas doses..	91
Figura 55 – Curva de degradação térmica do Nylon 6/10 para as doses de 15, 25, 50 e 100 kGy e em comparação com Nylon comercial.....	92
Figura 56 – Curvas DSC para o Nylon comercial e o Nylon sintetizado irradiado com doses de 0, 15, 25, 50 e 100 kGy.....	95
Figura 57 – Curvas DSC para os compósitos de (a) Nylon/PCL e (b) Nylon/PEO irradiado com doses de 15, 25, 50 e 100 kGy antes da lavagem.....	95

Figura 58 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito.....	113
Figura 59 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito PLLA/GE	113
Figura 60 – Espectros FTIR do Caulim e Grafite Expandido (GE).....	114
Figura 61 – Espectros FTIR para os aditivos Irgafos 168 ou Cyanox XS4.....	114
Figura 62 – Espectros FTIR para o poli(3-hidroxitirato) aditivado com Cyanox XS4 (0,50, 0,75 e 1,0 % em massa).....	115
Figura 63 – Espectros FTIR para o poli(3-hidroxitirato) aditivado com Irgafos 168 (0,50, 0,75 e 1,0 % em massa).....	115
Figura 64 – Termogramas do poli(3-hidroxitirato) e o poli(3-hidroxitirato) aditivado com Irgafos 168 ou Cyanox XS4 (1% em massa de aditivo).....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Energia de ligação para algumas das ligações químicas mais presentes em polímeros.....	37
Tabela 2 –	Equações utilizadas nos métodos isoconversionais para determinação da energia de ativação.....	39
Tabela 3 –	Termogravimetria da degradação térmica do poli(3-hidroxi-butirato) e do poli(3-hidroxi-butirato) aditivado e impregnado com o Grafite Expandido (10, 15 ou 20 % em massa).....	59
Tabela 4 –	Dados termogravimétricos da degradação térmica do poli(3-hidroxi-butirato) e dos compósitos de poli(3-hidroxi-butirato)/Caulim (em 10, 15 ou 20 % em massa).....	60
Tabela 5 –	Energia de Ativação (KJ/mol) da degradação térmica calculada pelos métodos Lyon, Starink, FWO e KAS para o poli(3-hidroxi-butirato).....	63
Tabela 6 –	Energia de ativação para a termodegradação do poli(3-hidroxi-butirato) reportada na literatura.....	63
Tabela 7 –	Valores da Energia de Ativação (KJ/mol) para o compósito PHB/GE obtidos pelos métodos Lyon, Starink, FWO e KAS.....	64
Tabela 8 –	Propriedades térmicas do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito de poli(3-hidroxi-butirato) aditivado e impregnado com o Grafite Expandido (10, 15 ou 20 % em massa).....	66
Tabela 9 –	Propriedades térmicas do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito de poli(3-hidroxi-butirato) impregnado ao Caulim (10%, 15% ou 20% em massa).....	67
Tabela 10 –	Propriedades térmicas dos ciclos de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxi-butirato).....	69
Tabela 11 –	Propriedades térmicas dos ciclos de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Irgafos 168.....	70
Tabela 12 –	Propriedades térmicas dos ciclos de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Cyanox XS4.....	71
Tabela 13 –	Propriedades térmicas dos ciclos de fusão para o poli(3-hidroxi-butirato) impregnado o GE (10 % em massa).....	72

Tabela 14 –	Resumo da quantidade limite de ciclos para o poli(3-hidroxi- butirato), poli(3-hidroxi- butirato) aditivado com o Irgafos ou Cyanox (1% em massa) e com compósitos de poli(3-hidroxi- butirato)/GE (10 ou 15% em massa).....	73
Tabela 15 –	Dados termogravimétricos das amostras de PLLA comercial, PLLA purificado e dos compósitos com 10, 15 e 20 % de Grafite expandido (GE) e Caulim, sob atmosfera de nitrogênio.....	79
Tabela 16 –	Valores da Energia de Ativação (KJ/mol) para o poli(ácido l-lático) purificado e obtidos pelos métodos, Lyon, Starink, FWO e KAS.....	82
Tabela 17 –	Valores da Energia de Ativação (kJ/mol) para o PLLA/GE (10% em massa) obtidos pelos métodos, Lyon, Starink, FWO e KAS.....	83
Tabela 18 –	Propriedades térmicas do poli(ácido l-lático) comercial, poli(ácido l-lático) purificado e os compósitos com 10, 15 e 20 % de GE e Caulim, sob atmosfera de nitrogênio.....	84
Tabela 19 –	Dados termogravimétricos da degradação térmica do Nylon comercial, do Nylon 6/10 sintetizado e dos compósitos de Nylon/PCL e Nylon/PEO nas doses de 15, 25, 50 e 100 kGy.....	93
Tabela 20 –	Propriedades térmicas do Nylon comercial e do Nylon 6/10 irradiado com diferentes dosagens de radiação e sob atmosfera de oxigênio.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
GE	Grafite Expandido
GI	Grafite Intercalado
GN	Grafite Natural
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
LHS	Armazenamento de Calor Latente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMF	Materiais de Mudança de Fase
M_n	Massa Molar Média
Ny	Nylon
PCA	Análise de Componentes Principais
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
PCM	Phase Change Materials
PEO	Poli(Óxido de Etileno)
PHB	Poli(3-hidroxiбутirato)
PHA	Poli(hidroxiálcanoato)
PLLA	Poli(Ácido L-Lático)
SHS	Armazenamento de Calor Sensível
TES	Armazenamento de Energia Térmica
TGA	Análise Termogravimétrica
T_{Enset}	Temperatura Final
T_f	Temperatura de fusão
$T_{Máx}$	Temperatura de Máxima Degradação
T_{Onset}	Temperatura Inicial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	Sistemas de Armazenamento de Energia Térmica.....	19
2.1.1	Armazenamento de Calor Sensível.....	20
2.1.2	Armazenamento de Calor Latente.....	20
2.2	Materiais de Mudança de Fase (MMF).....	21
2.2.1	Classificação.....	24
2.2.2	Propriedades termofísicas.....	25
2.2.3	Encapsulamento do MMF.....	26
2.2.4	Material de Mudança de Fase de Forma Fixada.....	28
2.2.4.1	<i>Grafite Expandido</i>	29
2.2.4.2	<i>Caulim</i>	30
2.2.4.3	<i>Nylon</i>	30
2.2.5	Aplicações e viabilidade comercial dos MMFs.....	31
2.3	Polímeros ambientalmente amigáveis.....	32
2.3.1	Poli(3-hidroxiбутирато).....	33
2.3.2	Poli(Ácido L-Lático).....	34
2.3.3	Poli(ϵ -caprolactona).....	35
2.3.4	Poli(óxido de etileno).....	35
2.4	Degradação térmica do MMFs.....	36
2.5	Copolimerização por enxertia induzida por radiação gama.....	39
2.6	Recentes desenvolvimentos de MMFs.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODO.....	45
3.1	MMF de forma fixada com Grafite Expandido.....	45
3.1.1	Expansão do grafite.....	45
3.1.2	Preparação dos MMFs de forma fixada com GE e Caulim.....	46
3.2	Aditivação do PHB.....	46
3.3	Síntese do Nylon.....	47
3.4	Copolimerização por enxertia.....	48
3.5	Caracterização dos MMF de forma fixada.....	49

3.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	49
3.5.2	Análise de Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier.....	49
3.5.3	Análises Térmicas.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	Materiais de Mudança de Fase com suporte de Grafite Expandido e Caulim	51
4.1.1	Estabilidade dimensional dos MMFs de forma fixada	51
4.1.2	Estudo com o PHB.....	51
4.1.2.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	51
4.1.2.2	<i>Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	55
4.1.2.3	<i>Ensaio termogravimétrico</i>	58
4.1.2.4	<i>Energia de Ativação da degradação térmica</i>	62
4.1.2.5	<i>Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	65
4.1.3	Estudo com o PLLA	74
4.1.3.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i>	74
4.1.3.2	<i>Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	76
4.1.3.3	<i>Ensaio termogravimétrico</i>	79
4.1.3.4	<i>Energia de Ativação</i>	81
4.1.3.5	<i>Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	84
4.2	Fibras de Nylon enxertadas com Materiais de Mudança de Fase.....	86
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	86
4.2.2	Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	88
4.2.3	Ensaio Termogravimétrico	92
4.2.4	Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial.....	94
5	CONCLUSÃO	96
6	PERSPECTIVAS.....	98
	REFERÊNCIAS.....	99
	APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES	113

1 INTRODUÇÃO

Sistemas de armazenamento de energia térmica são uma solução valiosa para superar o problema na dessincronização entre a oferta e a demanda de energia termossolar, possibilitando uma capacidade potencial para economizar energia com uma consequente redução no consumo, o que, por sua vez, pode reduzir o impacto ambiental gerado pelo uso de recursos naturais na produção de energia (LIU et al., 2015).

Um dos métodos de armazenamento térmico mais promissores é o armazenamento de calor latente, que utiliza um tipo de material chamado: Materiais de Mudança de Fase (MMFs). Esses têm a função de armazenar e liberar a energia térmica quando sofrem alguma transição de fase e possuem um amplo campo de aplicação, que vai desde a impregnação em materiais de construção civil à utilização em materiais para uso na biomedicina (KHAN et al., 2017).

A principal vantagem na utilização dos MMFs para armazenamento de energia térmica, além da elevada entalpia de fusão, é que o armazenamento e a liberação da energia ocorrem a temperatura constante, correspondendo à temperatura de mudança de fase do material. Estando associados principalmente aos processos de transição de fase do estado sólido para o estado líquido (ou do líquido para o sólido). No entanto, ainda existem alguns problemas que necessitam de atenção por parte dos pesquisadores, como baixa condutividade térmica e baixa estabilidade térmica durante a transformação de fase dos MMFs, limitando sua viabilidade comercial (NAZIR et al., 2019).

Em trabalhos realizados no grupo de pesquisa do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas da Universidade Federal de Pernambuco (LPN/UFPE), foram confeccionados pequenos dispositivos de MMF de forma fixada para armazenamento da energia térmica na forma de calor latente de fusão (SILVA, 2017; SILVA et al., 2019). Esses dispositivos foram produzidos com Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e Poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) intercalados ao Grafite Expandido (GE) por meio da impregnação a vácuo. Deste modo, o PCL se mostrou um excelente MMF, ultrapassando mil ciclos de aquecimento térmico, enquanto o PHB degradou-se neste processo. A fim de desenvolver um MMF ambientalmente amigável que apresente elevado ponto de fusão e alta estabilidade térmica, este trabalho propõe a continuação aos estudos do PHB impregnado ao GE, investigando sua eficiência térmica após a aditivação com antioxidantes. De modo alternativo, o PHB também foi impregnado ao Caulim, por se tratar de um silicato (muito abundante no estado de Pernambuco) que apresenta boa compatibilidade com polímeros (MUSTAFA, 2012).

Também foi incluído neste estudo o Poli(Ácido L-Lático) (PLLA) por ser um dos polímeros biodegradáveis mais estudados nos últimos anos e apresentar potencial para utilização em diversas áreas de aplicação. Trata-se de um poliéster alifático termoplástico, relativamente hidrofóbico, que pode ser sintetizado a partir de recursos renováveis (BERTOLINI, 2007). Este polímero foi investigado como um novo MMF de forma fixada (impregnado aos materiais de suporte de forma similar ao PHB), para ser aplicado em situações que necessitem do seu elevado ponto de fusão.

Adicionalmente, foi realizada uma pesquisa com uma nova classe de MMFs de forma fixada, desenvolvida através da formação de fibras de compósitos poliméricos para aplicação em tecidos inteligentes regulados termicamente. Para isto, foram testados os copolímeros envolvendo as fibras de Nylon, como materiais de suporte, e PCL e Poli(Óxido de Etileno) (PEO) como MMFs por serem listados na literatura como excelentes armazenadores de calor latente de fusão (FENG et al., 2015; QI et al., 2014; SILVA et al., 2017; XIONG et al., 2015). Deste modo, esses novos compósitos poliméricos permitem a formulação de fibras de MMF em que o componente de menor ponto de fusão funde (o MMF), enquanto o de maior ponto de fusão permanece em fase sólida (o suporte).

Baseado no exposto acima, o presente trabalho tem como objetivo geral a confecção de MMFs de forma fixada baseados em polímeros ambientalmente amigáveis para armazenamento de calor latente de fusão. Bem como, os seguintes objetivos específicos:

- Confeccionar e avaliar o comportamento térmico do PHB estruturado com grafite expandido ou caulim como MMF de forma fixada;
- Avaliar a ação de grafite expandido ou caulim como agentes aceleradores de cristalização a frio de PLLA para confecção de MMF de forma fixada;
- Confeccionar e avaliar a viabilidade técnica de MMFs baseados em PCL e PEO enxertados por radiação gama e fibras Nylon.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Sistemas de Armazenamento de Energia Térmica

Os sistemas de armazenamento de energia desempenham um papel essencial na busca por sistemas mais eficazes e econômicos que operam com recursos sustentáveis. Esta é uma importante tecnologia para preencher a lacuna entre a oferta e a demanda variável de energia gerada por fontes renováveis, devido às intermitências na disponibilidade de tais recursos (FENG, 2019; MAKELI, 2019). Permitindo assim, aumentar significativamente a eficiência na conservação de energia e impactar na economia em diversos setores, tais como o residencial, comercial e industrial (SHARMA, 2009; VASU et al., 2017).

O conceito principal na utilização de sistemas de armazenamento de energia térmica (TES – Thermal Energy Storage) está baseado no armazenamento temporário de energia térmica (calor) em materiais para que possa ser utilizado em alguma aplicação posteriormente, ao invés de liberá-lo para o meio ambiente (AVGHAD, 2016; DINCER, 2011; LEONG, 2019). Esta tecnologia pode ser encontrada integrando tanto os sistemas renováveis de energia como a energia solar, eólica, geotérmica, hidroelétrica como também os sistemas de recuperação de calor residual (NAZIR et al., 2019).

A temperatura de operação do TES pode variar de acordo com a sua aplicação. Diante disso, os sistemas TES podem ser classificados como sendo de: armazenamento a frio (para temperatura inferior a 25 °C), armazenamento de calor em baixas temperaturas (temperatura entre 25 e 100 °C), armazenamento de calor em médias temperaturas (temperatura entre 100 e 300 °C), armazenamento de calor em altas temperaturas (temperatura entre 300 e 1000 °C) e armazenamento de calor de ultra-altas temperaturas (para temperatura superior a 1000 °C), em uma temperatura ambiente padronizada em 25 °C (FENG, 2020).

Atualmente os sistemas TES se apresentam em dois métodos principais utilizados para armazenar a energia térmica, de modo que a capacidade de reter essa energia depende das propriedades termofísicas dos materiais comumente utilizados (NAZIR et al., 2019), são eles: o armazenamento de calor sensível e o armazenamento de calor latente. Estes métodos diferem entre si principalmente pelo tipo de material utilizado, pela quantidade de calor armazenada por unidade de massa e pelas temperaturas de operação.

2.1.1 Armazenamento de Calor Sensível

O armazenamento de calor sensível (SHS – Sensible Heat Storage) é caracterizado pelo armazenamento do calor resultante da mudança de temperatura que ocorre no material sólido ou líquido, baseando-se na capacidade térmica que o material possui. Neste processo, a energia térmica está diretamente relacionada à temperatura do sistema/substância que corresponde à variação da energia cinética microscópica, de maneira que, quando a temperatura da substância aumenta, o valor da energia cinética acumulada também aumenta (NUSSENZVEIG, 2002; DINCER; ROSEN, 2011; VICENTE; SILVA, 2014).

A quantidade de calor armazenado é diretamente influenciada pela variação na temperatura e pelo calor específico do meio, obedecendo à lei física conhecida como Equação Fundamental da Calorimetria (FENG, 2020; ZEMANSKY; DITTMAN, 1998; NUSSENZVEIG, 2002; REIF, 2009):

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

onde m é a massa, c é o calor específico à pressão constante na fase que se encontra o material e dT é a variação de temperatura no instante do armazenamento.

Os ciclos de operação dos sistemas SHS dependem da capacidade de condução do calor em processos de carga e descarga através do aumento e da queda de temperatura, respectivamente. Sendo este calor frequentemente armazenado em materiais sólidos, como as pedras, ou líquidos, como a água ou sais fundidos (FENG, 2020; MEHLING, 2008).

2.1.2 Armazenamento de Calor Latente

Ao contrário do armazenamento de calor sensível, o armazenamento de calor latente (LHS – Latent Heat Storage) ocorre pela absorção do calor quando o material é submetido a uma transição de fase em uma temperatura particular, sendo dissipado quando o material sofre o arrefecimento.

A quantidade de calor latente armazenado por meio da mudança de fase pode ser obtida experimentalmente partir da variação da entalpia entre os estados sólido e líquido, por exemplo. Essa mesma grandeza ainda pode ser encontrada pela Equação (2), à pressão constante.

$$Q = mL \quad (2)$$

na qual m é a massa e L é o calor latente da transição de fase do material (NUSSENZVEIG, 2002).

Os sistemas que utilizam o armazenamento de calor latente apresentam custos mais elevados que os sistemas de armazenamento de calor sensível. Entretanto, a transferência de calor durante as transições é maior, quando comparada com o armazenamento de calor sensível, pois os materiais utilizados no armazenamento de calor latente apresentam uma alta densidade de armazenamento de energia, como consequência da sua característica de absorver o calor em temperatura quase constante (SARI; KARAIPEKLI, 2008; DIAZ, 2016).

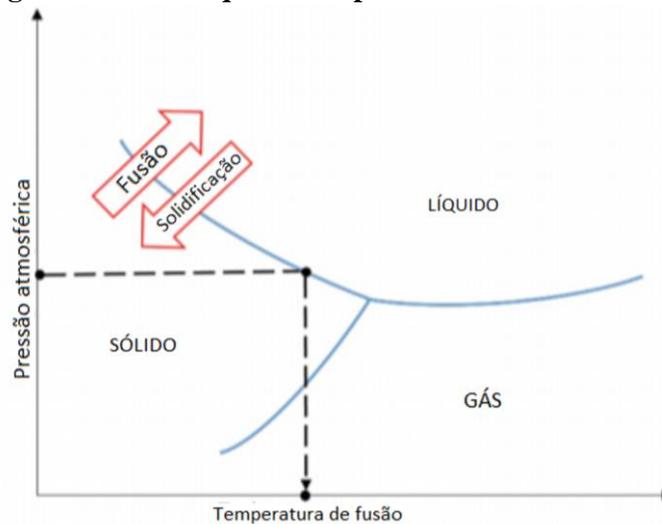
Diante do exposto, este trabalho focará na investigação do armazenamento de calor latente de fusão por meio da utilização de materiais de mudança de fase que será apresentado na próxima seção.

2.2 Materiais de Mudança de Fase (MMF)

Em sistemas de armazenamento de energia térmica que acumulam calor latente de fusão são utilizados certos materiais, denominados Materiais de Mudança de Fase (MMFs ou PCMs, do inglês *Phase Change Materials*), que atuam absorvendo e liberando energia térmica durante determinadas transições de fases. Por exemplo, esses materiais podem absorver o calor ao fundir ou vaporizar, através de um processo endotérmico, e depois liberar este calor durante a sua recristalização ou liquefação, por meio de um processo exotérmico.

Os MMFs podem sofrer diversas transições de fase, tais como: sólido-líquido, líquido-sólido, sólido-gás e líquido-gás (como mostra o diagrama de fases da Figura 1). Entretanto, a mudança de fase sólido-líquido é comumente mais utilizada por ocupar volumes menores durante a transição, aumentando assim a densidade no armazenamento da energia térmica (VASU et al., 2017). Entretanto, independente da transição de fase utilizada na aplicação, é imprescindível que neste processo não ocorram alterações significativas na composição química dos MMFs (QIU et al., 2017).

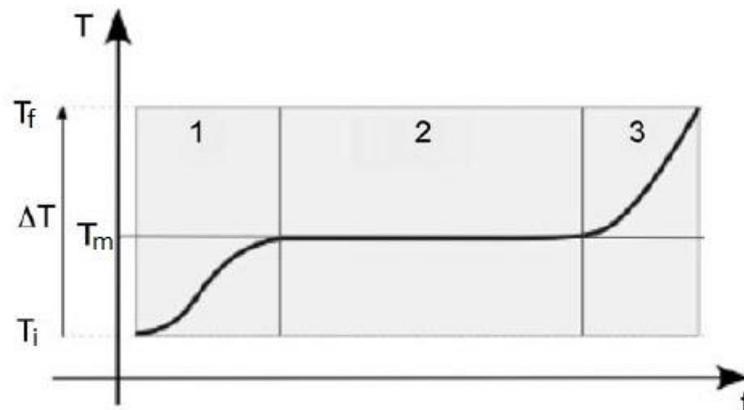
Figura 1 – Diagrama de fase esquemático para os Materiais de Mudança de Fase.



Adaptado de ANUPAM et al., 2020.

A evolução temporal do processo de transformação de fase dos MMFs nos sistemas que utilizam o armazenamento de calor latente de fusão envolve três etapas (esquematizado na Figura 2).

Figura 2 – Esquema da evolução temporal da temperatura durante o processo de transformação de fase para um Material de Mudança de Fase ideal.



Adaptado de KUZNIK et al., 2011.

Na primeira etapa, o MMF ainda no estado sólido aumentará sua temperatura à medida que for absorvendo o calor sensível até que seja atingida a faixa de temperatura de fusão. Assim, a quantidade de calor absorvida obedecerá a Equação 1. Durante a segunda etapa, ocorre a mudança de fase do MMF sem aumento significativo na temperatura e a quantidade de calor armazenada nesse estágio obedecerá a Equação 2, operando com armazenamento do calor latente. Por fim, a terceira etapa consiste no aquecimento do material no seu estado líquido,

tornando a armazenar calor sensível até que a temperatura de operação seja alcançada (KUZNIK, 2011; ANUPAM et al., 2020). Desse modo, a quantidade de calor total armazenada no MMF será o somatório dessas etapas, definida pela Equação 3:

$$Q_T = \int_{T_i}^{T_m} m \cdot c_s \cdot dT + mL + \int_{T_m}^{T_f} m \cdot c_l \cdot dT, \quad (3)$$

onde Q_T é a quantidade de calor total; m é a massa do material; ao passo que c_s e c_l são os calores específicos à pressão constante da substância na fase sólida e líquida, respectivamente; dT é a variação de temperatura que ocorreu no período do armazenamento; T_i , T_m e T_f são as temperaturas inicial, de fusão e final, respectivamente; e L é o calor latente de fusão (REHMAN et al., 2019; NAZIR et al., 2019). De modo que, esta mesma quantidade de calor, em um processo isobárico, pode ser igual à variação da entalpia, como mostrado na Equação 4.

$$Q_T = \Delta H_f, \quad (4)$$

onde Q_T é a quantidade de calor total e ΔH_f é a variação da entalpia da transição de fase do material que é característica de cada substância e da respectiva mudança de estado físico (ZEMANSKY; DITTMAN, 1998; NUSSENZVEIG, 2002). A análise térmica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry), que será abordada nas próximas seções, encontrará essa variação da entalpia de fusão a partir da integração da área dos picos endotérmicos, gerados pelo fluxo de calor durante a fusão da amostra.

A transferência de calor que ocorre durante a carga e descarga dos MMFs dentro de dispositivos coletores obedece a uma distribuição contínua de temperatura que é governada pela lei fundamental da condução de calor, conhecida como a Lei de Fourier (Equação 5):

$$\frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx}, \quad (5)$$

onde, $\frac{dQ}{dt}$ é a taxa de transferência de calor ou corrente térmica; K é a constante de proporcionalidade característica do meio condutor, chamada condutividade térmica; A é a área da superfície; $\frac{dT}{dx}$ é o gradiente de temperatura; e o sinal negativo indica que o calor flui de temperaturas mais altas para as temperaturas mais baixas. Então, quanto maior a condutividade

térmica, maior será a corrente térmica por unidade de área, para um dado gradiente de temperatura (ZEMANSKY; DITTMAN, 1998; NUSSENZVEIG, 2002).

Uma correta caracterização para o conhecimento desses eventos termodinâmicos é imprescindível na etapa de seleção dos MMFs bem como, é importante considerar o tipo de MMF e o ambiente em que ele irá operar, uma vez que o ponto de fusão deste material deve ser inferior à temperatura de operação e superior à temperatura do ambiente.

2.2.1 Classificação

Os MMFs foram divididos por Abhat (1983) em três grupos: orgânicos, inorgânicos e eutéticos, sendo os orgânicos, subdivididos em parafínicos e não-parafínicos (ácidos graxos, álcoois e glicóis); os inorgânicos, por sua vez, são separados em sais hidratados e metais; e os materiais eutéticos representam as misturas que podem ocorrer entre os MMFs, sendo estes orgânicos ou inorgânicos.

Os MMFs orgânicos são produzidos por materiais encontrados na natureza, são constituídos principalmente por cadeias de carbono-hidrogênio, possuem boa estabilidade térmica e apresentam faixas de temperatura de fusão entre 0 e 200 °C. Todavia, devido à grande quantidade de ligações covalentes presente nas estruturas desses materiais, eles não apresentam estabilidade em temperaturas mais altas. De modo geral, os MMFs orgânicos apresentam como vantagens o alto calor latente de fusão e sua estabilidade química; ademais, eles podem ser recicláveis e não são corrosivos. Porém, a grande vantagem desses materiais é a sua fusão congruente, ou seja, no momento da fusão os MMFs orgânicos mudam de fase de maneira homogênea, sem alterar a sua composição e sem que ocorra segregação devido às diferenças nas densidades entre os materiais sólidos e líquidos, caso contrário, o MMF nunca poderia liberar todo o calor armazenado. Por outro lado, essa classe de MMF apresenta como desvantagens a baixa condutividade térmica e o fato de serem inflamáveis (FARAJ et al., 2020; JOUHARA et al., 2020; LANE, 1983; MAGENDRAN et al., 2019).

Entre os MMFs orgânicos mais utilizados destacam-se as parafinas e os materiais não-parafínicos que incluem os ésteres, ácidos graxos, álcoois e os glicóis. Ademais, os polímeros reticulados que compõem este grupo têm se tornado promissores para o armazenamento de calor latente por oferecerem as mesmas qualidades dos materiais parafínicos, porém, com menor custo na produção por serem mais baratos.

Os MMFs inorgânicos são materiais constituídos principalmente por metais e sais hidratados que cobrem uma ampla faixa de temperatura de fusão, oferecendo como vantagem

sua alta condutividade térmica e alta capacidade de armazenamento de calor latente de fusão. Entretanto, os metais são raramente utilizados, devido à escassa disponibilidade e custos elevados. Os sais, por sua vez, são mais acessíveis e sua transição de fase ocorre através da desidratação/hidratação do sal, de forma análoga à fusão e solidificação. No entanto, apresentam como desvantagens sua não reciclabilidade, seu alto poder de corrosão e a sua fusão incongruente. Por isso, a usabilidade dos MMFs inorgânicos acaba sendo reduzida, tornando-se mais adequados em instalações industriais para recuperar o calor residual de altas temperaturas (BAETENS et al., 2010; FARAJ et al., 2020; JOUHARA et al., 2020).

As misturas eutéticas envolvem uma combinação de uma ou duas classes de MMFs (como orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico ou inorgânico-inorgânico), onde a fusão ocorre de forma síncrona para todos os componentes da mistura. Uma vez que essas diferentes categorias de MMFs têm uma ampla faixa de temperatura de fusão, o ponto onde a mistura eutética passará por uma mudança de fase será o menor possível mediante a união desses componentes (JOUHARA et al., 2020). Isso também influenciará quantitativamente no calor de fusão da mistura e suas vantagens (e desvantagens) seguirão conforme as classes dos materiais escolhidos.

2.2.2 Propriedades termofísicas

Os MMFs em suas diferentes classificações apresentam diversas opções de materiais que podem ser contemplados em um processo de seleção para atuar no armazenamento de calor latente. Entretanto um dos elementos essenciais é que o ponto de fusão desses MMFs deve ser maior que a temperatura ambiente ao qual este material é exposto (FARAJ et al., 2020; MAGENDRAN et al., 2019). Ademais, alguns outros critérios podem ser observados durante a seleção do MMF mais adequado. Essas propriedades foram propostas inicialmente por Abhat (1983) e Lane (1983), considerando seus aspectos termodinâmicos, cinéticos, químicos e econômicos. Essas propriedades incluem:

- Temperatura de fusão e cristalização dentro da faixa de temperatura de operação do sistema de aquecimento.
- Elevado calor específico e calor latente de fusão para que seja necessária uma menor quantidade de MMF.
- Estabilidade química para fornecer um tempo de vida útil razoável da unidade de armazenamento.

- Alta condutividade térmica para fornecer uma boa transferência de calor no interior do MMF.
- Alta densidade e baixa dilatação térmica para que o sistema apresente dimensões reduzidas.
- Fusão e cristalização congruentes para que não ocorram segregações dos componentes.
- Não corrosivo, não venenoso, não inflamável e não explosivo.
- Abundante e com baixo custo.

Obedecendo essas propriedades, já são conhecidos mais de 500 tipos diferentes de MMF sintéticos e naturais. Ainda assim, é evidente que nenhum material vai satisfazer inteiramente estes critérios de seleção. Por isso, a escolha de um bom material absorvedor de calor requer uma análise cuidadosa, sendo uma das etapas fundamentais no desenvolvimento de um sistema de armazenamento de calor latente (MONDAL et al., 2008).

2.2.3 Encapsulamento do MMF

No processo de carga e descarga do MMF pode ocorrer a formação e a quebra de ligações moleculares e uma consequente oxidação dos MMFs que resulta no crescimento de compostos prejudiciais como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos que podem contaminar o material. Deste modo a capacidade de armazenamento de energia térmica pode ser alterada, diminuindo sua temperatura de mudança de fase.

Na maioria dos casos, o MMF necessita ser encapsulado para que não ocorra o contato entre a sua fase fundida e o meio ambiente, evitando uma possível modificação na composição do MMF e uma consequente contaminação do ambiente ao qual estiver inserido. Dessa forma, o material escolhido para atuar como encapsulador, deve ser compatível tanto com o MMF quanto com o ambiente (LIU et al., 2015).

O MMF pode ser encapsulado por dois meios principais, nomeadamente micro e macroencapsulamento. No primeiro caso, o encapsulamento é realizado através do recobrimento de pequenas partículas de MMF com dimensões menores que 1 mm; no segundo, o MMF costuma ser encapsulado em recipientes maiores que 1 cm de diâmetro, sendo esta a forma mais comum de encapsulamento (CABEZA et al., 2011; LIU et al., 2015; PAKSOY, 2005). MMF macroscopicamente encapsulados podem ser visualizado nas imagens da Figura 3.

Figura 3 – Macroencapsulamento de MMF em materiais plásticos.



Fonte: MEHLING; CABEZA, 2008.

Segundo Liu e colaboradores (2015), o MMF encapsulado na escala macro tem sido amplamente utilizado no armazenamento térmico de energia solar, energia residual e energia recuperada; conforto térmico em veículos; arrefecimento de motores (elétricos e de combustão); proteção térmica de dispositivos eletrônicos (integrado no aparelho); e proteção térmica de alimentos para transporte, comércio hoteleiro, sorvete, entre outros exemplos.

O macroencapsulamento se apresenta como uma barreira construída entre o MMF e o meio. Assim, tem como vantagem evitar a contaminação do MMFs com o entorno e a melhora no manuseio do material, além de reduzir as mudanças do volume externo (CABEZA et al., 2011; LIU et al., 2015; MEHLING; CABEZA, 2008). Tais vantagens e desvantagens das geometrias dos MMFs encapsulados vêm sendo estudadas por diversos pesquisadores. Podendo estes dispositivos ser em formato esférico, cilíndrico ou retangular (LIU et al., 2015).

O microencapsulamento, por sua vez, serve para o mesmo propósito do anterior e apresenta, além das vantagens anteriormente citadas, uma melhor transferência de calor para o ambiente devido à grande área superficial de contato e menor dimensão das cápsulas. Sendo bastante empregado no conforto térmico de edifícios através da sua introdução nos materiais de construção como as argamassas e blocos de concretos, por exemplo.

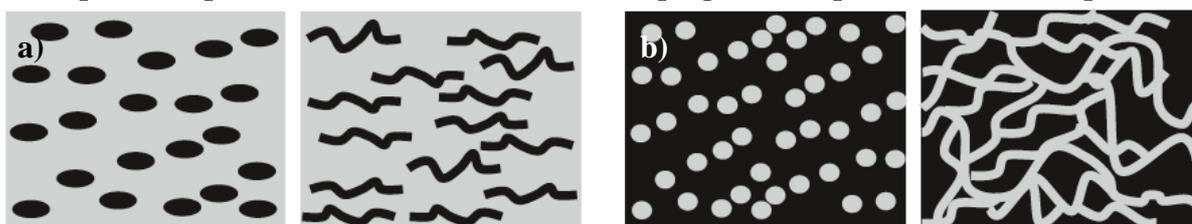
Quando o MMF é encapsulado faz-se necessário considerar a compatibilidade entre o MMF e o material selecionado para o encapsulamento. Além disso, a espessura do material encapsulador deve ser suficiente para assegurar resistência mecânica ao sistema durante a fusão do MMF, de maneira que este seja capaz de lidar com o estresse causado pela mudança de volume do MMF, sem diminuir a capacidade de trocar calor e a sua condutividade térmica.

2.2.4 Material de Mudança de Fase de Forma Fixada

Ao se exceder a temperatura de fusão do MMF, ou seja, quando o mesmo sofrer a transição de fase e se encontrar no estado fundido, ele pode escoar, concentrando-se em pontos mais baixos do sistema de acumulação de energia ao qual estiverem aplicados. Para evitar esse problema, são utilizados outros materiais com estrutura mecanicamente estável para atuar como suportes, impregnando-os nos MMFs ou impregnando o MMF na matriz do suporte. Esta configuração é então denominada MMF de forma fixada (ALVA et al., 2017; MEHLING; CABEZA, 2008; FENG et al., 2019; HUANG et al., 2019; REHMAN et al., 2019).

Nesta configuração, o MMF de forma fixada torna-se um compósito com propriedades adicionais ou modificadas que podem ser moldados, proporcionando maior resistência estrutural e, dependendo do suporte utilizado, pode melhorar também a estabilidade e condutividade térmica do MMF (ALVA et al., 2017; FENG et al., 2019; HUANG et al., 2019; REHMAN et al., 2019). Na Figura 4, podem ser observados exemplos dessa disposição do MMF em um suporte sólido estruturado quando (a) o suporte é depositado no MMF e (b) o MMF é impregnado aos poros e canais do suporte, onde o MMF é representado na coloração cinza, enquanto o suporte sólido é representado na coloração preta.

Figura 4 – Esquema da disposição do MMF em um suporte sólido estruturado quando (a) o suporte é depositado no MMF e (b) o MMF é impregnado aos poros e canais do suporte.



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

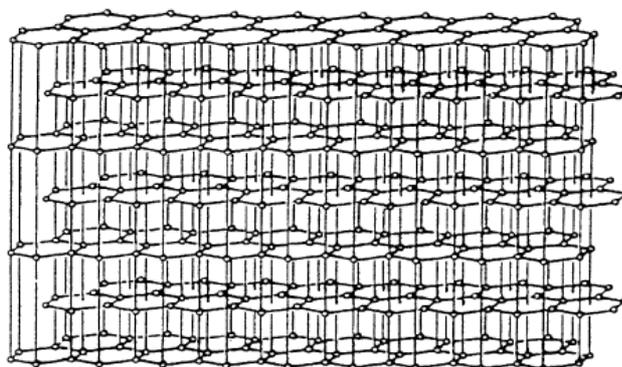
Fonte: MEHLING, H; CABEZA, L. F, 2008.

O desenvolvimento e a utilização dos MMFs de forma fixada têm evoluído ao longo dos anos. Entretanto, esta evolução depende fortemente do progresso dos materiais utilizados como suportes nos quais as pesquisas concentram seus interesses em poros na escala macro, meso e micrométrica. Deste modo, o presente trabalho investigará o estudo de materiais de suporte poroso com o GE, suporte granular com o Caulim e suporte em fibras com o Nylon.

2.2.4.1 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, como demonstrado no esquema da Figura 5. Estas camadas têm uma distância de cerca de 0,335 nm e podem deslizar facilmente umas sobre as outras, conferindo ao grafite sua característica lubrificante. (BRADY; HUMISTON, 1986).

Figura 5 – Estrutura cristalina do grafite.



Fonte: WISSLER, 2006.

Seus 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. Por esse motivo é possível encontrar diferentes derivados do grafite, destacando-se o Grafite Expandido (GE), Óxido de Grafite (GO) e grafeno.

A expansão do grafite, normalmente, parte da intercalação do Grafite Natural (GN) com ácidos, tais como ácido nítrico e sulfúrico, produzindo assim o Grafite Intercalado (GI). Após esse procedimento, o grafite é exposto a temperaturas elevadas ou à radiação de micro-ondas, sofrendo expansão entre as suas camadas e formando um material vermicular poroso de folhas paralelas de padrão irregular – o Grafite Expandido (GE) (SENGUPTA et al., 2011; WISSLER, 2006; XIAO et al., 2002).

As propriedades apresentadas pelo GE 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).

2.2.4.2 Caulim

O caulim é um mineral constituído principalmente por caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) que é um silicato de alumínio hidratado. Este minério ocorre na natureza associado a diversas impurezas e para atender as devidas especificações de mercado faz-se necessário beneficiamento através da classificação, centrifugação, separação magnética de alta intensidade, flotação e lixiviação (GRIM, 1958).

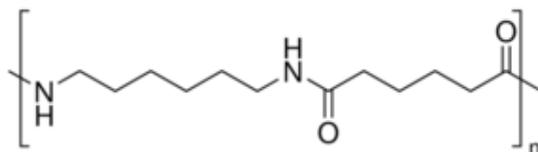
A variação granulométrica do caulim vai depender da indústria consumidora, que exige tamanhos distintos para diferentes aplicações, onde destacam-se a fabricação de papel, plásticos, borrachas, tintas, dentre outros. Toda via, o diâmetro da partícula utilizada como padrão para uso comercial é de $2\ \mu\text{m}$ (CETEM, 2005; MEMON et al., 2013). Este diâmetro e a sua forma de distribuição são de fundamental importância no controle das propriedades físicas do caulim, que apresenta as seguintes características (GRIM, 1958):

- Quimicamente inerte em grande intervalo de pH;
- Branco ou quase branco;
- Fácil dispersão;
- Pouca abrasividade;
- Baixo custo de aquisição.
- É um produto natural;
- Apesar da baixa condutividade elétrica e térmica, o caulim possui alta afinidade com materiais plásticos.

2.2.4.3 Nylon

O Nylon, ou Náilon, é um polímero da família das poliamidas alifáticas e caracteriza-se pela repetição de grupos funcionais amida intercalados por sequências de grupos metilênicos ao longo da cadeia polimérica, como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Estrutura molecular do Nylon 6/6.



Fórmula linear: $(\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH})_n$

A nomenclatura utilizada para os Nylons apresenta números que indicam a quantidade de átomos de carbono de seus monômeros entre os grupos amida do polímero. O primeiro algarismo indica o número de átomos de carbono presentes na diamina usada como monômero, enquanto o segundo algarismo indica o número de átomos de carbono do ácido dicarboxílico ou no aminoácido, a depender do processamento deste polímero. Assim, podem ser encontrados na literatura polímeros denominados nylon 4/6, nylon 6/6, nylon 6/10 e nylon 6/12, por exemplo (ARAÚJO, 2002).

As propriedades físicas de cada nylon podem variar conforme o espaçamento dos grupos amida ao longo da cadeia do polímero. Assim, quanto menor a sequência de grupos de metilenos entre os grupos amida, maior será a concentração destes grupos polares. Portanto, poliamidas com grupos amida mais próximos apresentam maior energia coesiva que poliamidas com sequências metilênicas maiores. Como consequência, os polímeros apresentaram uma maior densidade, rigidez, resistência à tração e compressão, resistência dielétrica, resistência a hidrocarbonetos, resistência à absorção de umidade e estabilidade dimensional. Ainda assim, o nylon apresenta, de maneira geral, T_f acima de 200 °C e cristalinidade variando entre 70 e 50% (BRYDSON, 1985; ARAÚJO, 2002).

2.2.5 Aplicações e viabilidade comercial dos MMFs

Segundo Zalba e colaboradores (2003), os MMFs têm suas aplicações divididas em dois grupos principais: (1) proteção térmica e (2) armazenamento de energia térmica. De maneira que a diferença entre esses dois campos de aplicação diz respeito à condutividade térmica do material utilizado. Em alguns casos de proteção térmica, ainda é possível encontrar materiais com valores mais baixos para a condutividade. Entretanto, nos sistemas de armazenamento de energia térmica, uma baixa condutividade pode significar um problema, uma vez que a capacidade para conduzir com rapidez a energia armazenada pode ser insuficiente (ZALBA et al., 2003).

Os MMFs podem ser utilizados na preparação de tecidos inteligentes utilizando materiais termorreguláveis. Para isso, são desenvolvidas fibras de mudança de fase por meio de blendas, polimerização por enxertia ou copolimerização de MMFs com polímeros têxteis, como os poliésteres e poliamidas, podendo ser aplicados no vestuário, roupa de cama, calçados, assentos, entre outros (CHEN et al., 2007; XI et al., 2016).

Os tecidos inteligentes regulados termicamente têm a função de absorver, armazenar e liberar o calor excessivo, regulando continuamente o microclima da pele, de maneira que

reagem instantaneamente às mudanças na temperatura ambiente. Quando ocorre aumento dessa temperatura, o MMF absorve o calor e o armazena no MMF fundido. No momento em que a temperatura diminui, o material libera a energia térmica previamente acumulada (COSTA, 2014).

O armazenamento de energia térmica também encontra aplicação na indústria automotiva, de maneira que um dispositivo com esta tecnologia pode armazenar o calor residual de um motor durante uma operação normal. Além disso, os dispositivos TES podem ser usados para fornecer calor durante o aquecimento do veículo, atenuando o problema de partida do motor a frio e reduzindo o consumo e a emissão de combustível (AVGHAD, 2016).

Na literatura ainda é possível encontrar mais uma ampla faixa de aplicações em sistemas de controle térmico, tais como: condicionamento térmico de edifícios, refrigeração de motores, armazenamento de alimentos em local refrigerado, proteção e controle da temperatura de componentes eletrônicos, ar condicionado de meios de transporte, conversão do calor em energia reutilizável, armazenamento de informações (memória de mudança de fase) e manutenção da temperatura em tubulações de óleos que fluem aquecidos, além das aplicações em sistemas de aquecimento de água, resfriamento do corpo humano através de tecidos inteligentes regulados termicamente e cozimento solar (ANISUR et al., 2013; SAXENA et al., 2013;VASU et al., 2017).

De modo geral, os MMFs têm alcançado um alto potencial de aplicações em sistemas que envolvem a utilização de energia térmica durante horas. Assim, para atender as diversas tecnologias que empregam os TES, a seleção para uma determinada aplicação dependerá de uma análise criteriosa das propriedades físicas e químicas de cada material a ser utilizado, como a duração do armazenamento, o custo, a temperatura de operação e a capacidade de armazenamento. Por isto, será apresentado nas próximas seções os materiais que pretendemos investigar como MMFs e que podem ser aplicados em sistemas que envolvam de operações em altas temperaturas.

2.3 Polímeros ambientalmente amigáveis

Os polímeros ambientalmente amigáveis devem ser desenvolvidos por meios sustentáveis de produção. Assim, as matérias-primas necessárias à fabricação destes polímeros devem vir preferencialmente de fontes naturais, renováveis e abundantes, como carboidratos, lipídios e proteínas. As emissões de gases de efeito estufa, especialmente gás carbônico, devem ser minimizadas durante a produção, bem como na utilização final. 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, restrição do uso de insumos tóxicos e a substituição a metais pesados 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 (STEVENSON, 2002; JEDLICKA, 2009).

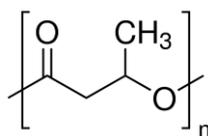
Além disso, a biodegradabilidade é imprescindível para que um polímero possa ser considerado ambientalmente amigável, uma vez que a biodegradabilidade é a capacidade de sofrer alterações nas propriedades físico-químicas do material resultante da ação de organismos vivos (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Sendo os microrganismos como as bactérias, fungos e algas os principais responsáveis por estas alterações, mas outros tipos de seres como insetos, peixes e mamíferos também podem participar do processo de biodegradação (CHANDRA; RUSTGI, 1998; LUCKACHAN; PILLAI, 2011).

Alguns polímeros sintéticos também podem ser considerados ambientalmente amigáveis, como os poliésteres alifáticos que possuem grupos hidrolisáveis em sua cadeia principal, tornando-os biodegradáveis. Assim, 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 pode ser destacado o PLLA e a PCL que são bastante empregados em produtos fármacos como substrato para biodegradação e também em matrizes para liberação controlada de drogas (BASTIOLI, 2014).

2.3.1 Poli(3-hidroxiбутирато)

O poli(3-hidroxiбутирато) ou poli(ácido 3-hidroxiбутírico) (P(3-HB)) é constituído por meros de 3-hidroxiбутирато, sendo o primeiro membro a ser identificado na família dos poli(hidroxiálcanoatos) (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 7 mostra a estrutura molecular deste polímero (SUDESH, 2000; SERRAFIM et al., 2003).

Figura 7 – Estrutura molecular do Poli(3-hidroxiбутирато).



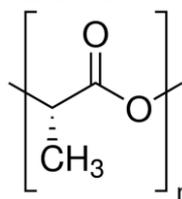
Fórmula linear: $[\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n$

O P(3-HB) é um termoplástico semicristalino de cadeia linear que possui massa molar média ponderal (M_w) variando de 100 a 10.000 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ e sua T_f é cerca de 170 °C. Este polímero apresenta 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).

2.3.2 Poli(Ácido L-Lático)

O Poli(Ácido L-Lático) (PLLA), resultante da polimerização do ácido L-lático, é um polímero da classe dos poli(α -hidróxi ácidos). O ácido lático é amplamente distribuído na natureza, sendo produzido por animais, plantas e alguns microrganismos. A molécula do ácido L-lático apresenta quiralidade, ou seja, não pode ser sobreposta à sua imagem especular plana. Dessa forma, este ácido apresenta enantiômeros levógiro (ácido L-lático – LLA) e dextrógiro (ácido D-lático – DLA) que diferem quanto ao sentido de rotação que provocam na luz planopolarizada (SODERGARD, 2002).

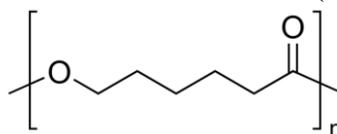
O PLLA é um termoplástico semicristalino com percentual de cristalinidade variando de 25 a 70 %; T_f em torno de 180 °C e M_w em torno de 100 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (WYPYCH, 2012). Este polímero tem a capacidade de ser biorreabsorvido quando exposto aos fluidos corpóreos ou aos fluidos que simulam o ambiente biológico, ou seja, a degradação do PLLA reflete a eliminação total do material e de seus subprodutos (compostos de baixa massa molar) através da reabsorção *in vivo*, sem efeitos colaterais residuais. Este fenômeno ocorre através da hidratação do material, seguida por atuações de enzimas, ou por hidrólise ácida passiva (não enzimática), resultando na diminuição da massa molar e alteração de propriedades mecânicas do polímero (BARBANTI et al., 2005). Na Figura 8 é mostrada a estrutura química deste polímero.

Figura 8 – Estrutura molecular do Poli(Ácido L-lático).

Fórmula linear: $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_n\text{H}$

2.3.3 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 9. 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 9 – Estrutura molecular da Poli(ϵ -caprolactona).

Fórmula linear: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_n$

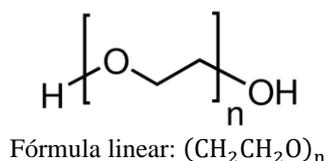
O PCL é um poliéster alifático, linear e hidrofóbico que se destaca na família das polilactonas. É um polímero semicristalino, porém sua cristalinidade tende a diminuir conforme o aumento da massa molar, variando de 57 a 76 %; possui massa molar média ponderal (M_w) variando de 10 a 210 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$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

2.3.4 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 10 – 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).

2.4 Degradação térmica do MMFs

A degradação térmica do MMF, baseado em material polimérico, ocorre quando o material é exposto a temperaturas elevadas, resultando em um processo no qual a energia térmica adicionada ao sistema é superior à energia das ligações inter e intramoleculares. Podendo esta energia de ligação ser influenciada tanto pelos constituintes da cadeia polimérica, quanto pelo número de ramificações presente nesta mesma cadeia. A exemplo do exposto, a Tabela 1 apresenta as energias das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais (SCHNABEL, 1981; HAN, 1995; DE PAOLI, 2009).

Tabela 1 – Energia de ligação para algumas das ligações químicas mais presentes em polímeros.

Tipo de Ligação	Energia de ligação (kJ·mol ⁻¹)
C–H primário	432
C–H secundário	410
C–H terciário	390
C–H aromático	460
C–C	348
C=O	612
C≡C	838
C–O	419
C=O aldeído	742
C=O cetona	746
C=O éster	750
C=O amida	750
O–H	465
O–CO	461
N–CO	360

Adaptado de DE PAOLI, 2009.

Durante a degradação térmica as ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de calor durante o aquecimento em um determinado período de tempo. Em outras palavras, apenas as moléculas que receberem uma quantidade mínima de energia poderão reagir quimicamente, sendo essa energia chamada de energia de ativação (ATKINS, 2006; DE PAOLI, 2009). Deste modo, é possível propor uma cinética geral para determinar a energia de ativação da degradação térmica de determinados polímeros (SCHNABEL, 1981; CONESA, 1996).

Para isto, pode ser utilizada uma suposição simplificada, onde a taxa de conversão/transformação durante uma reação é o produto de duas funções, uma dependendo exclusivamente da temperatura (T) e a outra dependendo unicamente da fração do material degradado (HATAKEYAMA, 1999; STARINK, 2003; ABOULKAS, 2010):

$$\frac{dx}{dt} = \beta \frac{dx}{dT} = k(T)f(x), \quad (5)$$

onde, $\frac{dx}{dt}$ é a taxa de conversão do material; β é a taxa de aquecimento (em $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); $k(T)$ é a constante específica da taxa de reação a uma determinada temperatura (T); e $f(x)$ é a função que descreve a conversão da reação através do grau de concentração do material degradado, definido pela Equação 6 (ZHOU, 2009).

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}, \quad (6)$$

onde m_0 é a massa inicial da etapa de degradação, m_t é a massa no instante t e m_f é a massa final. Além disso, a dependência da temperatura durante a degradação pode ser determinada pela Equação de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (7)$$

onde A é o fator pré-exponencial (também chamado de fator de frequência), E é a energia de ativação, T é a temperatura da amostra e R é a constante dos gases (ATKINS, 2006). Deste modo, a cinética da degradação do polímero pode ser descrita pela equação de Arrhenius (Equação 7) combinada com a equação da taxa de conversão (Equação 5) (ABOULKAS, 2010):

$$\beta \frac{dx}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (9)$$

Por meio desta equação é possível utilizar aproximações matemáticas baseadas nos parâmetros cinéticos das reações termoativadas. Estas aproximações, também chamadas de métodos ou modelos isoconversionais, acompanham a variação da temperatura em diferentes taxas de aquecimento, assim a energia de ativação poderá ser determinada em função da fração de conversão de massa do material polimérico (SOUZA et al., 2009; ACHILIAS et al., 2011; LIMA, 2019). Neste trabalho, os métodos isoconversionais utilizados para a determinação da energia de ativação da degradação térmica serão: o método de Lyon; o método de Starink; o método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS); e o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

A Tabela 2 mostra as equações de acordo com cada método utilizado para determinar a energia de ativação.

Tabela 2 – Equações utilizadas nos métodos isoconversionais para determinação da energia de ativação.

Método	Equação	Referência
Lyon	$\ln \left[\frac{\beta}{T} \right] = \ln \left[2 + \frac{E}{RT} \right] + \frac{E}{RT}$	LYON, 1997.
Starink	$\ln \left[\frac{\beta}{T^{1,92}} \right] = -1,0008 \frac{E}{RT} + C$	STARINK, 2003.
KAS	$\ln \left[\frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{Eg(x)} \right] - \frac{E}{RT}$	KISSINGER, 1957; AKAHIRA; SUNOSE, 1971.
FWO	$\ln \beta = \ln \left[\frac{AE}{Rg(x)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}$	FLYNN; WALL, 19660; OZAWA, 1965.

Fonte: A AUTORA, 2021.

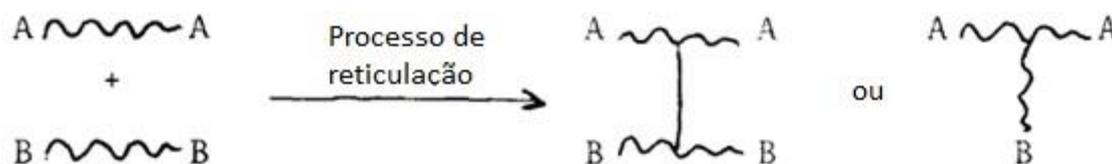
2.5 Copolimerização por enxertia induzida por radiação gama

A irradiação por raios gama é uma ferramenta muito útil para melhorar as propriedades físico-químicas de diversos materiais poliméricos através da ionização da estrutura do material irradiado. Os efeitos provenientes da interação entre a radiação gama e os diferentes tipos de polímeros são amplamente discutidos e relatados na literatura (CHARLESBY, 1960; CHAPIRO, 1962; BIGGIN, 1991; GUPTA et al., 2014).

A irradiação de materiais poliméricos encontra aplicações em diversas áreas de interesse, entre elas, a copolimerização por enxertia. Esta técnica é um método alternativo na qual a copolimerização é induzida pela radiação através da modificação na estrutura de materiais poliméricos. De maneira que esta modificação pode ser feita tanto a nível de superfície como também no interior da matriz polimérica, sendo o produto polimérico obtido no final deste processo chamado de copolímero de enxerto ou graftizado (do inglês *graft*, ‘enxerto’) (QUEIROZ, 1993; GUPTA et al., 2014).

Este copolímero de enxerto é composto de uma cadeia principal ao longo da qual existem novas cadeias poliméricas ligadas, chamadas cadeias enxertadas. Em síntese, o enxerto ocorre quando ramificações poliméricas são introduzidas em um polímero anteriormente linear, conforme o esquema apresentado na Figura 11, no qual as letras representam os materiais poliméricos.

Figura 11 – Ligações cruzadas entre dois polímeros A e B.



Fonte: Adaptado de CHAPIRO, 1977.

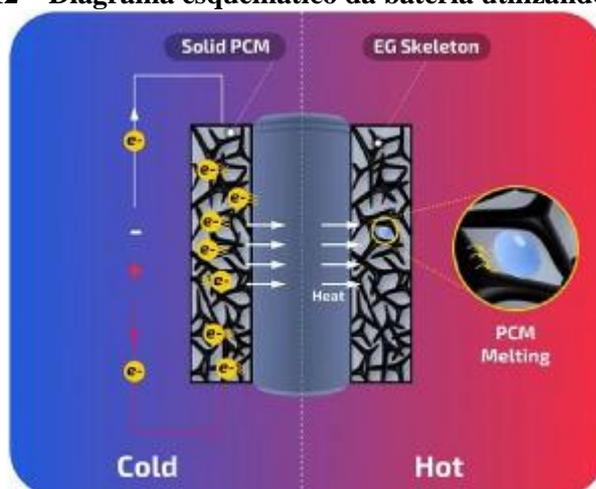
O mecanismo da copolimerização por enxertia é análogo ao da homopolimerização, sendo que as espécies iniciadoras são radicais poliméricos. A ativação da molécula do polímero através da radiação ionizante de alta energia ocorre a partir da transferência da energia para a matéria através da interação com os elétrons atômicos levando a ionização ou excitação, um processo que é essencialmente independente da temperatura e da estrutura molecular do material. Assim, a radiação ionizante ativará qualquer molécula que poderá ser usada para iniciar reações de enxerto (CHAPIRO, 1977; QUEIROZ, 1993).

A reação de enxertia pode ser dividida em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação os polímeros ao serem expostos à radiação ionizante produzirão radicais iniciadores da reação, onde a velocidade de formação desses radicais dependerá unicamente da intensidade da radiação. Durante a etapa de propagação a velocidade da reação dependerá da concentração desses radicais livres. Finalmente, a reação dá-se por finalizada quando ocorre a combinação de dois macro-radicaís, na qual o copolímero de enxerto é obtido.

2.6 Recentes desenvolvimentos de MMFs

Luo e colaboradores (2021) investigaram a utilização de uma parafina (OP44E) condutora de eletricidade impregnada ao Grafite Expandido (GE) para atuar como Material de Mudança de Fase (MMF) no gerenciamento térmico de uma bateria de íons de lítio, conforme o esquema da Figura 12.

Figura 12 – Diagrama esquemático da bateria utilizando o MMF.



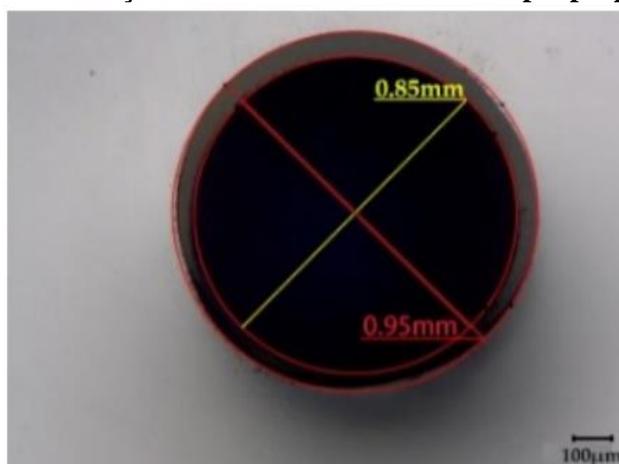
Fonte: LUO et al., 2021.

Neste compósito, o GE forneceu a matriz de suporte para a parafina com o objetivo de evitar vazamento de líquido e também contribuir com a rede de condução de energia térmica e elétrica. Deste modo, a concentração do GE foi estudada em 20, 30, 40, 50, 60 e 70 % em massa, onde foi observado aumento na condutividade térmica do compósito em até 960%, conforme a concentração do GE aumentava.

Este MMF atuou integrando o aquecimento e resfriamento da bateria, aquecendo devido ao efeito Joule e resfriando com o armazenamento térmico. De modo que, a uma tensão de 3,4V, o MMF pode aquecer uma célula de 8 módulos a 13,4 °C/min com uma diferença de temperatura máxima entre as células de 3,3 °C. Enquanto isso, o MMF também foi capaz de reduzir a temperatura da bateria de 77 °C para 43°C, absorvendo o calor gerado para evitar o superaquecimento. Assim, a temperatura da bateria pode ser mantida dentro de 20 °C ~ 55 °C para todo o processo de carga e descarga. Em posse desses resultados, o gerenciamento térmico de temperatura pôde ser estendido para um pacote de bateria ampliado. Este novo formato permaneceu fornecendo um ambiente térmico confortável de 20 a 55 °C para as baterias que operavam em condições de temperaturas extremas que ia de -40 °C a 50 °C.

Yan (2021) investigou uma fibra oca e flexível de polipropileno (PP) preenchida com o polietilenoglicol 1000 (PEG1000), usando uma tecnologia de enchimento microfluídica para atuar como MMF (Figura 13). Esta fibra armazena e libera o calor latente de fusão além de garantir a reversibilidade térmica e ajudar nas propriedades mecânicas.

Figura 13 – Seção transversal do filamento de polipropileno.



Fonte: YAN et al., 2021.

Os resultados da análise térmica mostraram que as entalpias de fusão e solidificação do MMF envolto pela fibra de PP foram pouco influenciados pela restrição, em comparação com PEG1000 não confinado. A proporção para o enchimento máximo de PEG1000 dentro do filamento tubular do PP foi de aproximadamente 83% em massa, e a respectiva eficiência térmica foi de 97%, provando que a fibra de PP basicamente não teve efeito no comportamento de mudança de fase do PEG1000 confinado. Entretanto, a fraca aderência do PEG na superfície interna das fibras PP favoreceu a formação e agregação de bolhas na interface núcleo-bainha, o que levou a diferentes comportamentos de cristalização do PEG1000 na matriz de MMF. De modo que, verificou-se que quanto menos bolhas, maior a eficiência térmica.

A estabilidade térmica do PEG não foi afetada pelo revestimento de PP e a entalpia de fusão das fibras preenchidas com MMF permaneceu inalterado após 30 ciclos de aquecimento/resfriamento. Comprovando a reversibilidade do armazenamento e liberação de calor latente de fusão, bem como a confiabilidade dessa fibra com o MMF.

As fibras de PP também mostraram propriedades de tração suficientes para um processamento têxtil cuidadoso com módulo de Young máximo e tensão de tração final de 2,6 e 0,25 GPa, respectivamente.

Um teste de desempenho de isolamento térmico revelou ainda um pico significativo de liberação de calor em tecidos de lã-poliâmida tricotados contendo 10% em massa das Fibras de PP preenchidas com PEG1000, bem como uma constante de temperatura começando no início de cristalização de PEG e permanecendo a 25–26 °C por cerca de 5 min.

Lecuona e colaboradores (2013) avaliaram um fogão solar portátil de concentração do tipo parabólico, incorporando a este uma panela de uso comum, como mostrado na Figura 14.

O comportamento termossolar observado foi referente às condições climáticas da cidade de Madrid na Espanha.

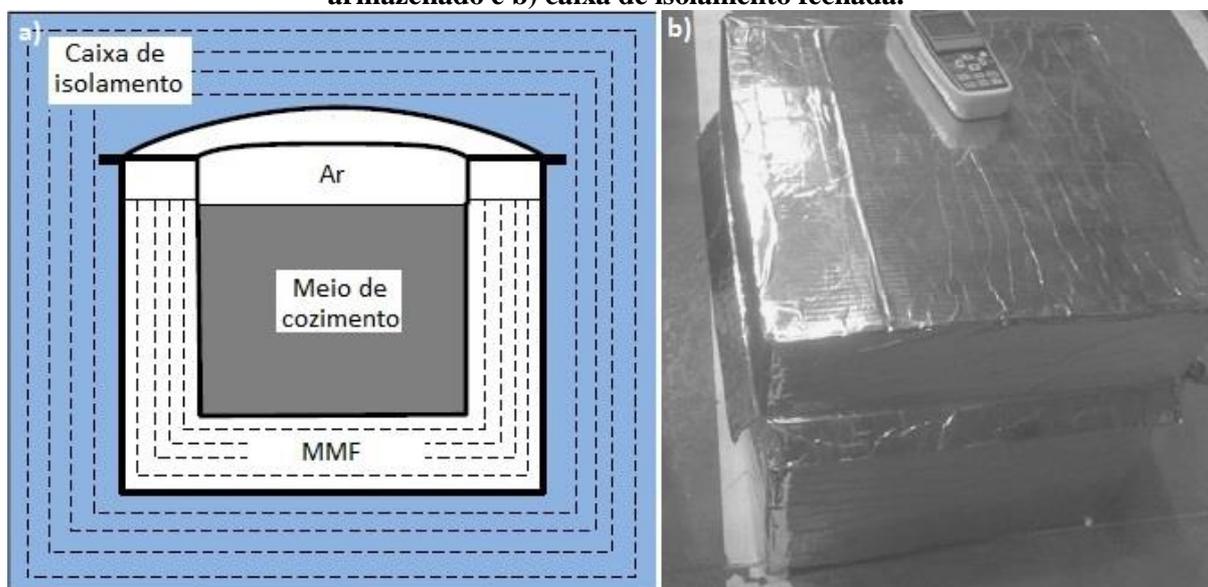
Figura 14 – (a) Fogão solar em operação, (b) calor do Sol focado na panela e (c) interior da panela com água.



Fonte: LECUONA et al., 2013.

Nesta pesquisa, foi utilizada uma panela de aço, formada por dois cilindros coaxiais (um interno e outro externo), pintada externamente com tinta preta. O espaço entre estes cilindros foi preenchido por dois tipos de MMF: parafina técnica e eritritol (Figura 15). A caixa de isolamento foi construída manualmente de papelão e recoberta interna, e externamente, com papel alumínio para minimizar as perdas de calor e reduzir a absorção de umidade. A espessura da parede da caixa varia conforme a quantidade de MMF utilizada no experimento. Além disso, o espaço interno da caixa deve obedecer às dimensões da panela para que esta permaneça de maneira mais apertada possível. A temperatura dos MMFs foi medida utilizando um termopar inserido em duas aberturas no topo da panela e a irradiação solar foi medida utilizando um equipamento Mac-Solar.

Figura 15 – a) Esquema de isolamento da panela utilizada no cozimento com o calor armazenado e b) caixa de isolamento fechada.



Fonte: Adaptado de LECUONA et al., 2013.

Os autores concluíram que este fogão solar portátil com armazenamento de calor latente de fusão, baseado nos MMFs utilizados no estudo, revela possíveis tendências que devem ser confirmadas com experimentação prolongada. Obedecendo as condições climáticas de Madrid, tais tendências são: a parafina técnica se mostrou melhor adaptada que o eritritol como MMF e o aprimoramento da condutividade térmica dos MMFs não mostrou vantagem clara no armazenamento. Além disso, a possibilidade de cozinhar neste fogão até três refeições para uma família tanto no verão, bem como no inverno.

3 MATERIAIS E MÉTODO

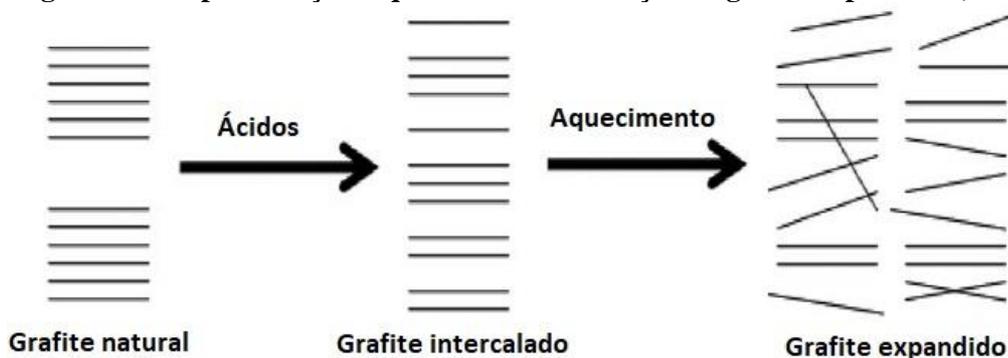
Foram utilizadas amostras de grafite intercalado com ácido sulfúrico (Sigma Aldrich), P(3-HB) (PHB Industrial Ltda., lote 122/2007, M_n de 543.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) na forma de pó, PLLA na forma de fio, PCL (Sigma Aldrich, M_n de 10.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) na forma de pellets, PEO (Sigma Aldrich, M_n de 600.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) na forma de pó, 1,6-diaminohexano ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) (Sigma Aldrich), cloreto de sebacoíla ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$), heptano (C_7H_{16}), Caulim (Itapoama Mineração Ltda.), clorofórmio destilado (CHCl_3), metanol (CH_3OH), Irgafos 168 e o Cyanox XS4.

3.1 MMF de forma fixada com Grafite Expandido

3.1.1 Expansão do grafite

O processo de expansão do grafite se dá por meio da intercalação do grafite natural em flocos com certos agentes intercalantes, como demonstrado na Figura 16. Para isto, foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) para intercalar as camadas do grafite natural. Em seguida, o grafite foi irradiado em forno de micro-ondas (marca Consul, 700 W de potência) por aproximadamente 5 min, para que ocorresse a expulsão dos agentes intercalantes e, conseqüentemente, promovesse a expansão no volume do grafite. Após esse processo obtém-se então, o Grafite Expandido (GE) (WISSLER, 2006; YANG et al., 2014; PRADHAN; SWAIN, 2016).

Figura 16 – Representação esquemática da formação do grafite expandido (GE).



Fonte: Adaptado de Pradhan; Swain, 2016.

3.1.2 Preparação dos MMFs de forma fixada com GE e Caulim

A impregnação a vácuo foi utilizada na confecção dos MMFs de forma fixada. Na qual, os polímeros PHB e PLLA foram impregnados aos materiais de suporte, Grafite Expandido (GE) e Caulim, em concentrações de 10, 15 e 20 % em massa.

Este processo de impregnação seguiu a mesma metodologia descrita para o GE (ATINAFU et al., 2020; LI et al., 2012; LIU et al., 2014) e para o Caulim (GE et al., 2020; LI et al., 2015; LV et al., 2016; MEMON et al., 2013; SARI et al., 2015). De modo que, os MMFs e os suportes foram dispostos em Kitasato de 250 mL; o aparato foi conectado a uma bomba de vácuo por 30 min, para garantir a total retirada do ar presente nos poros do grafite e entre os grãos do caulim; posteriormente, o Kitasato foi aquecido, em banho de óleo, até que se alcançou uma temperatura de 10 °C acima da fusão de cada um dos polímeros (para que estes se mantivessem fundidos durante todo experimento). Após fundir, seu conteúdo foi misturado por agitação mecânica, continuando o processo por 1 h, na referida temperatura. Ao final, estas misturas foram resfriadas à temperatura ambiente, sendo todas as amostras produzidas em duplicata.

Para analisar o desempenho térmico desses MMFs, as amostras foram prensadas a seco para a confecção das pastilhas, com raio de aproximadamente 7 mm e altura de 3 mm, como mostra a Figura 17. Por meio dessas pastilhas foi possível determinar a concentração ideal do material de suporte.

Figura 17 – Pastilha de Material de Mudança de Fase preparada em laboratório.



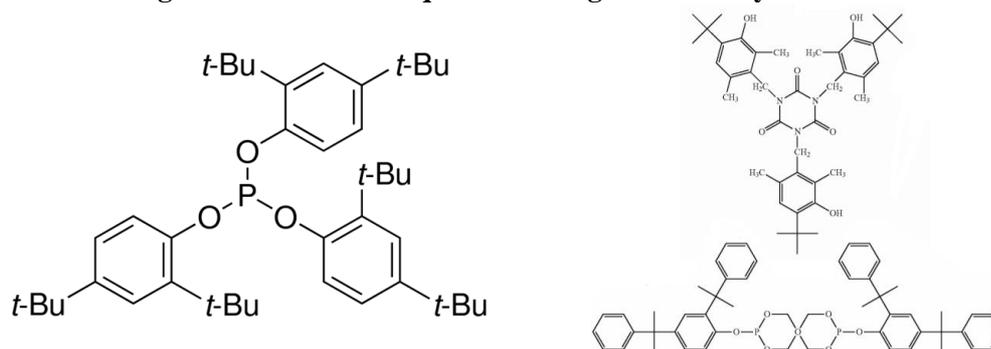
Fonte: A AUTORA, 2021.

3.2 Aditivação do PHB

A aditivação do PHB ocorreu objetivando a melhoria na estabilidade térmica do polímero, uma vez que foram encontrados problemas nesta estabilidade em trabalhos anteriores (SILVA, 2017). Para isso, foram utilizados os antioxidantes Irgafos 168 (Tris(2,4-ditert-butilfenil)fosfito) e o Cyanox XS4 (1,3,5-Tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil benzil)-1,3,5-

triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)-trione; bis (2,4-dicumilfenil) pentaeritritol difosfito), já relatados na literatura como bons estabilizantes térmicos para sistemas poliméricos (PEÑA et al., 2001; SANTOS, 2007; BEIßMANN et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2016), suas respectivas estruturas químicas podem ser visualizadas na Figura 18.

Figura 18 – Estrutura química do Irgafos 168 e Cyanox XS4.



Fonte: Adaptado de SpecialChem, 2021.

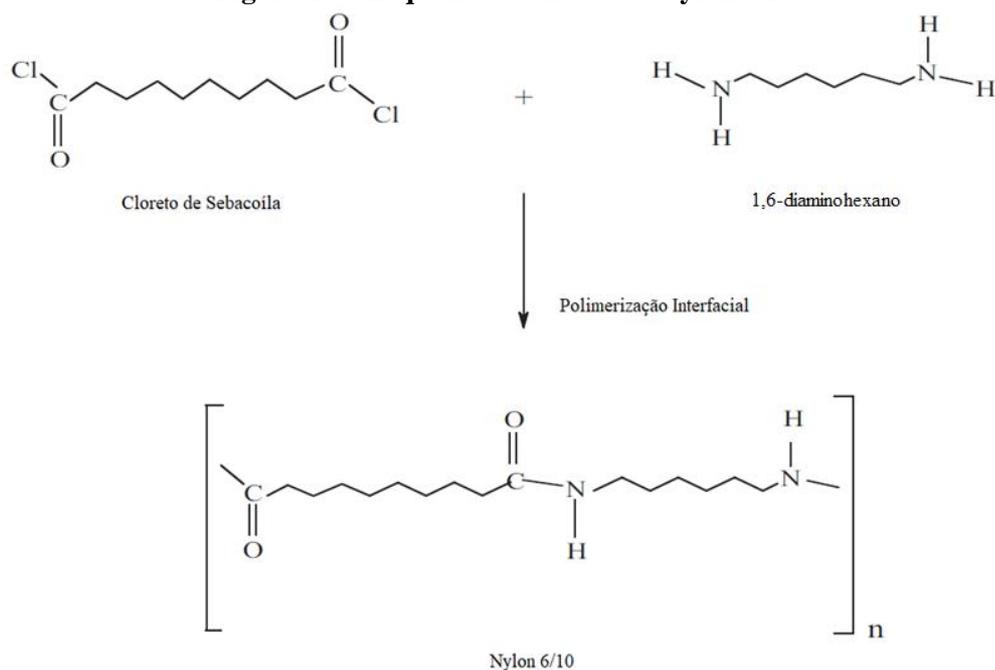
Ambos aditivos foram misturados ao PHB e solubilizados em clorofórmio destilado (CHCl_3), em concentrações de 0,5 %, 0,75 % e 1,00 %. Estes compostos foram então, agitados durante 24 h e a solução final foi evaporada totalmente à temperatura ambiente.

O procedimento seguinte se deu pela impregnação a vácuo com o GE e o Caulim, como demonstrado na seção anterior.

3.3 Síntese do Nylon

A síntese do nylon foi realizada a partir da polimerização interfacial entre dois líquidos. Para isso, foram utilizadas duas soluções, com volumes iguais (50:50), de cloreto de sebacoíla ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$) em heptano (C_7H_{16}) e 1,6-diaminohexano ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$) em água deionizada (H_2O). A princípio, a solução com o cloreto de sebacoíla foi lentamente derramada sobre a solução com o 1,6-diaminohexano, formando duas fases. A reação ocorreu na interface entre as duas soluções, formando assim um material com 16 átomos de carbono na sua estrutura polimérica, sendo 6 átomos advindos do 1,6-diaminohexano e 10 átomos do cloreto de sebacoíla (como é exemplificado no esquema da Figura 19).

Figura 19 – Esquema da síntese do Nylon 6/10.



Adaptado de KOLAWOLE et al., 2007.

Em seguida, com uma pinça, o polímero foi retirado e enrolado para formar o fio de nylon. À medida que se removia o nylon, ele saía naturalmente e a reação continuava quando os reagentes voltavam a entrar em contato entre si, permitindo que uma longa cadeia de fio de nylon fosse formada até que o reagente acabasse.

3.4 Copolimerização por enxertia

A copolimerização por enxertia foi realizada através da irradiação dos polímeros por raios gama. Para isso, o nylon comercial foi lavado com uma concentração de 2 g/l de detergente não iônico durante aproximadamente 40 min a 70 °C em um agitador mecânico, seguido por uma lavagem com água e a secagem (TRIVEDI; MEHTA, 1975).

Para a copolimerização foram utilizados PEO e o PCL no seu estado fundido, aos quais o nylon foi “atritado” até que sua superfície se encontrasse toda encoberta por estes polímeros. Estas amostras foram irradiadas com radiação gama por uma fonte de ^{60}Co nas seguintes doses: 15, 25, 50 e 100 kGy, uma vez que estas doses são citadas na literatura como uma faixa de dose que possibilita a copolimerização por enxertia no nylon (JUNG et al., 2007; TING et al., 2015). Após a irradiação, cerca de 5 dias depois, as amostras de Nylon/PEO e Nylon/PCL foram

lavadas com água destilada sob agitação mecânica, durante 1 h, para a remoção do excesso dos polímeros PEO e PCL.

3.5 Caracterização dos MMF de forma fixada.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O acompanhamento da morfologia dos MMFs foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); e a caracterização química das amostras foi analisada pela Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Estas análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) na Universidade Federal de Pernambuco, utilizando um equipamento da TESCAN, modelo MIRAI 3 com filamento de FEG e um sensor de EDS da fabricante Oxford acoplado. Este método permitiu analisar a estrutura das superfícies e a composição química 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 e ao Caulim.

3.5.2 Análise de Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho e verificar possíveis interações químicas entre os MMFs com o GE e o Caulim, bem como as interações entre os MMFs e as fibras de nylon, foi utilizado o equipamento FT-IR (Jasco, modelo 4600 equipado com acessório de reflexão atenuada - *Attenuated Total Reflectance* - ATR ProOne, cristal de ZnSe) do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas no Departamento de Energia Nuclear na Universidade Federal de Pernambuco (LPN/DEN/UFPE) com 4 cm^{-1} de resolução e 32 scans por espectro, intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

As possíveis interações químicas obtidas pelos espectros de FT-IR foram confirmadas por meio da Análise de Componentes Principais (PCAs) utilizando o software Unscrambler® (CAMO S.A.) versão 9.7. De modo que esta análise consiste em projetar a matriz de dados, representando as variações presentes em muitas variáveis através de um número menor de fatores.

3.5.3 Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas através de ensaios termogravimétricos (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) (Simultaneous Thermal Analyzer STA - TGA/DSC2 Mettler Toledo) no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN/DEN/UFPE), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, intervalo de temperatura variando de 25 a 600 °C, em atmosfera controlada de oxigênio ou nitrogênio e fluxo de 50 mL/min.

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 específica. Dessa forma, foi possível acompanhar o comportamento da degradação térmica dos MMFs estudados, bem como a energia de ativação envolvida neste processo. Já a análise de DSC verifica o fluxo de calor entre a amostra e uma referência, quando submetidas a eventos térmicos. Através desta análise, foi obtida a entalpia de fusão das amostras a partir da integração da área dos picos endotérmicos relacionados à fusão.

Além disso, por meio da análise de DSC também foi possível calcular o grau de cristalinidade dos compósitos através da seguinte equação:

$$\Delta X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100, \quad (4)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra e ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. De modo que foram utilizados para ΔH_0 os valores de 146 J/g para o PHB (MA et al. 2020; RAPA et al., 2015), 93 J/g para o PLLA, (HEELEY et al., 2020; RAZAVI; WANG, 2019; YU et al., 2014) e 213 J/g para o Nylon (CHAPMAN et al., 2020).

A variação da entalpia envolvida nos ciclos dos MMFs foi analisada pelo calor de fusão. Para isto, as amostras foram submetidas a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento, em uma faixa de 100 a 200°C para o PHB e 90 a 190 °C para o PLLA, onde estes ciclos foram encerrados quando a redução da entalpia de fusão atingia cerca de 60 % do valor medido no primeiro ciclo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Materiais de Mudança de Fase com suporte de Grafite Expandido e Caulim

4.1.1 Estabilidade dimensional dos MMFs de forma fixada

Os MMFs definem suas aplicações principalmente pela temperatura de mudança de fase e seu calor latente de fusão. Sendo assim, quanto maior o calor latente sob uma temperatura de fusão adequada para a aplicação, melhor será seu desempenho. Deste modo, é imprescindível obter a maior razão de massa dos MMFs nos compósitos para que tenhamos maior calor latente (ZHANG et al., 2016). Entretanto, os materiais de suporte são fundamentais para que não ocorram vazamentos na transição sólido-líquido dos MMFs, sendo este fenômeno identificado por diversos trabalhos na literatura (FENG et al., 2019; HUANG et al., 2017; MALEKI et al., 2019; UMAIR et al., 2019; ZHANG et al., 2016). Portanto, é de extrema importância a determinação da concentração ideal desses suportes nos compósitos estudados.

Para determinar esta concentração foi realizado um aquecimento de todas as pastilhas, numa temperatura tal que mantivesse os MMFs fundidos por um período de 24 h. Desse modo, foi possível relacionar as deformações na geometria das pastilhas, ocasionadas pelo vazamento dos MMFs, com a concentração utilizada.

Assim, foi observado que as menores concentrações dos materiais de suporte apresentaram um ligeiro escoamento dos MMFs, percebido pela forte interação das pastilhas com a superfície de contato da placa ao qual foram aquecidas. Ponderando estas considerações, a concentração mínima ideal para a devida caracterização dos MMFs foi determinada em 10% de Grafite Expandido e Caulim. No qual, o GE e o Caulim atuam unicamente como material de suporte, sem armazenar energia térmica na forma de calor latente de fusão.

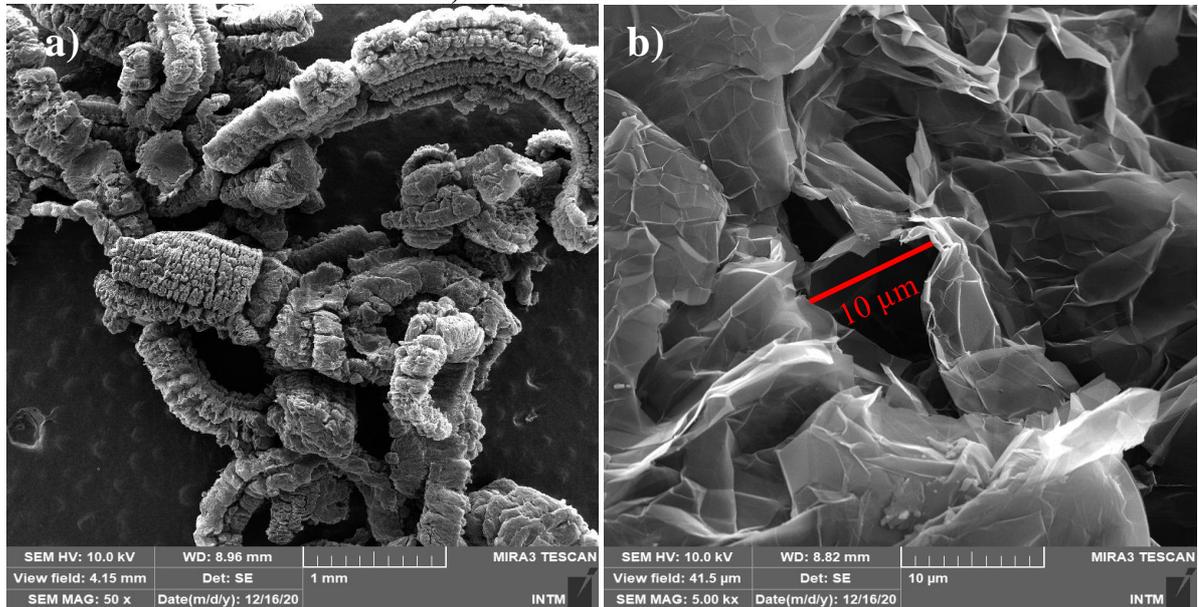
4.1.2 Estudo com o PHB

4.1.2.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

A morfologia da superfície do Grafite Expandido se apresenta com uma estrutura sanfonada, Figura 20(a), contendo uma ampla rede de microporos, como é possível observar na marcação da Figura 20(b). Esta estrutura apresenta grande área superficial, que possibilita excelente capacidade de absorção e permite que o MMF penetre nesses poros através de forças

de capilaridade, evitando o escoamento do polímero quando submetido ao processo de fusão (TANG et al., 2015).

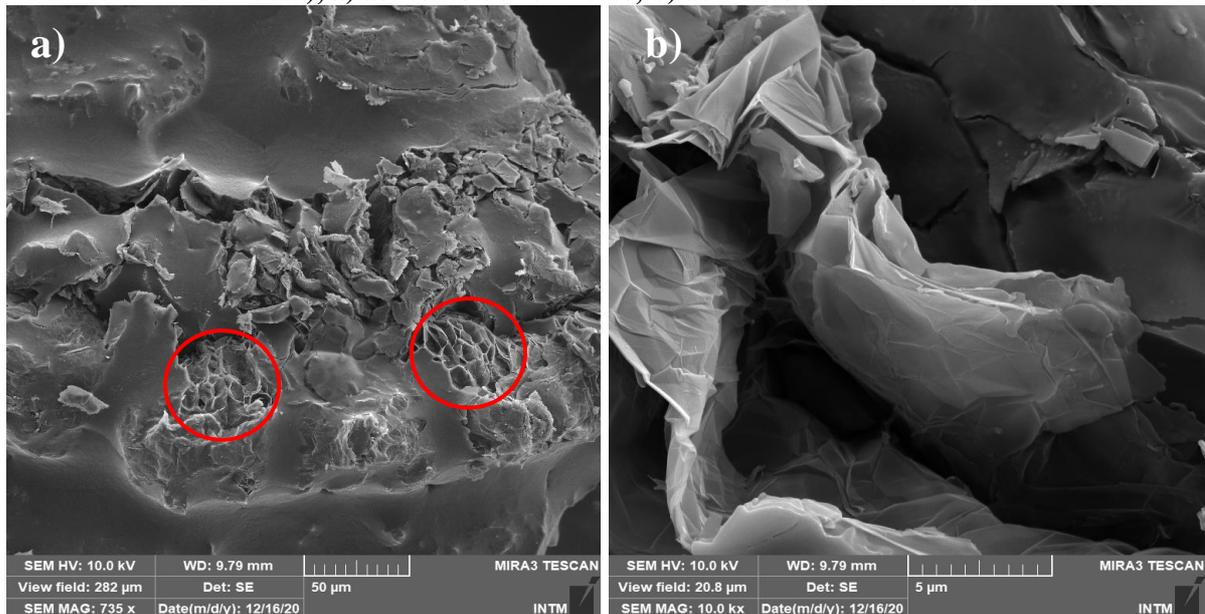
Figura 20 – Micrografia eletrônica de varredura do grafite expandido, a) aumento de 50 vezes; b) aumento de 5.000 vezes.



Fonte: A AUTORA, 2021.

A disposição do PHB aos poros do GE pode ser visualizada na Figura 21(a). Nesta imagem, é possível observar a distribuição do polímero em uma morfologia irregular devido a porosidade do GE. Ainda é possível perceber a conservação dos poros mesmo após o processo de impregnação, como mostrado nas marcações da Figura 21(a) e (b), o que influenciará diretamente na eficiência da propagação do calor no interior da amostra.

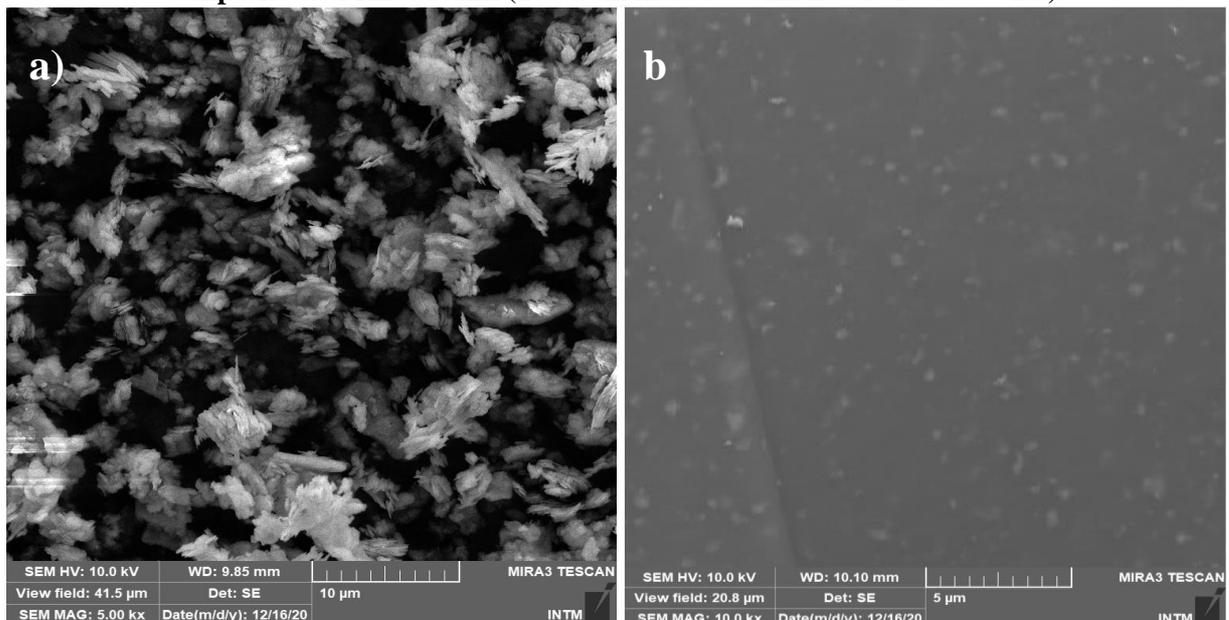
Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura para o compósito de PHB/GE (10 % em massa), a) aumento de 735 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.



Fonte: A AUTORA, 2021.

A estrutura do caulim utilizado na confecção do MMF, bem como a distribuição do PHB sobre as folhas desse mineral podem ser visualizadas na Figura 22, sendo possível observar a distribuição uniforme do MMF ao suporte.

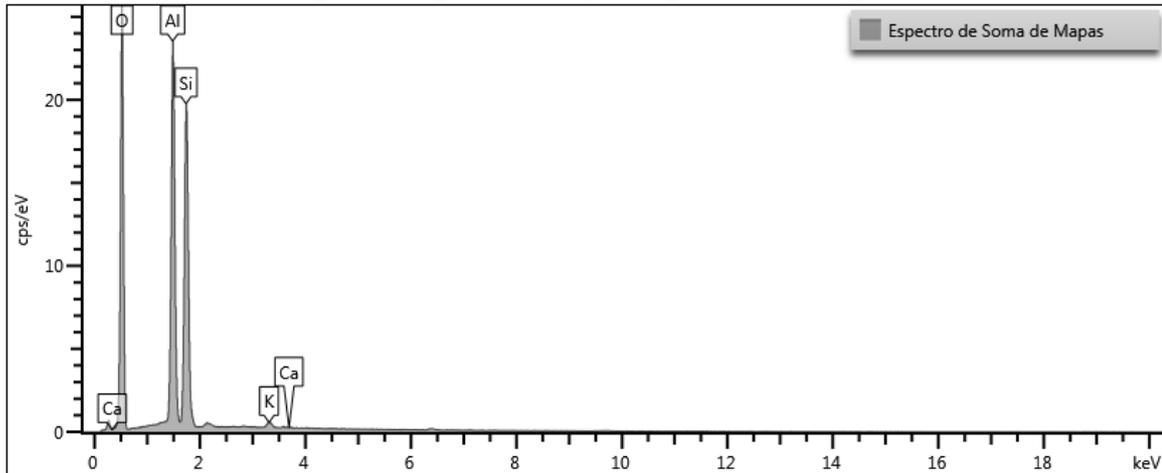
Figura 22 – Micrografia eletrônica de varredura para a) Caulim (aumento de 5.000 vezes) e b) compósito de PHB/Caulim (10 % em massa e aumento de 10.000 vezes).



Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Figura 23 é possível visualizar o espectro da composição química do caulim, obtida pela técnica de EDS. Deste modo, foram identificadas as concentrações dos principais elementos em 59,98 % de Oxigênio, 19,80 % de Silício e 19,69 % de Alumínio, corroborando com a composição química teórica para este silicato. Os demais picos presentes na amostra são referentes ao ouro (utilizado no processo de metalização da amostra) e a possíveis ruídos.

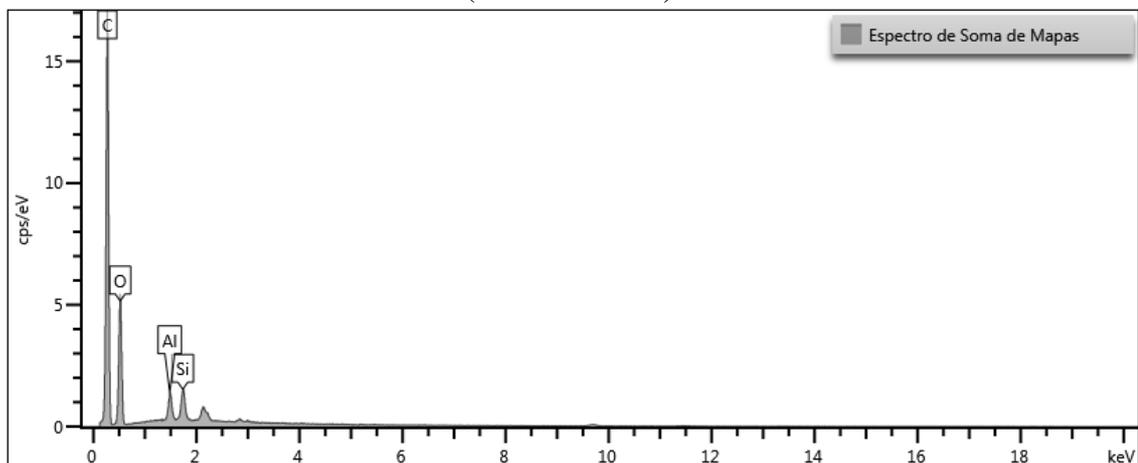
Figura 23 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o Caulim.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Figura 24 é observado o espectro de EDS para o compósito de PHB/Caulim (10% em massa). Diferente das concentrações obtidas para o Caulim, neste novo espectro é possível identificar a presença do carbono (60,20 %) como sendo o principal constituinte dessa amostra, seguindo com o oxigênio (37,34 %), silício (1,24 %) e alumínio (1,21 %). Esta alteração na concentração da composição se deve à presença da grande cadeia de carbono do PHB, podendo também estar relacionada à falta de homogeneidade da amostra.

Figura 24 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito de PHB/Caulim (10% em massa).



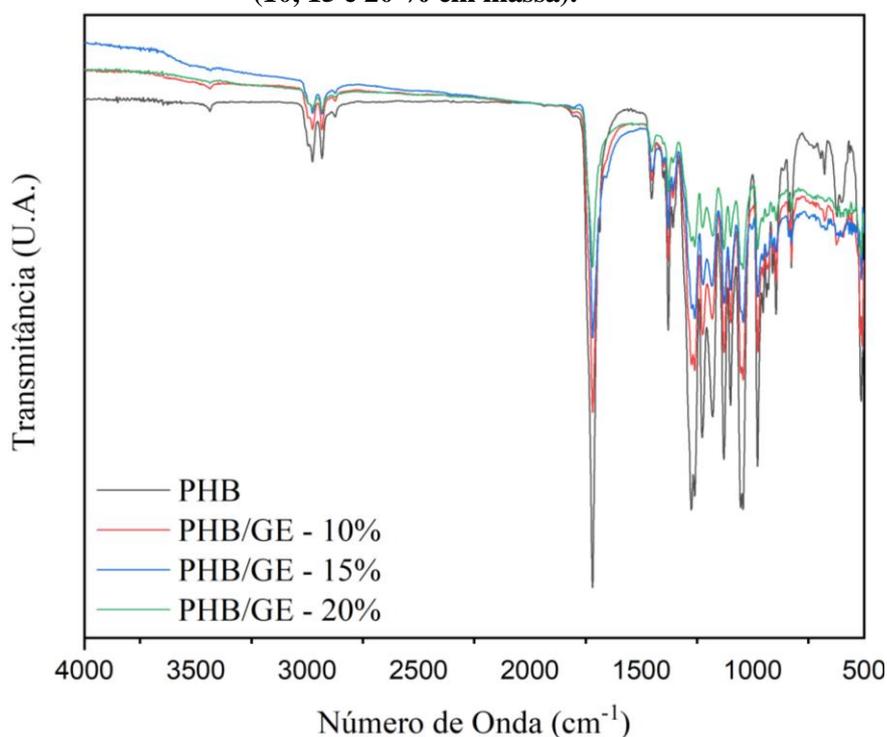
Fonte: A AUTORA, 2021.

Os espectros de EDS para o GE e o compósito PHB/GE também foram analisados, sendo identificados como principais constituintes o carbono e o oxigênio. Todavia, a presença desses elementos já era esperada, não acrescentando mais informações a estes materiais. Entretanto, as espectroscopias podem ser visualizadas na Figura 58 no Apêndice que consta no final deste trabalho.

4.1.2.2 *Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)*

Os espectros de FTIR para as amostras de PHB com e sem a impregnação do GE são apresentados na Figura 25. Esses espectros demonstram que o PHB apresenta bandas características como a vibração CH em 2928 cm^{-1} , o estiramento da carbonila (C=O) em 1718 cm^{-1} , estiramento da ligação C–C em 979 cm^{-1} e estiramento C–O em 1281 cm^{-1} . Apresenta ainda a banda de deformação angular simétrica do grupo CH_3 em 1381 cm^{-1} e a banda típica de conformação helicoidal em 1228 cm^{-1} . Os espectros do PHB após a impregnação do GE (com 10, 15 e 20% em massa) seguiram a mesma tendência das bandas do PHB, sem provocar deslocamento ou o surgimento de novas bandas.

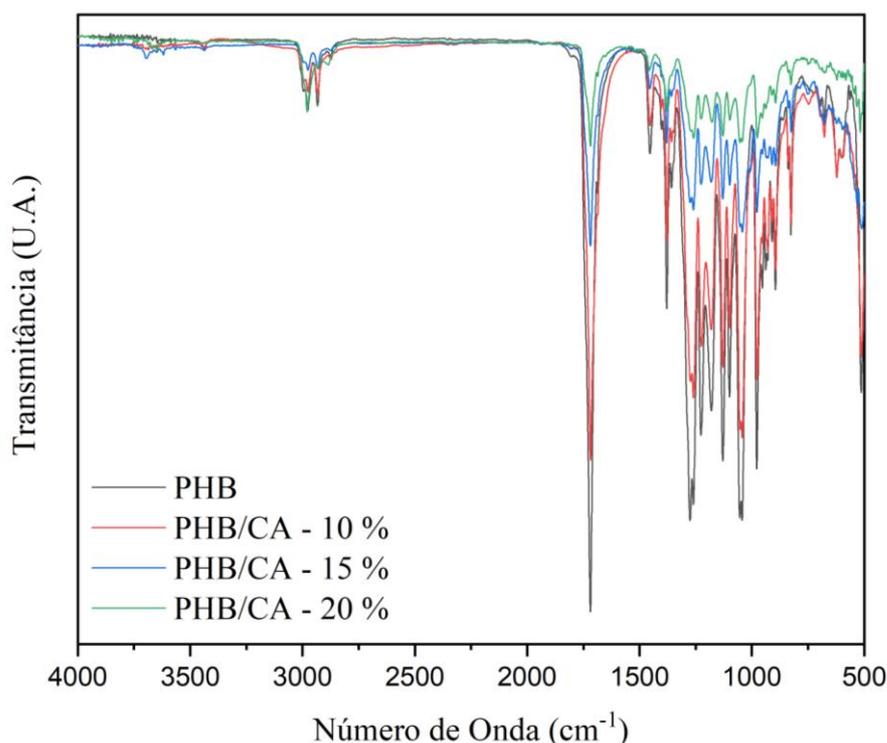
Figura 25 – Espectros FTIR do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito PHB/GE (10, 15 e 20 % em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Figura 26 são visualizados os espectros de FTIR para as amostras de PHB e compósito PHB/Caulim. Nestes espectros, é possível verificar que as bandas para os compósitos de PHB/Caulim quase não sofrem alterações, a não ser por uma pequena banda em torno de 3600 cm^{-1} que pode estar relacionada ao estiramento O-H do Caulim (MEMON et al., 2013; SARI, 2015). Quando comparadas as concentrações do Caulim, identificamos bandas com menores intensidades para as maiores quantidades de Caulim nas amostras. Outras possíveis alterações devido à influência do Caulim podem não aparecer por estarem sobrepostas pela grande quantidade de PHB presente nas amostras. Ademais, os espectros de FTIR do Caulim e do GE podem ser visualizados na Figura 60 no Apêndice que consta no final deste trabalho.

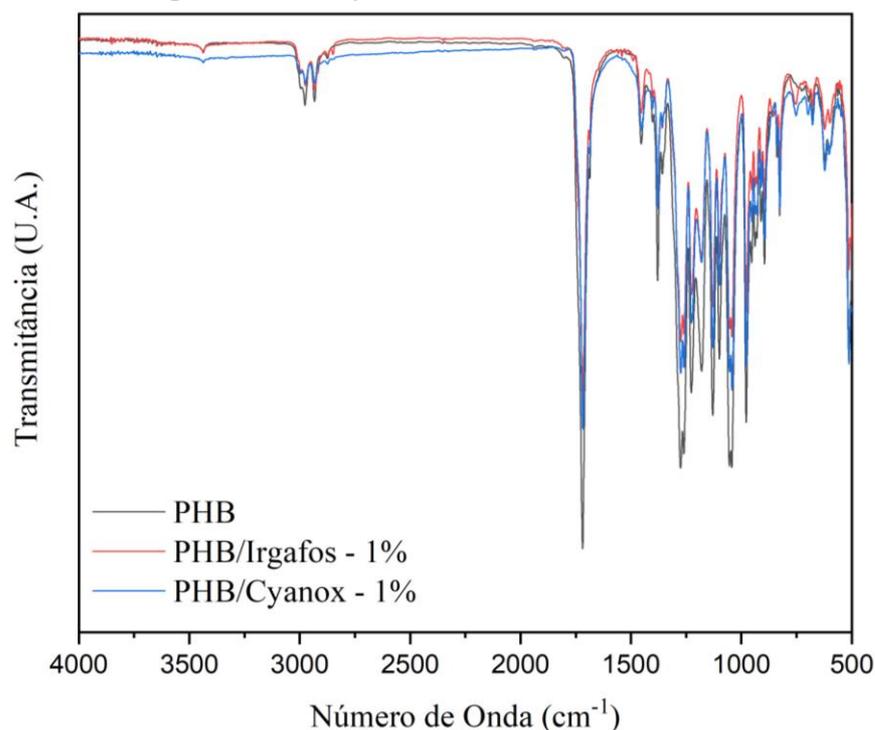
Figura 26 – Espectros FTIR do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito PHB/Caulim (10, 15 e 20 % em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

Ensaio preliminares de estabilidade térmica revelaram que o PHB inicia degradação após poucos ciclos de aquecimento-resfriamento. Para alcançar maior estabilidade térmica foi realizada a aditivação do PHB com os antioxidantes Irgafos 168 e o Cyanox XS4. Os espectros de FTIR do PHB e do PHB aditivado na concentração 1,0% em massa dos referidos aditivos são apresentados na Figura 27 que mostra pequena influência na banda de deformação angular referente ao grupo etila em 752 cm^{-1} para as amostras aditivadas.

Figura 27 – Espectros FTIR para o poli(3-hidroxi-butirato) e poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Irgafos 168 ou Cyanox XS4 (ambos 1,0 % em massa).

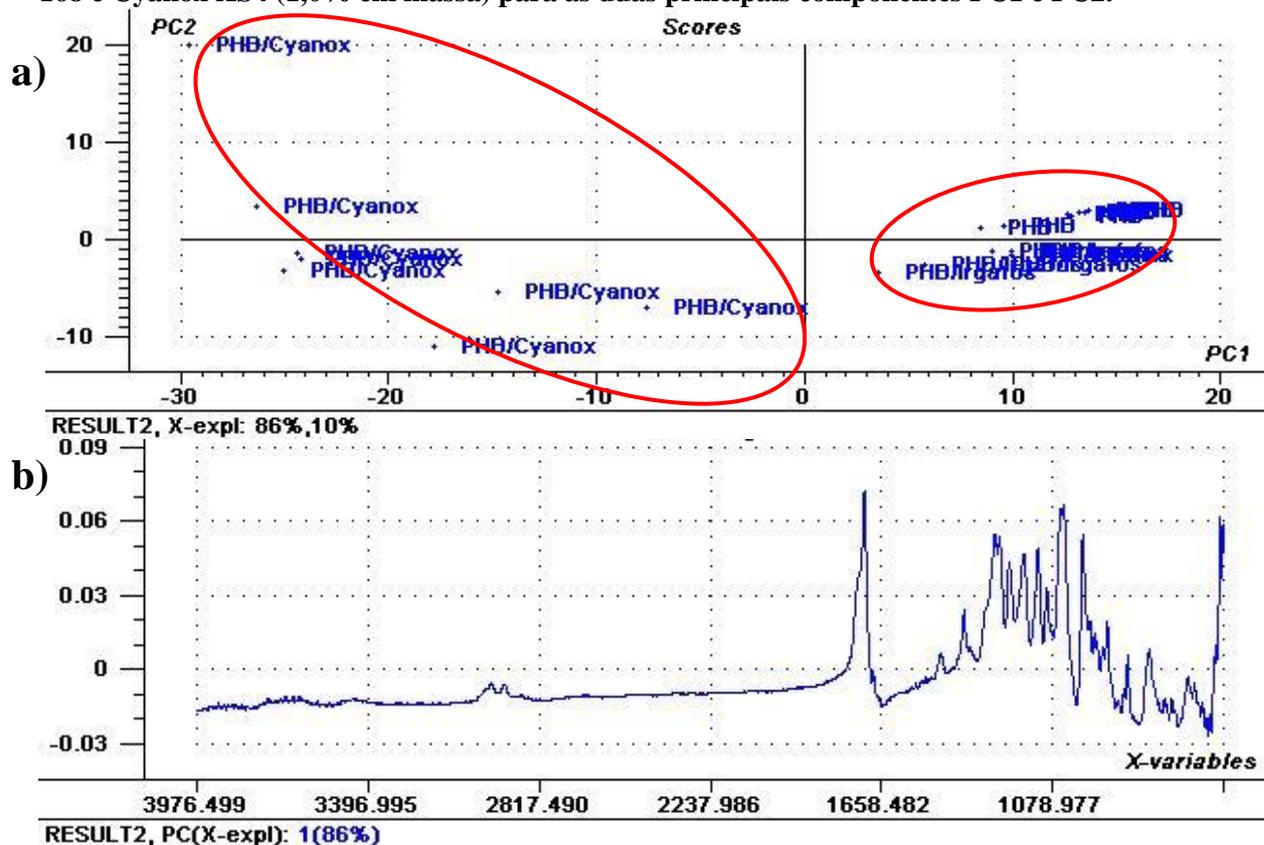


Fonte: A AUTORA, 2021.

Para confirmar a alteração encontrada nos espectros da figura acima e verificar outras possíveis interações entre o PHB e os aditivos, foi utilizada a Análise de Componentes Principais (PCA). Esta análise identifica estatisticamente as menores diferenças nas bandas dos espectros de transmissão do infravermelho e agrupa as amostras que possuem as mesmas características espectrais. Deste modo, o gráfico da Figura 28(a) mostra a formação de dois grupos distintos e bem definidos, que isolam as amostras aditivadas com o Cyanox e indicam igualdade nos agrupamentos da cadeia do PHB mesmo após a aditivação com o Irgafos. Esses agrupamentos também podem ser observados no trabalho de Giaquinto et al. (2017), uma vez que as amostras foram agrupadas de acordo com a composição do PHB aditivado com óleo de canola.

Na Figura 28(b) é visualizado o gráfico x-loadings, onde é possível verificar que a banda que apresenta maior variação entre as amostras utilizadas é atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) em 1714 cm⁻¹.

Figura 28 – Gráfico dos a) scores e b) X-loadings do poli(3-hidroxiбутирато) aditivado com Irgafos 168 e Cyanox XS4 (1,0% em massa) para as duas principais componentes PC1 e PC2.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Ao variar a concentração dos aditivos em 0,5, 0,75 ou 1% em massa não foi possível identificar alterações nas bandas do PHB. Deste modo, os resultados apresentados nas próximas seções serão descritos com as amostras (quando aditivadas) nas concentrações de 1% para cada aditivo utilizado. Ainda assim, os espectros com todas as concentrações, bem como os espectros dos aditivos isoladamente podem ser visualizados no Apêndice A deste trabalho.

4.1.2.3 Ensaios termogravimétricos

A Tabela 3 resume as propriedades de termodegradação do PHB e PHB/GE (10 ou 15% em massa), bem como para estas mesmas amostras aditivadas com Irgafos e Cyanox (1 % em massa de aditivo), onde T_{Onset} é a temperatura onset de degradação térmica, T_{Enset} é a temperatura endset, $T_{\text{Máx}}$ é temperatura de máxima taxa de degradação e R é o resíduo após o processo de degradação.

Tabela 3 – Termogravimetria da degradação térmica do poli(3-hidroxi-butirato) e do poli(3-hidroxi-butirato) aditivado e impregnado com o Grafite Expandido (10, 15 ou 20 % em massa).

Amostras	Aditivos	T _{Onset} (°C)	T _{Enset} (°C)	T _{Máx} (°C)	R (%)
PHB	-	275,43 ± 1,18	294,19 ± 1,78	288,16 ± 1,10	1,15 ± 1,86
	Irgafos	275,88 ± 3,24	295,14 ± 4,09	288,03 ± 2,96	1,05 ± 0,33
	Cyanox	281,86 ± 1,01	301,58 ± 0,98	293,00 ± 1,71	1,4 ± 0,51
PHB/GE – 10	-	282,28 ± 1,87	304,15 ± 0,59	295,79 ± 1,67	9,17 ± 1,14
	Irgafos	279,84 ± 3,99	299,70 ± 6,15	292,45 ± 5,31	9,85 ± 0,64
	Cyanox	284,47 ± 0,71	302,88 ± 3,78	295,18 ± 1,89	10,12 ± 3,38
PHB/GE – 15	-	280,33 ± 1,35	301,67 ± 0,96	293,77 ± 0,92	15,43 ± 1,61
	Irgafos	279,77 ± 4,38	304,76 ± 2,86	294,84 ± 2,77	14,49 ± 0,01
	Cyanox	283,75 ± 0,44	304,76 ± 1,45	296,82 ± 1,49	16,38 ± 2,69
PHB/GE – 20	-	279,97 ± 2,04	302,72 ± 2,93	294,19 ± 1,07	20,35 ± 1,07
	Irgafos	276,32 ± 3,11	299,03 ± 8,15	293,22 ± 4,38	17,23 ± 1,92
	Cyanox	284,95 ± 5,11	301,96 ± 5,21	294,09 ± 5,61	19,13 ± 2,81

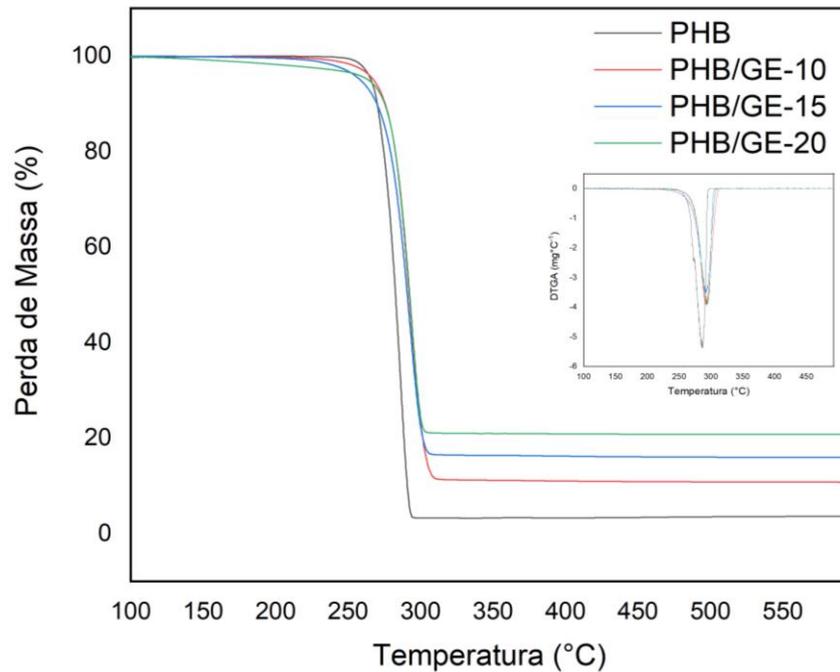
Fonte: A AUTORA, 2021.

As amostras de PHB demonstram uma tendência para iniciar a degradação térmica em temperatura média equivalente a 275 °C e, de acordo com Pachekoskia et al., 2012, esta degradação ocorre quase exclusivamente devido a cisões aleatórias na ligação éster quando o polímero é submetido a altas temperaturas. Após a impregnação ao GE, nas duas concentrações estudadas, é possível perceber que esta degradação ocorre em torno de 5 °C acima da T_{Onset} do PHB puro, indicando o GE pode favorecer o aumento na estabilidade térmica deste polímero. Este comportamento corrobora com os estudos conduzidos por Haghighi e colaboradores (2014) que percebeu o aumento na estabilidade térmica do polímero ao incluir o GE na matriz de poli(dissulfeto de etileno) (PEDS). Reis e colaboradores (2015) também encontraram esse aumento na estabilidade do compósito de PHB com resíduos de café.

Dentre os aditivos utilizados, o PHB aditivado com Irgafos não apresentou alteração nas médias das temperaturas referentes à degradação térmica. Entretanto, o mesmo polímero, aditivado com o Cyanox alcançou maior valor para a T_{onset} de degradação, indicando uma provável contribuição para a estabilidade térmica do PHB, sendo esta variação na temperatura em torno de 6 °C. Por outro lado, quando o PHB aditivado é impregnado com o GE e comparamos os dados referentes à degradação térmica obtidos para o compósito PHB/GE, não são identificadas alterações significativas nas temperaturas de degradação térmica.

Na Figura 29 podem ser observados os termogramas das amostras de PHB com as diferentes concentrações de GE. Nesta imagem, é possível perceber que o PHB apresenta uma única etapa de degradação e que, mesmo após a impregnação com o GE, o comportamento térmico das amostras segue esta mesma tendência. Ademais, fica perceptível as diferenças nas concentrações de GE quando analisamos o resíduo ao final da degradação.

Figura 29 – Termogramas do poli(3-hidroxiбутирато) e poli(3-hidroxiбутирато) impregnado ao GE (10, 15 ou 20% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

Os termogramas das amostras de PHB aditivadas com Irgafos ou Cyanox apresentaram o mesmo mecanismo para a degradação térmica e podem ser visualizados na Figura 64 no Apêndice deste trabalho.

Na Tabela 4 podem ser observados os dados da termodegradação para o compósito PHB/Caulim, onde T_{Onset} é a temperatura onset de degradação térmica, T_{Enset} é a temperatura endset, $T_{\text{Máx}}$ é temperatura de máxima taxa de degradação e R é o resíduo após o processo de degradação.

Tabela 4 – Dados termogravimétricos da degradação térmica do poli(3-hidroxiбутирато) e dos compósitos de poli(3-hidroxiбутирато)/Caulim (em 10, 15 ou 20 % em massa).

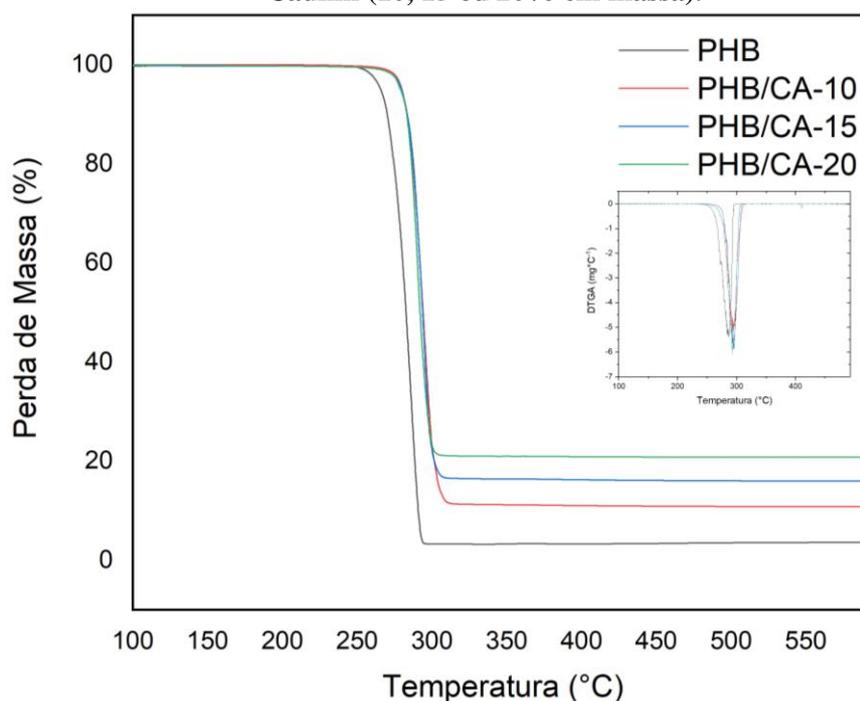
Concentração de Caulim (%)	T_{Onset} (°C)	T_{Enset} (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	R (%)
0	$275,43 \pm 1,18$	$294,19 \pm 1,78$	$288,16 \pm 1,10$	$1,15 \pm 1,86$
10	$285,56 \pm 0,28$	$305,57 \pm 1,91$	$297,63 \pm 0,16$	$11,51 \pm 0,63$

15	286,09 ± 0,44	303,59 ± 0,03	296,52 ± 0,04	16,37 ± 0,01
20	285,02 ± 1,16	301,32 ± 0,04	294,13 ± 0,03	21,29 ± 0,98

Fonte: A AUTORA, 2021.

De acordo com esta tabela, os compósitos de PHB/Caulim apresentaram aumento na média da T_{onset} de degradação térmica, do mesmo modo que ocorreu para o compósito de PHB/GE, porém numa maior escala, em torno de 10 °C. Este comportamento também é observado no deslocamento apresentado nos termogramas da Figura 30 e pode estar relacionado ao chamado efeito barreira, uma vez que a melhor dispersão do Caulim na amostra pode torná-lo um obstáculo para a difusão do calor no interior da matriz polimérica, melhorando a estabilidade térmica geral do sistema. Este deslocamento para a direita pode ser igualmente observado em outros trabalhos na literatura (LI et al., 2018; OLLIER et al., 2018; GAO; ZAO, 2015).

Figura 30 – Termogramas do poli(3-hidroxi-butirato) e do poli(3-hidroxi-butirato) impregnado ao Caulim (10, 15 ou 20% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

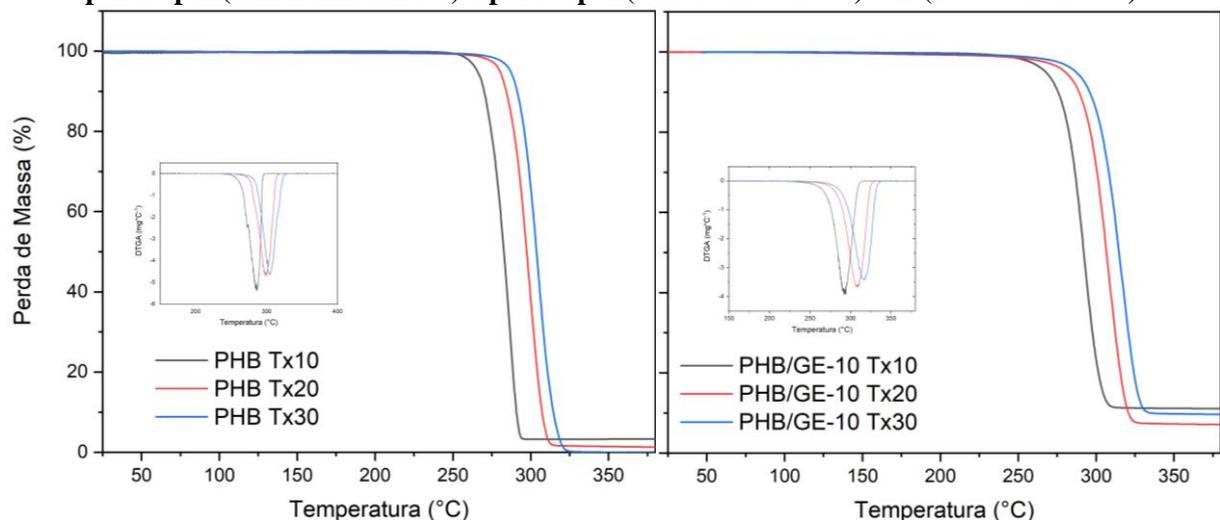
Ainda sobre o estudo da estabilidade térmica do PHB, podemos inferir que o compósito de PHB/GE, bem como o PHB/Caulim, pode operar com segurança em sistemas industriais que envolvam temperaturas de aplicação em torno de 10 °C antes da T_{onset} de degradação térmica, estipulada numa média de 270 °C.

4.1.2.4 Energia de Ativação da degradação térmica

Para uma completa análise semiquantitativa da degradação térmica do PHB foram utilizados modelos matemáticos que usam valores de temperatura em taxas de conversão constantes a partir de dados da TGA em diferentes taxas de aquecimento para encontrar a energia de ativação associada ao processo da termodegradação.

Na Figura 31 podem ser visualizados os termogramas do PHB e PHB/GE (10% em massa) para três diferentes taxas de aquecimento (β), são elas: 10, 20 e 30 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. Nesta imagem, observa-se uma única e expressiva etapa de degradação na qual ocorrem as quebras da cadeia principal do polímero. Além disso, é possível identificar o deslocamento lateral conforme o aumento da taxa de aquecimento. Segundo Aboulkas e colaboradores (2010), este deslocamento está associado à alteração no mecanismo da reação ocasionado pela variação na taxa de aquecimento, ou seja, este aumento na taxa de aquecimento atrasa a transferência de calor no interior da amostra (PARK et al., 2000).

Figura 31 – Termogramas com taxas de aquecimento em 10, 20 e 30 °C/min (Tx10, Tx20 e Tx30) para o poli(3-hidroxiбутирато) e para o poli(3-hidroxiбутирато)/GE (10 % em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021

Na Tabela 5 são apresentados os valores da energia de ativação para o PHB relacionando a dependência dos fatores de conversão x de 0,1 a 0,9 para os quatro diferentes métodos utilizados: Lyon, Starink, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) e Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

Tabela 5 – Energia de Ativação (KJ/mol) da degradação térmica calculada pelos métodos Lyon, Starink, FWO e KAS para o poli(3-hidroxitirato).

Conversão X	Lyon	Starink	FWO	KAS
0,1	30,61	26,08	32,2	25,87
0,2	30,43	25,86	32,02	25,65
0,3	32,11	27,5	33,78	27,28
0,4	30,14	25,5	31,71	25,29
0,5	29,29	24,6	30,81	24,83
0,6	30,09	25,35	31,66	25,13
0,7	29,98	25,2	31,54	24,98
0,8	29,59	24,78	31,13	24,56
0,9	28,51	23,66	29,99	23,44
Média (KJ/mol)	30,08 ± 0,99	25,39 ± 1,07	31,65 ± 1,04	25,23 ± 1,04

Fonte: A AUTORA, 2021

Para o PHB, a degradação térmica apresenta energia de ativação com média de valores próximos a 30 kJ/mol entre os quatro métodos utilizados. Entretanto, os resultados relatados na literatura para a energia de ativação da termodegradação deste polímero demonstram valores diversos, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Energia de ativação para a termodegradação do poli(3-hidroxitirato) reportada na literatura.

Referência	Energia de ativação (kJ·mol ⁻¹)	Massa Molar (g·mol ⁻¹)	Método Isoconversional
DIAS et al., 2021	160,37	342.000	FWO
YEO et al., 2010	136,80	370.000	Kissinger
JAKIĆ et al., 2016	90,90	385.000	Friedman
SONG et al., 2018	34,17	430.000	Arrhenius

Fonte: A AUTORA, 2021

Esta variação na energia de ativação já foi observada e citada em diferentes trabalhos (PARK et al., 2000; ARIFFIN et al., 2008) e pode ser relacionada a diversos fatores como: (1) a abordagem matemática adotada na análise dos métodos; (2) as variações nas taxas de aquecimento durante a análise de TGA; (3) as diferentes massas molares dos materiais poliméricos, uma vez que em trabalhos anteriores foi relatado que a energia de ativação diminui com o aumento da massa molecular da amostra (PARK et al., 2000; DAS; TIWARI, 2017).

Embora muitas abordagens tenham discutido a degradação térmica do PHB, ainda não foi fornecida uma explicação concisa para esta ampla variação no valor da energia de ativação. Apesar dessa incerteza, o baixo valor apresentado pelo PHB neste trabalho pode estar relacionado à elevada massa molar do polímero que foi de $543.000 \text{ g.mol}^{-1}$, maior que todos os valores apresentados na Tabela 6.

Na Tabela 7 estão listados os valores da energia de ativação para o compósito PHB/GE (10% em massa) para os quatro métodos em estudo.

Tabela 7 – Valores da Energia de Ativação (KJ/mol) para o compósito PHB/GE obtidos pelos métodos Lyon, Starink, FWO e KAS.

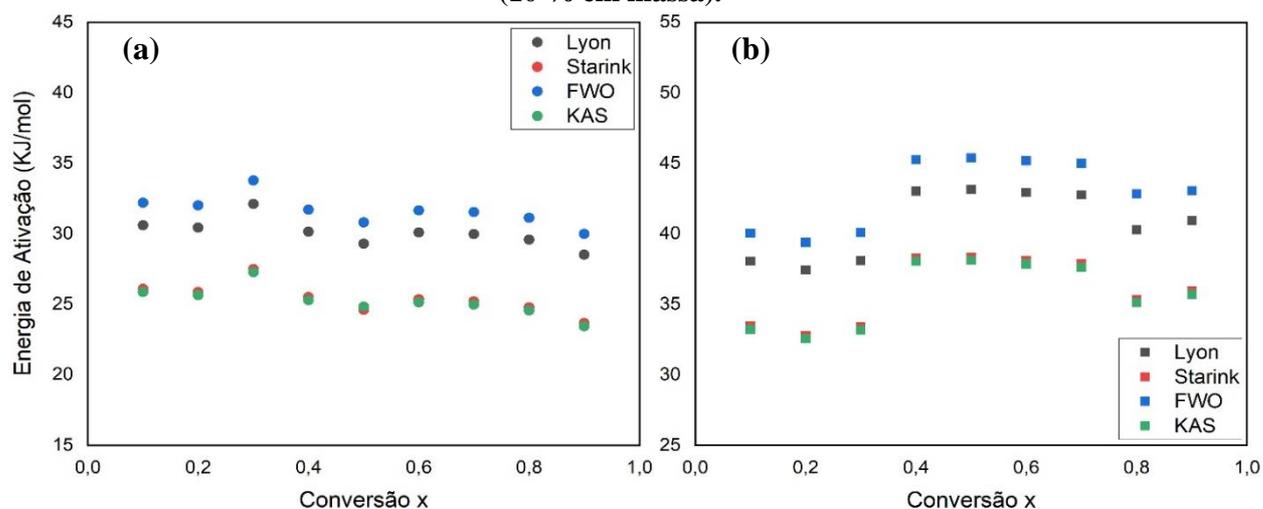
Conversão X	Lyon	Starink	FWO	KAS
0,1	38,07	33,45	40,05	33,23
0,2	37,44	32,79	39,39	32,56
0,3	38,10	33,4	40,08	33,18
0,4	43,03	38,28	45,27	38,05
0,5	43,14	38,34	45,38	38,11
0,6	42,94	38,09	45,18	37,86
0,7	42,76	37,87	44,99	37,63
0,8	40,29	35,35	42,83	35,12
0,9	40,93	35,94	43,06	35,7
Média (kJ/mol)	$40,74 \pm 2,38$	$35,95 \pm 2,31$	$42,91 \pm 2,49$	$35,72 \pm 2,30$

Fonte: A AUTORA, 2021

Ao comparar as energias de ativação das Tabelas 5 e 7 é observado aumento de aproximadamente 10 kJ/mol quando o PHB é impregnado ao GE, evidenciando a influência benéfica do grafite no retardo do processo de degradação térmica, uma vez que maior energia de ativação significa mais resistência à degradação. Valores mais elevados para o GE em matrizes poliméricas já foram citados na literatura (ASANTE et al., 2016).

A partir da Figura 32 é possível visualizar o comportamento da energia de ativação com base nos fatores de conversão X para os quatro diferentes métodos utilizados das amostras de PHB e PHB/GE (10% em massa).

Figura 32 – Energia de ativação a) do poli(3-hidroxi-butirato) e b) do poli(3-hidroxi-butirato)/GE (10 % em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021

A partir desta imagem, é possível observar que os métodos de Starink e KAS convergem entre si, apresentando quase a mesma tendência para as duas amostras. Além disso, a variação da energia de ativação com os fatores de conversão é relativamente pequena (ou seja, menos de 4 kJ/mol) em quase toda a faixa de conversão. Portanto, do ponto de vista cinético, podemos inferir que a degradação do PHB, bem como do compósito de PHB/GE, é um processo simples e ocorre em uma única etapa. Isso é um fato bem conhecido da literatura, onde diversos autores consideram este evento como o mecanismo da termodegradação do PHB (GRASSIE et al., 1984; AOYAGI et al., 2002; ARIFFIN et al., 2008; ACHILIAS et al., 2011; JAKIĆ et al., 2016).

4.1.2.5 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial

A Tabela 8 mostra as propriedades térmicas das amostras de PHB e PHB/GE (10 ou 15% em massa) que foram submetidas à análise DSC, sob atmosfera de nitrogênio. Nesta tabela também estão presentes os dados das amostras aditivadas com Irgafos e Cyanox (1 % em massa de aditivo), onde T_f é a temperatura do pico de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão que foi normalizada para a quantidade de polímero utilizada nos compósitos.

Tabela 8 – Propriedades térmicas do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito de poli(3-hidroxi-butirato) aditivado e impregnado com o Grafite Expandido (10, 15 ou 20 % em massa).

Amostras	Aditivos	T _f (°C)	ΔH _f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PHB	-	173,59 ± 0,78	68,52 ± 3,48	46,93 ± 2,38
	Irgafos	175,24 ± 1,55	64,88 ± 1,51	44,43 ± 1,02
	Cyanox	174,52 ± 1,06	70,69 ± 2,49	48,42 ± 1,71
PHB/GE – 10	-	170,22 ± 2,18	65,13 ± 5,62	44,61 ± 7,93
	Irgafos	170,03 ± 3,21	70,49 ± 3,64	50,86 ± 1,16
	Cyanox	169,46 ± 3,92	67,01 ± 5,53	50,02 ± 2,82
PHB/GE – 15	-	166,25 ± 4,45	68,75 ± 5,58	47,09 ± 4,49
	Irgafos	165,34 ± 7,05	75,49 ± 6,68	51,71 ± 4,57
	Cyanox	170,79 ± 2,31	80,94 ± 4,17	56,12 ± 1,89
PHB/GE – 20	-	156,33 ± 0,12	67,56 ± 3,26	46,28 ± 2,26
	Irgafos	153,30 ± 4,16	64,26 ± 1,66	44,02 ± 5,45
	Cyanox	154,54 ± 2,67	56,78 ± 11,95	38,89 ± 8,19

Fonte: A AUTORA, 2021

A média da temperatura de fusão para as amostras de PHB é de aproximadamente 173°C. No entanto, para o PHB/GE, é observado que este valor diminui conforme a concentração de GE aumenta, chegando a diminuir até cerca de 17 °C quando a concentração de GE atinge 20 %. Este resultado é semelhante ao comportamento observado por Miloaga e colaboradores (2007), que perceberam a diminuição na temperatura de fusão do PHB após a incorporação desta matriz polimérica a nanoplaças de grafite exfoliada. Giaquinto et al., 2017, aditivou o PHB com óleo de canola e também reportou que a T_f diminui com o aumento da porcentagem do óleo. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento na condutividade e difusão do calor proporcionado pelo GE no interior do PHB, como já foi reportado por outros trabalhos (CHRIAA et al., 2021; XIA et al., 2010). Outro fator a ser considerado é que o GE pode ser identificado como uma impureza para a amostra de PHB, provocando a redução da T_f ao favorecer a presença de defeitos nos cristais do PHB (YEO et al., 2010; ZHONG et al., 2014).

A ΔH_f das amostras de PHB não apresenta variações significativas mesmo quando a concentração de GE aumenta. Isto ocorre porque, esta propriedade é dependente apenas do percentual de cristalinidade (desde que não haja formação de novas ordens cristalinas) e a cristalinidade não é grandemente afetada pela introdução de GE ou aditivos. Os valores obtidos

para ΔH_f , bem como para a T_f , estão de acordo com os dados encontrados na literatura (AYDEMIR; GARDNER, 2020; ISA et al., 2020).

A temperatura de fusão das amostras de PHB aditivadas com o Irgafos e Cyanox também estão presentes na Tabela 6, onde é possível perceber ligeiro aumento após a aditivação. Entretanto, esse aumento não se mostra significativo quando comparamos essas amostras com o PHB não aditivado. Em contrapartida, o PHB aditivado, quando impregnado com o GE, diminuiu a T_f , seguindo o mesmo do comportamento do compósito PHB/GE nas suas diferentes concentrações. No entanto, essa diminuição na T_f , ainda é menor que a alteração nas amostras sem os aditivos.

A Tabela 9 apresenta as propriedades térmicas para as amostras de PHB/Caulim, onde T_f é a temperatura do pico de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão que foi normalizada para a quantidade de polímero utilizada nos compósitos.

Tabela 9 – Propriedades térmicas do poli(3-hidroxi-butirato) e do compósito de poli(3-hidroxi-butirato) impregnado ao Caulim (10%, 15% ou 20% em massa).

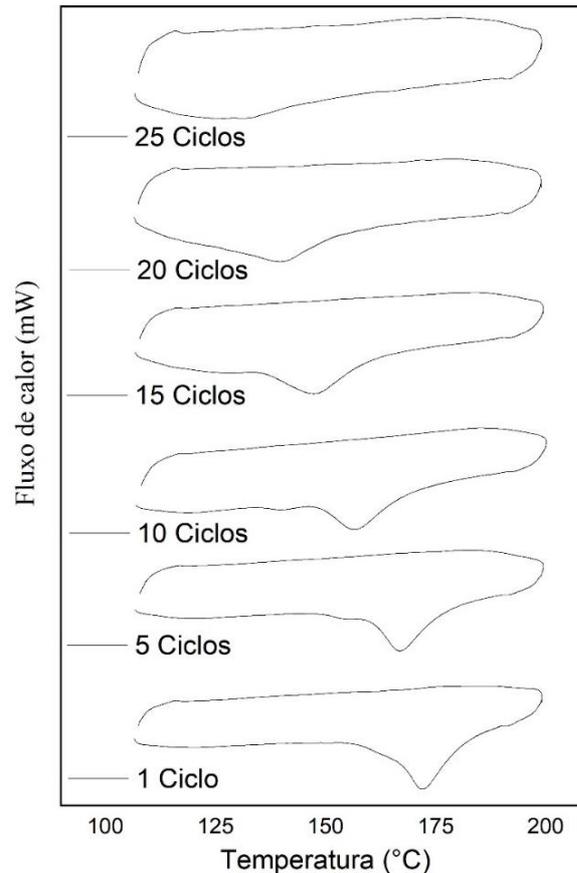
Concentração de Caulim (%)	T_f (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
0	173,59 ± 0,78	68,52 ± 3,48	46,93 ± 2,38
10	174,58 ± 1,12	63,42 ± 2,05	43,44 ± 2,21
15	172,83 ± 1,19	67,82 ± 4,73	46,45 ± 5,09
20	166,85 ± 8,05	72,57 ± 0,58	49,71 ± 0,62

Fonte: A AUTORA, 2021

Este novo grupo de amostras mantém valor aproximado para a T_f em suas diferentes concentrações, indicando boa compatibilidade entre o PHB e o Caulim. O valor da ΔH_f também é preservado, bem como a cristalinidade das amostras, corroborando com os resultados de Cabedo e colaboradores (2004).

Para um estudo mais aprofundado acerca do comportamento térmico do PHB, foi analisado o comportamento da curva de DSC ao longo de ciclos de aquecimento/resfriamento para determinar o fluxo de calor envolvido na fusão das amostras não aditivadas e aditivadas com o Irgafos e Cyanox. Esta análise objetiva a determinação da vida útil do PHB como MMF de acordo com os ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras que vai de 100 a 200°C e podem ser visualizados na Figura 33.

Figura 33 – Calor de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxiбутирато).



Fonte: A AUTORA, 2021

Nas curvas apresentadas nesta figura é possível observar o comportamento do PHB ao longo de 25 ciclos de aquecimento, onde podemos visualizar os picos mais expressivos da fusão e os picos mais discretos no alto da curva para a recristalização. De modo geral, o PHB apresenta duas estruturas notavelmente diferentes entre o primeiro e os picos subsequentes de fusão. Durante o primeiro ciclo de aquecimento, existe um único pico para a fusão; do segundo estágio de aquecimento em diante, o pico principal é precedido por um pico menor (mostrado como um ombro) em uma temperatura mais baixa. Este padrão já foi anteriormente relatado na literatura (WANG et al., 2016; SILVA et al., 2018) e também poderá ser observado nos ciclos do compósito PHB/GE. As possíveis explicações para o surgimento desses picos secundários que aparecem na região de fusão podem estar relacionadas à fatores como: (1) a possibilidade de ocorrer fusão, recristalização e refusão durante um único ciclo ou (2) a formação de diferentes oligômeros com menores valores para a massa molar (ARIFFIN et al., 2008; SILVA et al., 2018).

Na Tabela 10 é observado os dados para o comportamento térmico do PHB ao longo de 25 ciclos de aquecimento, onde T_f é a temperatura de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão.

Tabela 10 – Propriedades térmicas dos ciclos de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxiбутирато).

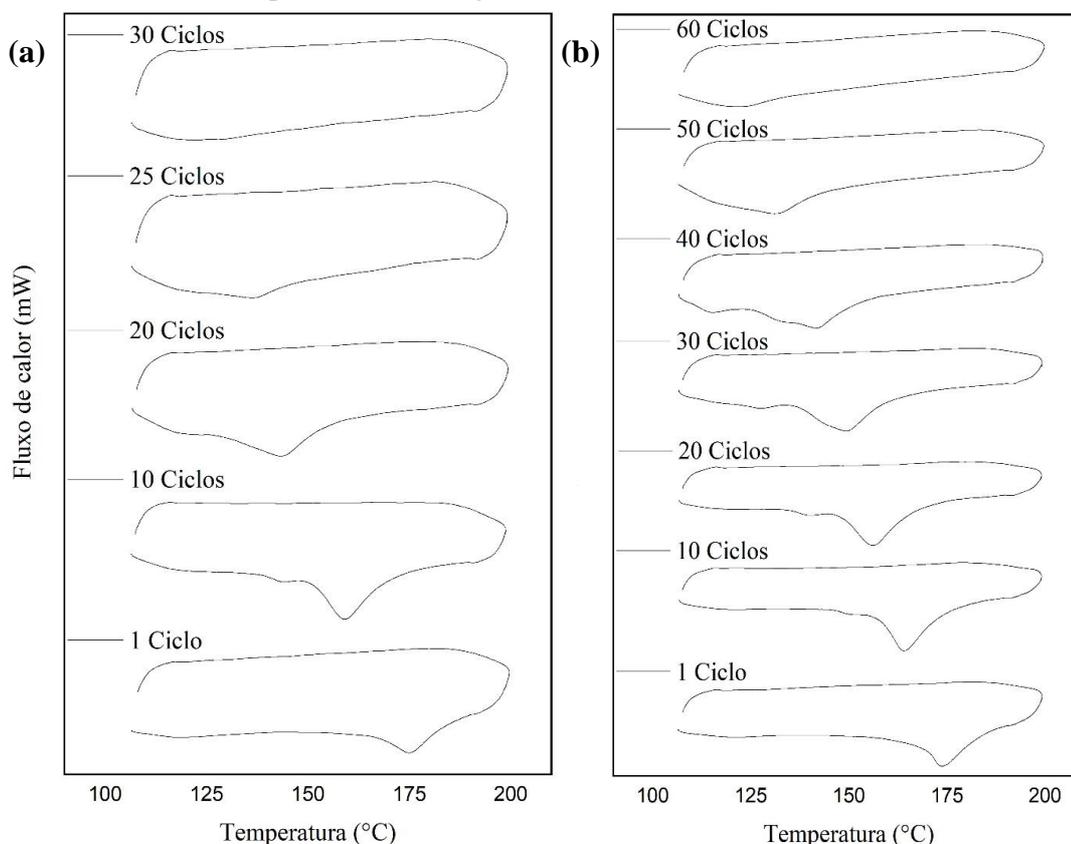
Ciclo	T _f (°C)	ΔH _f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
01	174,76	69,68	47,73
05	166,95	68,66	47,03
10	156,60	47,78	32,73
15	147,27	42,49	29,10
20	139,90	24,79	16,98
25	132,59	2,28	1,56

Fonte: A AUTORA, 2021

Por meio desta tabela foi possível observar e acompanhar a diminuição na quantidade dos ciclos do PHB, que apresenta significativa redução na temperatura dos picos de fusão, bem como em sua ΔH_f que diminui gradativamente ao longo dos ciclos. De modo que, este fenômeno pode ocorrer devido ao desgaste ocasionado pelo aquecimento e resfriamento contínuo das amostras, produzindo cadeias fragmentadas através de cisões aleatórias na cadeia polimérica. Assim, o número limite de ciclos foi determinado quando o valor da ΔH_f do ciclo corrente atingiu pelo menos 60% da ΔH_f inicial para garantir a efetividade do PHB em suas aplicações.

Com o objetivo de aumentar o número de ciclos suportados pelo MMF, o PHB foi aditivado com 1,0% de Irgafos 168 e Cyanox XS4 e os novos ciclos alcançados por estas amostras podem ser visualizados na Figura 34(a) e (b).

Figura 34 – Calor de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxiбутирато) aditivado com (a) Irgafos 168 e (b) Cyanox XS4 (1,0% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021

Na Tabela 11 estão listadas as propriedades térmicas do PHB aditivado com o Irgafos 168, de modo que é possível verificar aproximadamente 30 ciclos de fusão/recristalização, onde T_f é a temperatura de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão.

Tabela 11 – Propriedades térmicas dos ciclos de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxiбутирато) aditivado com Irgafos 168.

Ciclo	T_f (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
01	175,09	52,59	36,02
05	167,60	45,54	31,19
10	159,33	45,88	31,42
15	150,85	44,31	30,35
20	143,56	39,54	27,08
25	137,24	8,63	5,91
30	129,04	1,29	0,90

Fonte: A AUTORA, 2021

A Tabela 12 apresenta os dados térmicos do PHB aditivado com o Cyanox XS4. Diante dos aditivos utilizados, este apresentou maior efetividade na estabilidade térmica, chegando a apresentar 60 ciclos de fusão, onde T_f é a temperatura de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão.

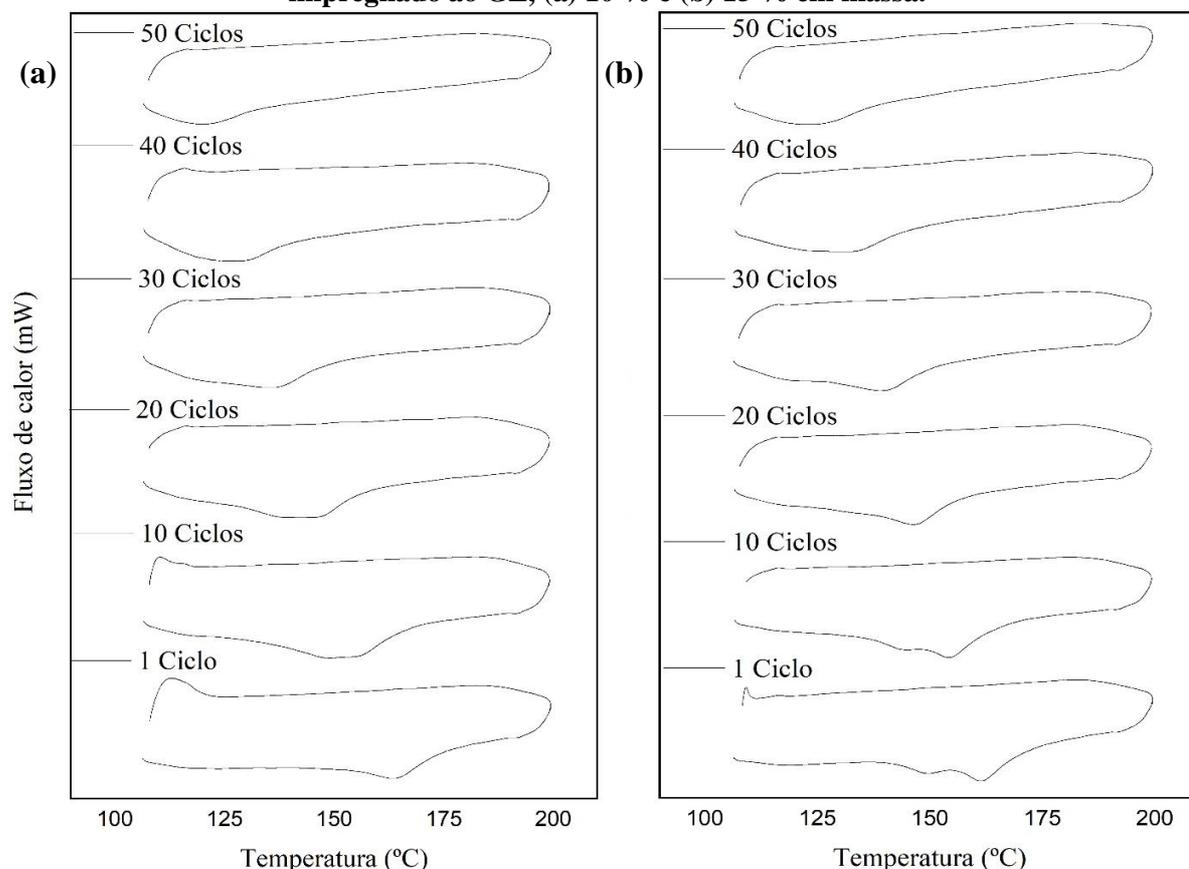
Tabela 12 – Propriedades térmicas dos ciclos de fusão/recristalização para o poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Cyanox XS4.

Ciclo	T_f (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
01	177,05	63,81	43,71
10	165,10	60,92	41,73
20	156,35	52,50	35,96
30	148,54	47,50	32,53
40	140,35	27,32	18,71
50	131,77	16,83	11,52
60	124,04	3,22	2,21

Fonte: A AUTORA, 2021

Ainda foram analisadas as amostras de PHB impregnadas com GE (10 ou 15 % em massa) e seus ciclos de fusão/recristalização podem ser visualizados na Figura 35.

Figura 35 – Calor de fusão/recristalização para o compósito de Poli(3-hidroxiбутirato) impregnado ao GE, (a) 10 % e (b) 15 % em massa.



Fonte: A AUTORA, 2021

Na Tabela 13 são encontrados os dados do calor de fusão para os compósitos de PHB/GE (10 e 15 % em massa), onde T_f é a temperatura de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão que foi normalizada para a quantidade de polímero utilizada nos compósitos.

Tabela 13 – Propriedades térmicas dos ciclos de fusão para o poli(3-hidroxiбутirato) impregnado o GE (10 % em massa).

Amostra	Ciclo	T_f (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PHB/GE – 10	01	163,70	56,60	38,77
	10	154,84	52,87	36,21
	20	145,96	49,04	33,59
	30	136,54	39,52	27,07
	40	129,83	32,32	22,14
	50	121,43	17,77	12,17
PHB/GE – 15	01	161,65	50,98	34,92
	10	154,69	50,75	34,76

20	146,61	47,14	32,29
30	139,83	37,79	25,88
40	133,21	24,91	23,91
50	125,18	14,39	9,86

Fonte: A AUTORA, 2021

Em ambos compósitos é possível observar a mesma tendência de comportamento com 50 ciclos de aquecimento. Entretanto, a efetividade da ΔH_f é mantida em 30 ciclos, indicando que a diferença de concentração do GE não é capaz de alterar a quantidade de ciclos suportada pelo PHB. Apesar disso, fica evidenciado maior queda no valor da ΔH_f bem como na T_f para os compósitos com 15% de GE, que pode estar relacionado à uma possível menor interação entre o polímero e o suporte.

Para sintetizar a efetividade dos ciclos de fusão/recristalização de cada amostras de PHB foi criada a Tabela 14, onde estão listadas as amostras de PHB, PHB aditivado com o Irgafos (1% em massa) e PHB aditivado com o Cyanox (1% em massa) e os compósitos de PHB/GE (10 ou 15 % em massa).

Tabela 14 – Resumo da quantidade limite de ciclos para o poli(3-hidroxi-butirato), poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com o Irgafos ou Cyanox (1% em massa) e com compósitos de poli(3-hidroxi-butirato)/GE (10 ou 15% em massa).

Amostra	Número limite de ciclos	$\Delta H_{f(ciclo(n))}/\Delta H_{f(ciclo(1))}$
PHB	15	0,61
PHB/Irgafos	20	0,75
PHB/Cyanox	30	0,74
PHB/GE - 10	30	0,70
PHB/GE - 15	30	0,74

Fonte: A AUTORA, 2021

Por meio desta tabela, é possível inferir que a quantidade limite de ciclos para o PHB é equivalente ao PHB aditivado com o Irgafos. Enquanto, a aditivação do PHB com o Cyanox aumentou sua efetividade em aproximadamente 10 ciclos, tornando-se a melhor opção entre os aditivos utilizados. Quando impregnado ao GE, o PHB mantém a sua eficiência em 30 ciclos de fusão/recristalização (igual a quantidade de ciclos do polímero aditivado com Cyanox) sem demonstrar variação entre essas concentrações de GE.

Tendo em vista a capacidade de armazenamento de energia térmica pelos MMFs de forma fixada e sua possível aplicação em sistemas acumuladores de calor latente de fusão para o

aquecimento de óleo, por exemplo, pode-se estimar o custo total para a produção de placas a serem inseridas nas estruturas dos coletores. Assim, para calcular a quantidade da energia térmica envolvida faz-se necessário conhecer o calor específico e a densidade de cada substância para aplicá-los na Equação (1).

Deste modo, podemos estimar que a quantidade de energia necessária para aquecer 1° C de um óleo combustível qualquer com densidade de 835 kg/m³ e calor específico 1,67 kJ/kg°C (ANP, 2021), em um coletor com 100 L de volume, é equivalente a 1,39 x10⁵ J. Assim, faz-se necessário 2,13 e 2,19 kg de PHB/GE e PHB/Caulim, respectivamente. Ao analisarmos a quantidade limite dos ciclos de aquecimento para aplicações termossolares, poderíamos inferir ainda que estas amostras teriam uma vida útil de aproximadamente 30 dias, uma vez que cada ciclo pode ser relacionado a um dia solar. Entretanto, é importante destacar que estes ciclos simulam uma situação de aquecimento extremo, extrapolando a realidade das aplicações. Deste modo, as amostras quando submetidas aos ciclos de aquecimento solar perceberão maior intervalo de tempo entre os ciclos, aumentando esta quantidade limite e favorecendo a efetividade das amostras.

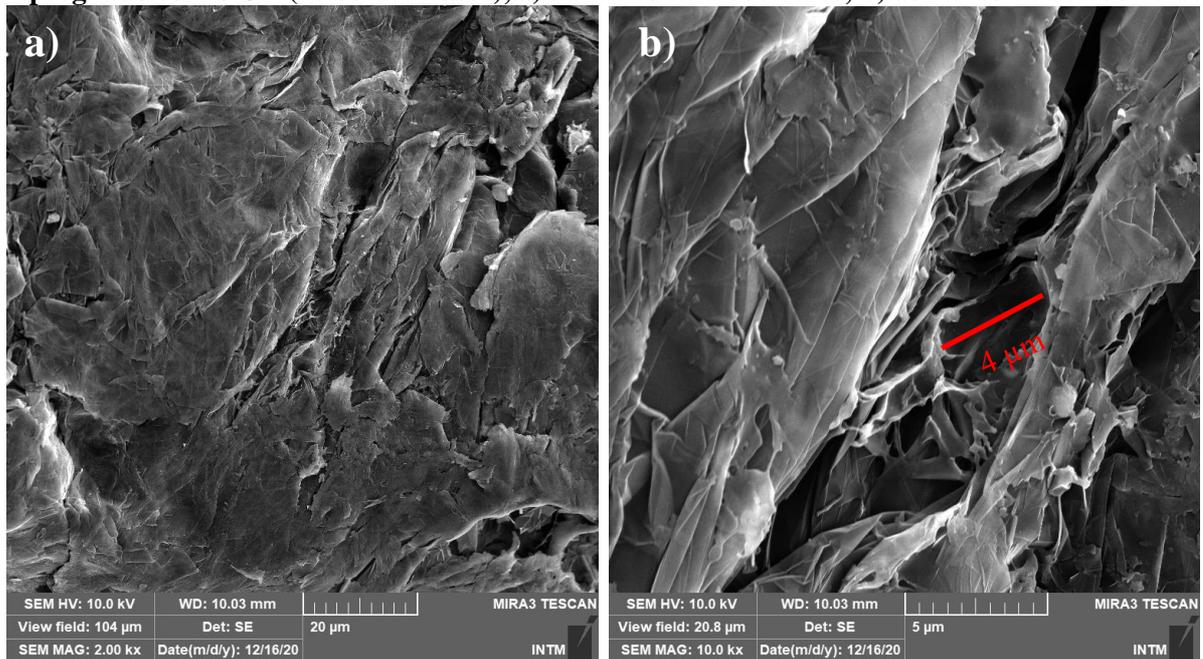
4.1.3 Estudo com o PLLA

4.1.3.1 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)*

Com o objetivo de investigar o melhor polímero para atuar como MMF, o PLLA também foi submetido às mesmas análises que o PHB.

A Figura 36 mostra a disposição do PLLA na superfície porosa do GE, onde é possível observar a conservação dos poros na superfície das amostras após o processo de impregnação. Estes poros também estavam presentes no compósito PHB/GE, indicando que, apesar de o processo de impregnação envolver uma mistura mecânica desses componentes, os poros do GE ainda são preservados.

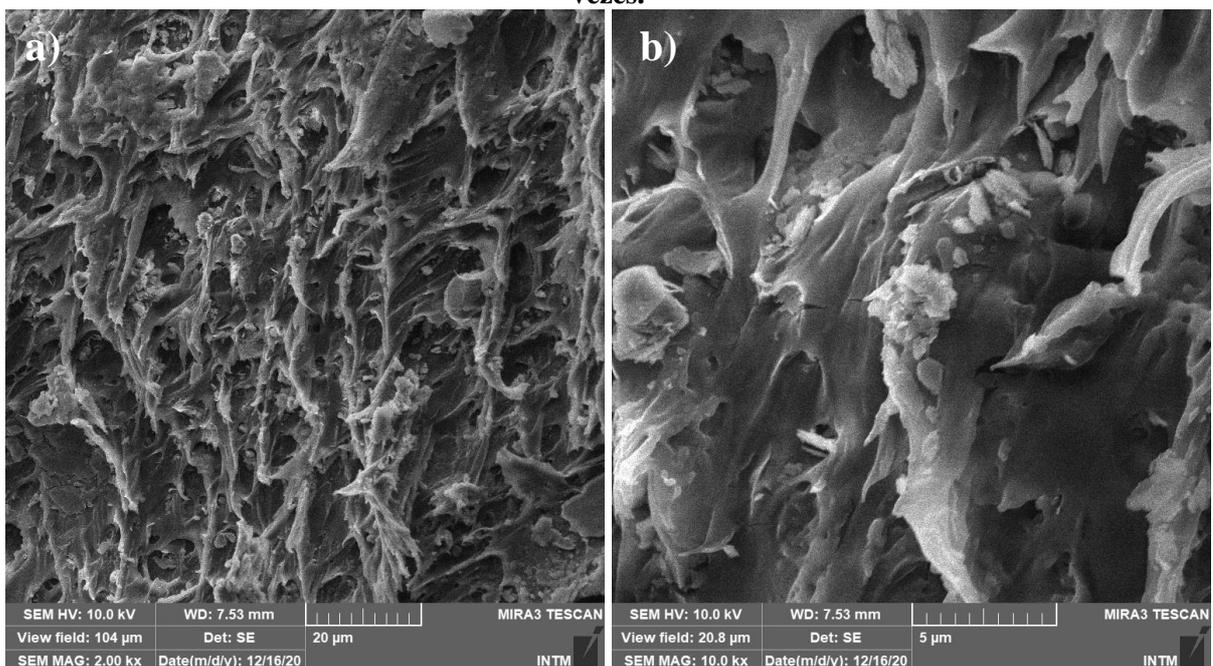
Figura 36 – Micrografia eletrônica de varredura para o compósito de poli(ácido l-lático) impregnado com o GE (10 % em massa), a) aumento de 2.000 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.



Fonte: A AUTORA, 2021.

A Figura 37 mostra o PLLA impregnado ao Caulim (10% em massa), evidenciando a falta de uniformidade na superfície da amostra e a permanência das folhas do Caulim após o processo de impregnação.

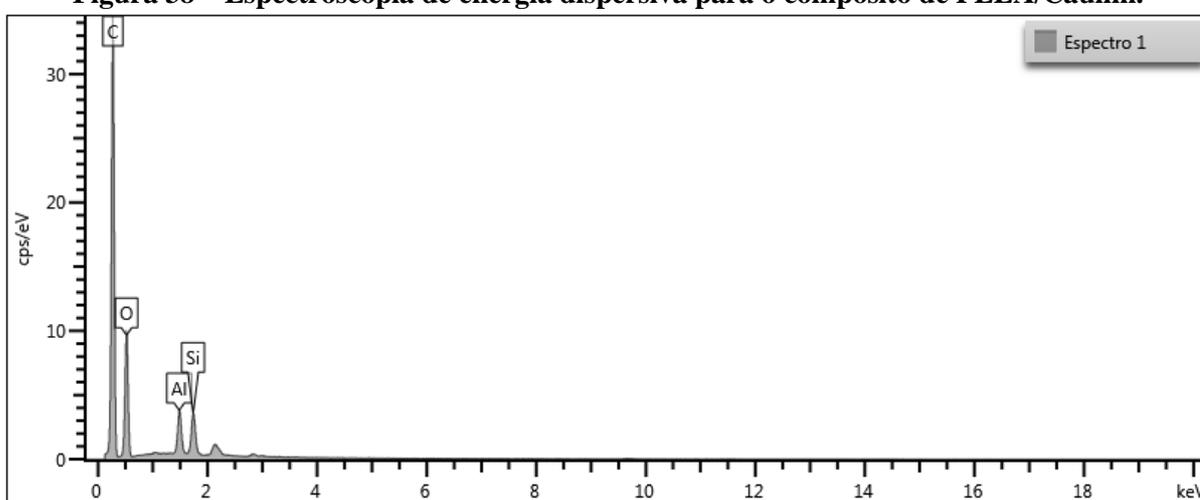
Figura 37 – Micrografia eletrônica de varredura do compósito de poli(ácido l-lático) impregnado com o Caulim (10 % em massa), a) aumento de 2.000 vezes; b) aumento de 10.000 vezes.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Figura 38 é possível visualizar o espectro de EDS para o compósito de PLLA/Caulim (10 % em massa). Assim, foram identificadas as concentrações dos principais elementos em 61,60 % de Carbono, 35,08 % de Oxigênio, 1,77 % de Alumínio, e 1,55 % de Silício. Assim, do mesmo modo que ocorreu para o compósito PHB/Caulim, esta alteração na concentração da composição se deve à presença da grande cadeia de carbono do PLLA. No entanto, a falta de homogeneidade das amostras também pode influenciar as inconsistências apresentadas nas concentrações. Ademais, os demais picos presentes na amostra são referentes ao ouro (utilizado no processo de metalização da amostra) e a possíveis ruídos.

Figura 38 – Espectroscopia de energia dispersiva para o compósito de PLLA/Caulim.

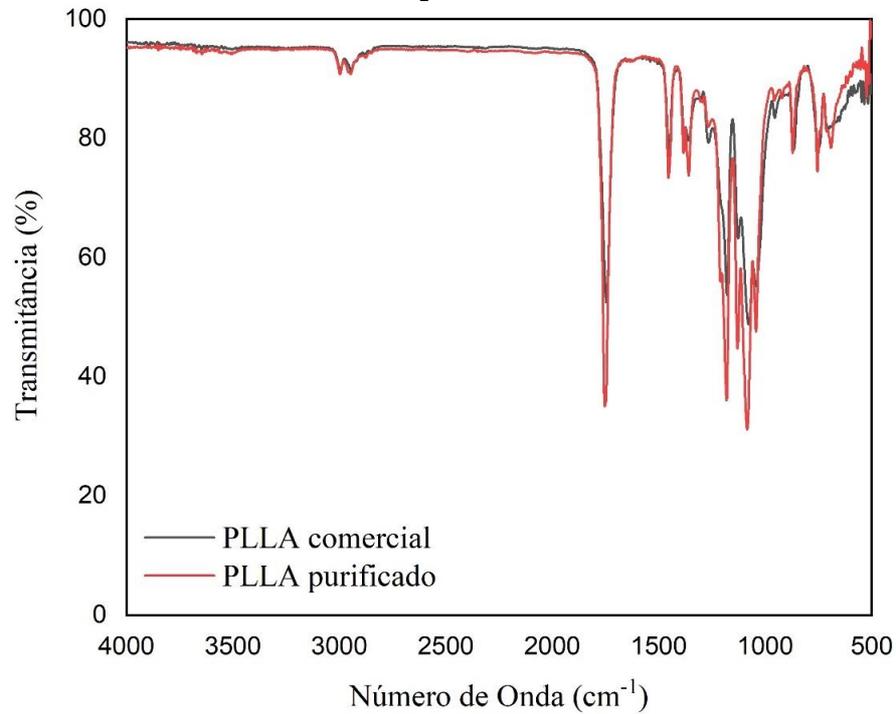


Fonte: A AUTORA, 2021.

4.1.3.2 Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 39 apresenta os espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras de PLLA adquirido comercialmente e do PLLA purificado. Nesta imagem podem-se observar as bandas de transmitância típicas do PLLA como o pico em 2995 cm^{-1} correspondente ao estiramento CH e o estiramento carbonila (C=O) em torno de 1753 cm^{-1} . Enquanto o pico em 1456 cm^{-1} pode ser atribuído à ligação CH_3 , o pico em 1177 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação C–O e os picos em 1077 estão associados ao estiramento da ligação C–O–C, corroborando com a literatura (ZHOU et al., 2008; HOIDY et al., 2010). Como pode ser constatado nos espectros desta imagem, ao passar pela purificação, não ocorre o surgimento de novas bandas de transmissão para o PLLA. Assim, para encontrar a maior confiabilidade nos testes, todas as amostras foram produzidas com o PLLA purificado e, ao longo da discussão deste trabalho, o PLLA purificado será mencionado apenas como PLLA.

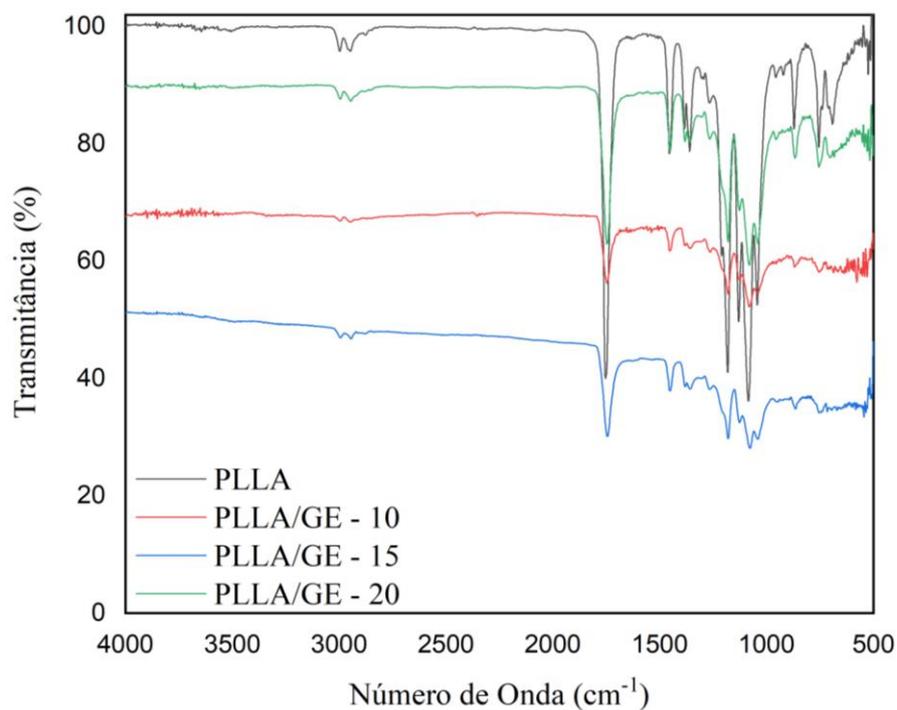
Figura 39 – Espectros de FTIR do poli(ácido l-lático) comercial e do poli(ácido l-lático) purificado.



Fonte: A AUTORA, 2021.

A Figura 40 apresenta os espectros do compósito PLLA/GE (10, 15 e 20% em massa), onde observamos que, após o processo de impregnação, os espectros seguiram a mesma tendência nas bandas de transmissão, sem provocar deslocamento ou o surgimento de novos picos.

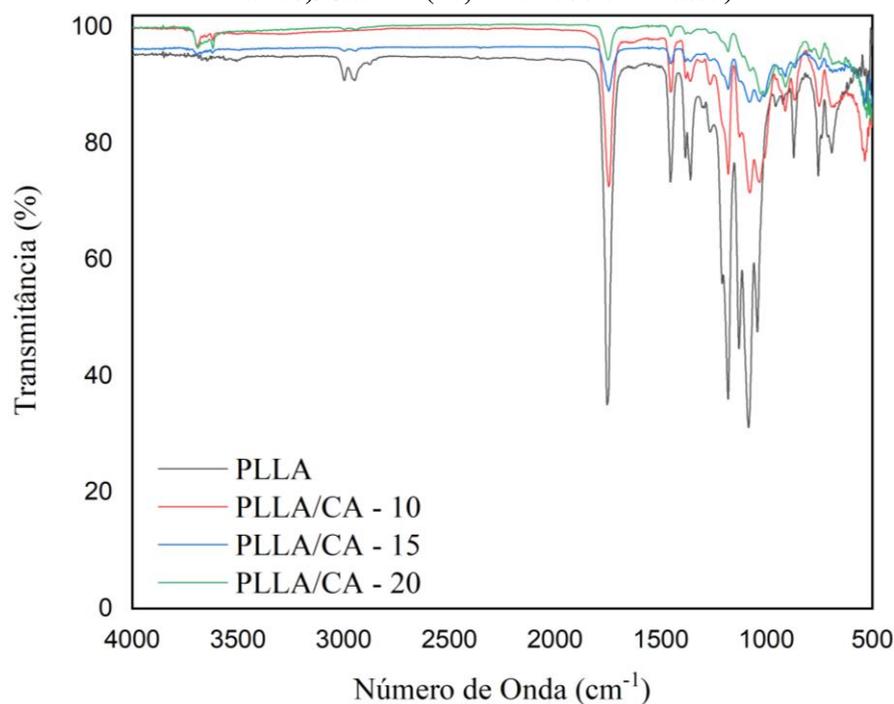
Figura 40 – Espectros de FTIR poli(ácido l-lático) e dos compósitos de poli(ácido l-lático)/GE (10, 15 e 20% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

A Figura 41 mostra os espectros do PLLA impregnado ao Caulim, onde é possível verificar que as bandas de transmissão para os compósitos de PLLA/Caulim sofrem pequenas alterações na disposição dos picos na região de 3600 cm⁻¹ que pode estar relacionada ao estiramento O–H do caulim e na região de 1070 que representa as vibrações assimétricas dos grupos Si–O–Si, como já foi demonstrado em outros trabalhos (MEMON et al., 2013; SARI et al., 2015).

Figura 41 – Espectros de FTIR poli(ácido l-lático) e dos compósitos de poli(ácido l-lático)/Caulim (10, 15 e 20% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

4.1.3.3 Ensaios termogravimétricos

A Tabela 15 mostra as propriedades de termodegradação, sob atmosfera de nitrogênio, para o PLLA disponível comercialmente, bem como para o mesmo material purificado e seus compósitos PLLA/GE e PLLA/Caulim (10, 15 e 20 % em massa), onde T_{Onset} é a temperatura onset de degradação térmica, T_{Endset} é a temperatura endset, $T_{\text{Máx}}$ é temperatura de máxima taxa de degradação e R é o resíduo após o processo de degradação.

Tabela 15 – Dados termogravimétricos das amostras de PLLA comercial, PLLA purificado e dos compósitos com 10, 15 e 20 % de Grafite expandido (GE) e Caulim, sob atmosfera de nitrogênio.

Amostras	T_{Onset} (°C)	T_{Endset} (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	R (%)
PLLA comercial	$334,19 \pm 4,63$	$387,10 \pm 4,63$	$368,97 \pm 0,96$	$2,05 \pm 0,53$
PLLA purificado	$350,10 \pm 0,48$	$379,74 \pm 0,30$	$368,30 \pm 0,87$	$1,43 \pm 0,87$
PLLA/GE (10 %)	$347,42 \pm 3,60$	$379,30 \pm 1,51$	$367,71 \pm 1,82$	$12,07 \pm 3,96$
PLLA/GE (15%)	$347,75 \pm 1,95$	$379,30 \pm 1,42$	$367,03 \pm 1,31$	$14,50 \pm 2,41$
PLLA/GE (20%)	$348,86 \pm 4,14$	$378,15 \pm 3,63$	$365,97 \pm 3,09$	$16,08 \pm 3,71$
PLLA/Caulim (10%)	$345,75 \pm 1,10$	$374,01 \pm 0,21$	$364,26 \pm 0,21$	$13,19 \pm 2,82$
PLLA/Caulim (15%)	$346,33 \pm 1,83$	$374,26 \pm 0,12$	$364,72 \pm 0,45$	$15,71 \pm 1,13$

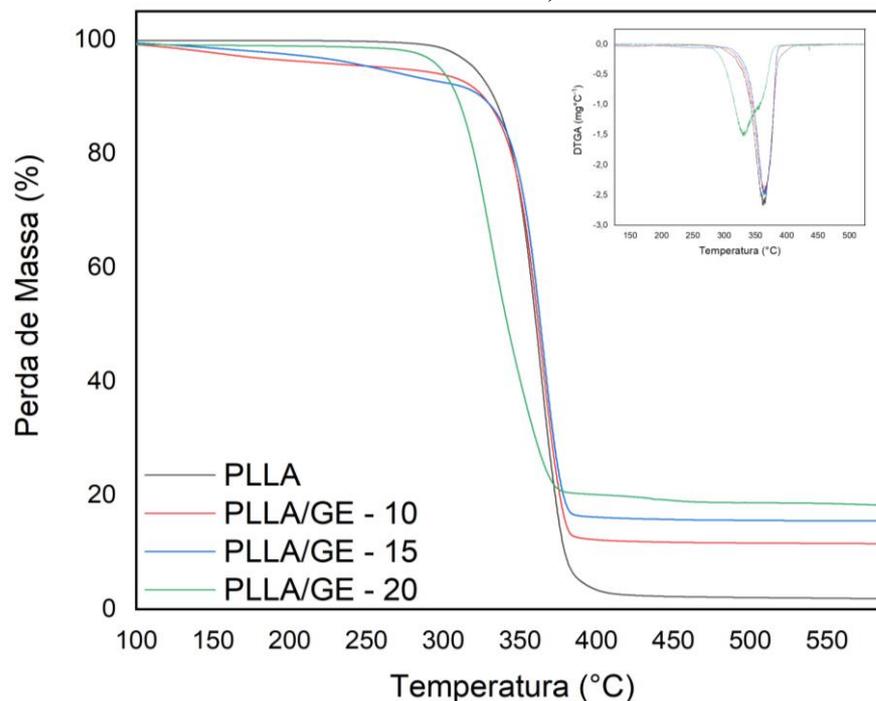
PLLA/Caulim (20%)	347,12 ± 0,88	373,97 ± 0,27	364,56 ± 0,66	18,97 ± 2,28
-------------------	---------------	---------------	---------------	--------------

Fonte: A AUTORA, 2021.

Desta tabela é possível perceber que o processo de purificação do PLLA garantiu maior estabilidade ao aumentar a T_{Onset} de degradação térmica deste polímero, em quase 16 °C, quando comparado ao material disponível comercialmente. Ao impregnarmos este polímero purificado ao GE, percebemos leve queda no valor da T_{Onset} de degradação térmica. Entretanto, quando consideramos o desvio padrão esta queda não apresenta valores significativos, repetindo esse comportamento para o compósito PLLA/Caulim. Estes dados corroboram com os resultados relatados na literatura (TANG et al., 2013; MNGOMEZULU et al, 2019), onde esta temperatura se manteve na mesma faixa quase constante após a impregnação aos materiais de suporte.

A Figura 42 mostra as curvas de degradação para as amostras de PLLA purificadas e impregnado com o GE (10, 15 e 20 % em massa). Desses termogramas é possível inferir uma temperatura segura de operação em torno de 330°C (cerca de 10 °C abaixo da T_{Onset} de degradação) para os MMFs baseados em PLLA/GE.

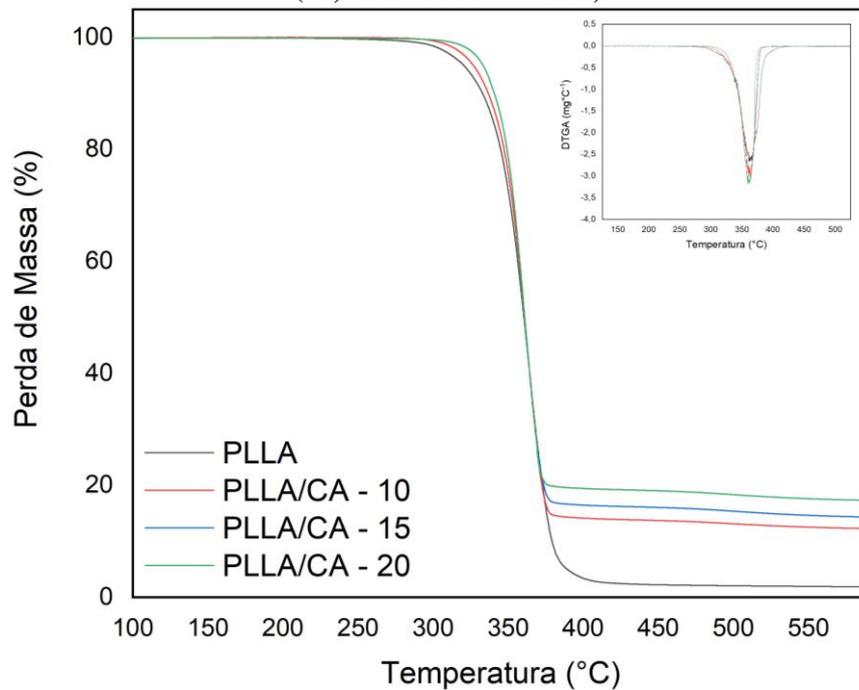
Figura 42 – Termogramas do poli(ácido l-lático) e do compósito de poli(ácido l-lático)/GE (10, 15 e 20% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

A Figura 43 apresenta os termogramas para as amostras de PLLA/Caulim (10, 15 e 20% em massa). A partir dessas curvas, e seguindo os mesmos critérios do compósito com o GE, é possível indicar uma temperatura de operação em 300 °C para estes MMFs.

Figura 43 – Termogramas do poli(ácido l-lático) e do compósito de poli(ácido l-lático)/Caulim (10, 15 e 20% em massa).

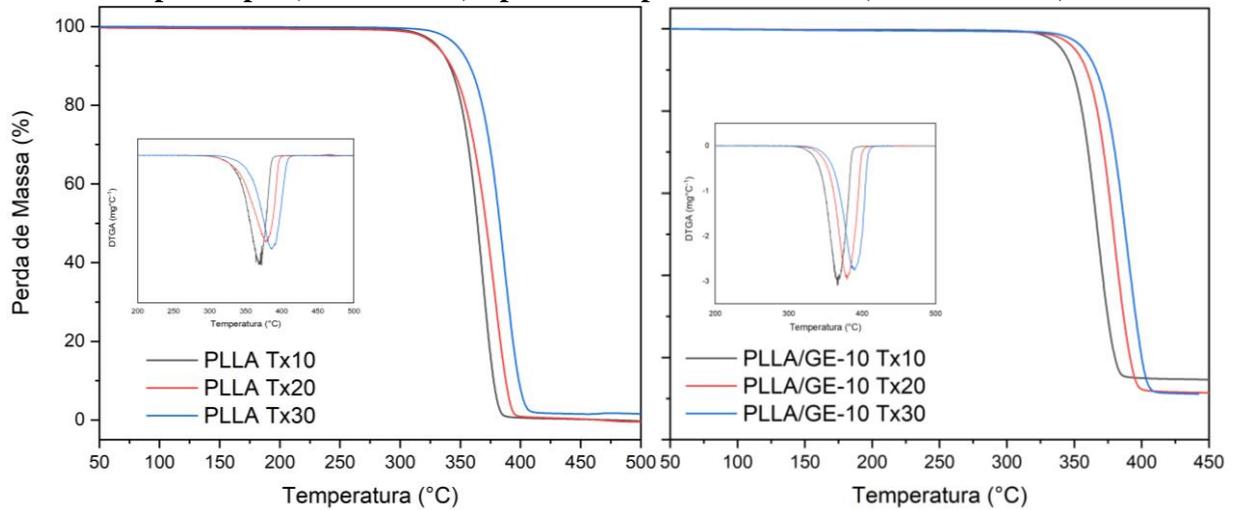


Fonte: A AUTORA, 2021.

4.1.3.4 Energia de Ativação

A energia de ativação da degradação térmica do PLLA e PLLA/GE (com 10% de concentração de GE) foi calculada com os mesmos métodos utilizados para o PHB, fazendo uso das três diferentes taxas de aquecimento (β), são elas: 10, 20 e 30 °C/min. Na Figura 44 são observadas as curvas de degradação referentes a estas taxas.

Figura 44 – Termogramas com taxas de aquecimento em 10, 20 e 30 °C/min (Tx10, Tx20 e Tx30) para o poli(ácido l-lático) e para o compósito PLLA/GE (10% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Tabela 14 são apresentados os valores da energia de ativação para o PLLA purificado, relacionando à dependência com os fatores de conversão para x de 0,1 a 0,9 para os quatro diferentes métodos utilizados.

Tabela 16 – Valores da Energia de Ativação (KJ/mol) para o poli(ácido l-lático) purificado e obtidos pelos métodos, Lyon, Starink, FWO e KAS.

Conversão X	Lyon	Starink	FWO	KAS
0,1	60,13	54,45	63,26	54,17
0,2	62,96	57,23	66,24	56,94
0,3	59,82	54,01	62,93	53,73
0,4	59,01	53,16	62,08	52,87
0,5	60,9	54,98	64,06	54,71
0,6	60,54	54,57	63,68	54,28
0,7	62,01	55,99	65,23	55,69
0,8	60,6	54,53	63,75	54,23
0,9	58,24	52,08	61,27	51,78
Média (KJ/mol)	60,47 ± 1,43	54,56 ± 1,49	63,61 ± 1,51	54,27 ± 1,49

Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Tabela 15 estão listados os valores das amostras do compósito de PLLA/GE (10% em massa) para os quatro métodos em estudo.

Tabela 17 – Valores da Energia de Ativação (kJ/mol) para o PLLA/GE (10% em massa) obtidos pelos métodos, Lyon, Starink, FWO e KAS.

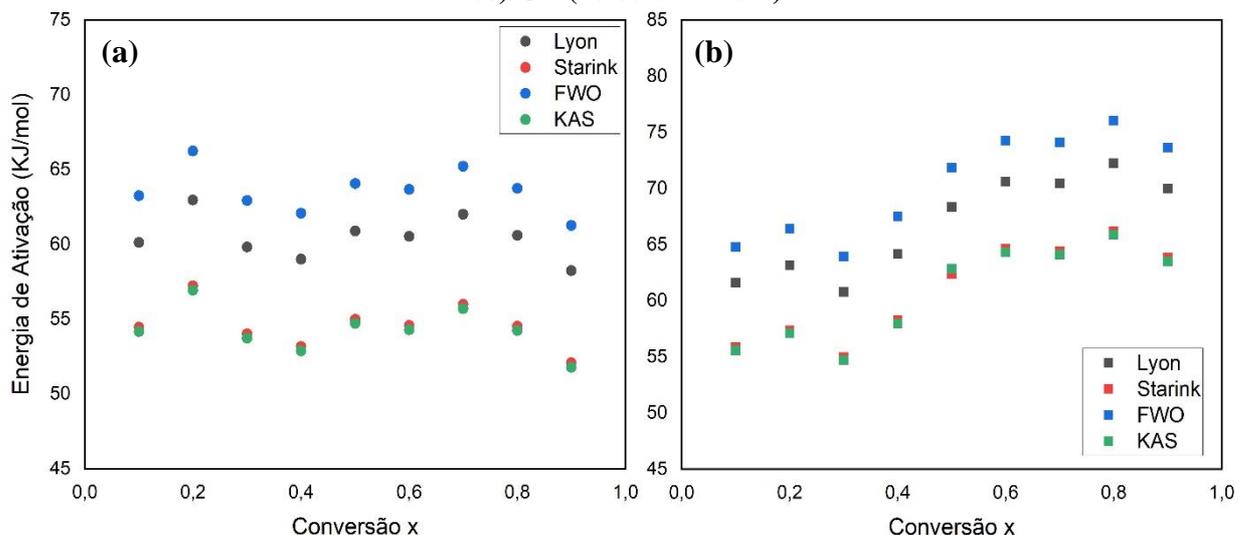
Conversão X	Lyon	Starink	FWO	KAS
0,1	61,57	55,86	64,77	55,58
0,2	63,14	57,37	66,42	57,09
0,3	60,78	54,96	63,94	54,67
0,4	64,16	58,27	67,49	57,98
0,5	68,32	62,38	71,87	62,87
0,6	70,61	64,62	74,28	64,31
0,7	70,43	64,38	74,1	64,08
0,8	72,27	66,17	76,03	65,86
0,9	69,98	63,82	73,62	63,51
Média (KJ/mol)	66,81 ± 4,39	60,87 ± 4,25	70,28 ± 4,62	60,66 ± 4,28

Fonte: A AUTORA, 2021.

Comparando os dados das Tabelas 14 e 15 é observado aumento no valor da energia de ativação quando o PLLA está impregnado com o GE em cerca de 5 kJ/mol, apresentando o mesmo comportamento do PHB. Assim, o GE, ao ser usado como arcabouço para conferir forma fixada ao PLLA e também leva à maior estabilidade térmica desta matriz.

A Figura 45 mostra os quatro diferentes métodos utilizados, onde é possível visualizar que os métodos de Starink e KAS apresentam quase a mesma tendência para as duas amostras.

Figura 45 – Energia de ativação (a) do poli(ácido l-lático) e (b) do composto poli(ácido l-lático)/GE (10 % em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

4.1.3.5 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial

O PLLA comercial, o PLLA purificado e os compósitos com GE e Caulim (10, 15 e 20% em massa), foram submetidas a análise DSC, sob atmosfera de nitrogênio, e estes dados podem ser visualizados na Tabela 18, onde T_f é a temperatura de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão que foi normalizada para a quantidade de polímero utilizada nos compósitos.

Tabela 18 – Propriedades térmicas do poli(ácido l-lático) comercial, poli(ácido l-lático) purificado e os compósitos com 10, 15 e 20 % de GE e Caulim, sob atmosfera de nitrogênio.

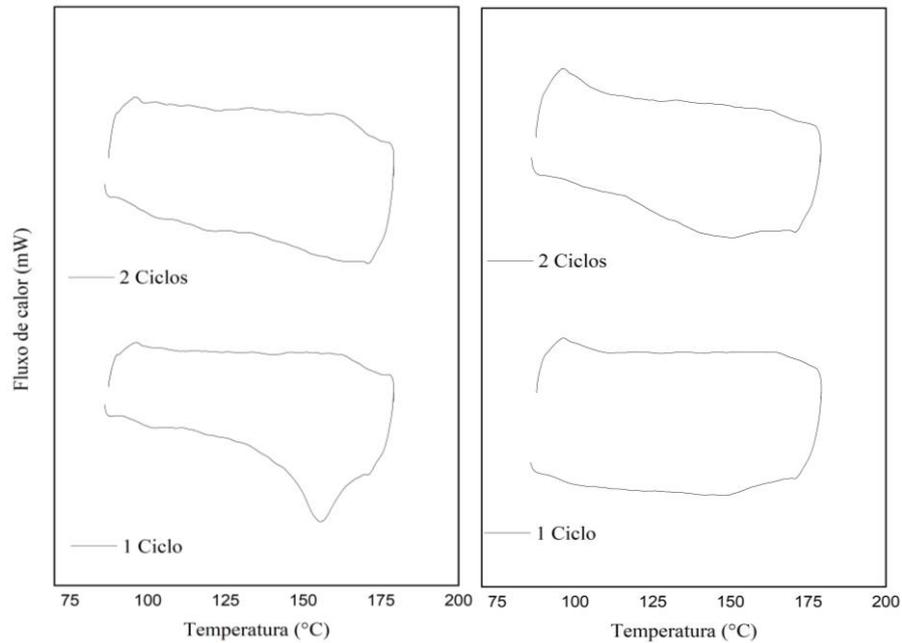
Amostras	T_f (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PLLA comercial	154,98 ± 0,51	39,56 ± 1,18	42,21 ± 0,94
PLLA purificado	156,46 ± 2,15	38,80 ± 4,09	41,72 ± 4,39
PLLA/GE (10%)	152,67 ± 2,04	37,07 ± 4,80	40,28 ± 4,16
PLLA/GE (15%)	152,20 ± 0,45	40,85 ± 3,85	43,92 ± 4,92
PLLA/GE (20%)	150,23 ± 6,48	43,03 ± 0,75	46,27 ± 0,85
PLLA/Caulim (10%)	155,49 ± 0,56	9,17 ± 0,74	9,86 ± 0,79
PLLA/Caulim (15%)	155,72 ± 0,49	21,01 ± 14,68	22,59 ± 15,79
PLLA/Caulim (20%)	155,48 ± 0,55	34,78 ± 14,97	37,39 ± 17,59

Fonte: A AUTORA, 2021.

As propriedades térmicas apresentadas pelo PLLA disponibilizado comercialmente e o PLLA purificado apresentaram valores similares para as temperaturas de fusão, entalpia de fusão e cristalinidade. Tais valores encontram-se de acordo com os dados encontrados na literatura para este mesmo polímero (BACKES et al., 2019; CAO et al., 2018; EL-HADI et al., 2014; PEI et al., 2010). Entretanto, após a impregnação com o grafite foi observada leve redução na T_f que pode estar relacionada à excelente condutividade térmica do GE. Quando o PLLA é impregnado ao caulim, a T_f não apresenta alteração significativa ao ser comparado com o polímero purificado, provavelmente por apresentar boa interação com a matriz polimérica. Além disso, a T_f se mantém estável mesmo com a variação na concentração do Caulim. Ademais, a ΔH_f e a cristalinidade diminuíram, corroborando com os resultados de GE, 2020.

Na análise do calor de fusão da Figura 46 do PLLA purificado, observamos que este polímero não chegou a dois ciclos de fusão e solidificação. Isto ocorreu devido ao rápido resfriamento da amostra, impedindo que a cristalização fosse efetivamente concluída. Devido a isto, fez-se necessário investigar o processo de cristalização desse material.

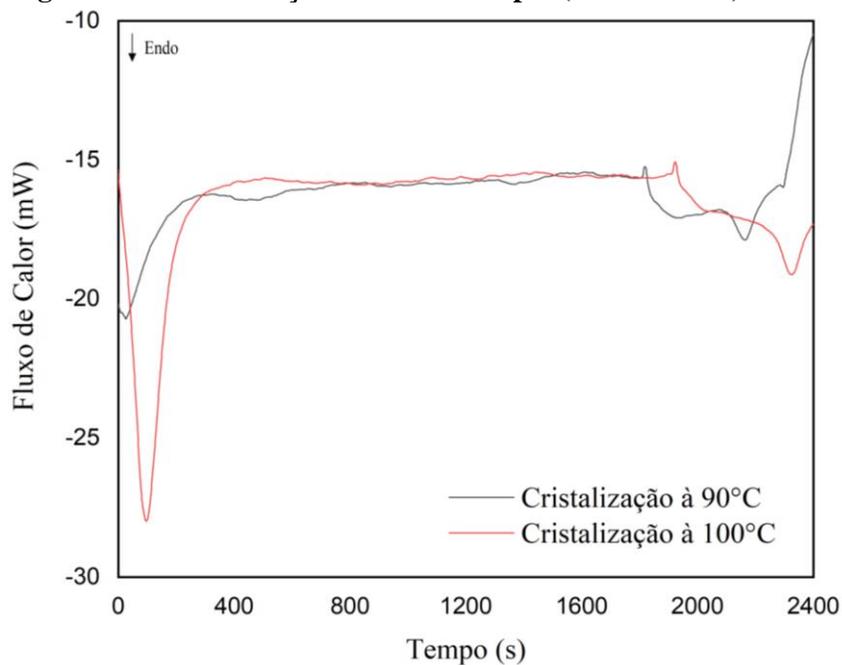
Figura 46 – Calor de fusão para (a) o poli(ácido l-lático) purificado e (b) do PLLA/GE com 10 % de GE.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Para investigar a cristalização do PLLA foi realizada uma análise de DSC em temperaturas constantes de 90 e 100 °C e o comportamento térmico das amostras pode ser visualizado na Figura 47.

Figura 47 – Cristalização isotérmica do poli(ácido l-lático) a 90 e 100 °C.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Neste termograma, foi observado que o PLLA exibe a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 67 °C e, ao atingir a temperatura de 90 ou 100 °C, inicia a cristalização após 15 min (900 s). Entretanto, a distância entre os picos é decorrente da taxa de aquecimento das amostras e assim a temperatura de 90°C é alcançada 1 min antes, uma vez que o equipamento operava com taxa de 10 °C/min.

As entalpias envolvidas na cristalização são de 1,05 Jg⁻¹ e 1,67 Jg⁻¹ para a amostra aquecidas a 90 e a 100 °C, respectivamente. Este valor não concorda com a entalpia de fusão apresentada pelo PLLA que foi dada em torno de 40 Jg⁻¹, demonstrando que este polímero já teria formado boa parte dos seus cristais. Entretanto, quando observamos o comportamento exibido nos ciclos não percebemos os picos de cristalização bem definidos como os picos apresentados em trabalhos listados na literatura (MANO et al., 2004; KULINSKI et al., 2005; SOUZA et al., 2018; ATHANASOULIA et al., 2020), podendo estar relacionado à presença de aditivos nessas amostras, enquanto utilizamos o PLLA purificado.

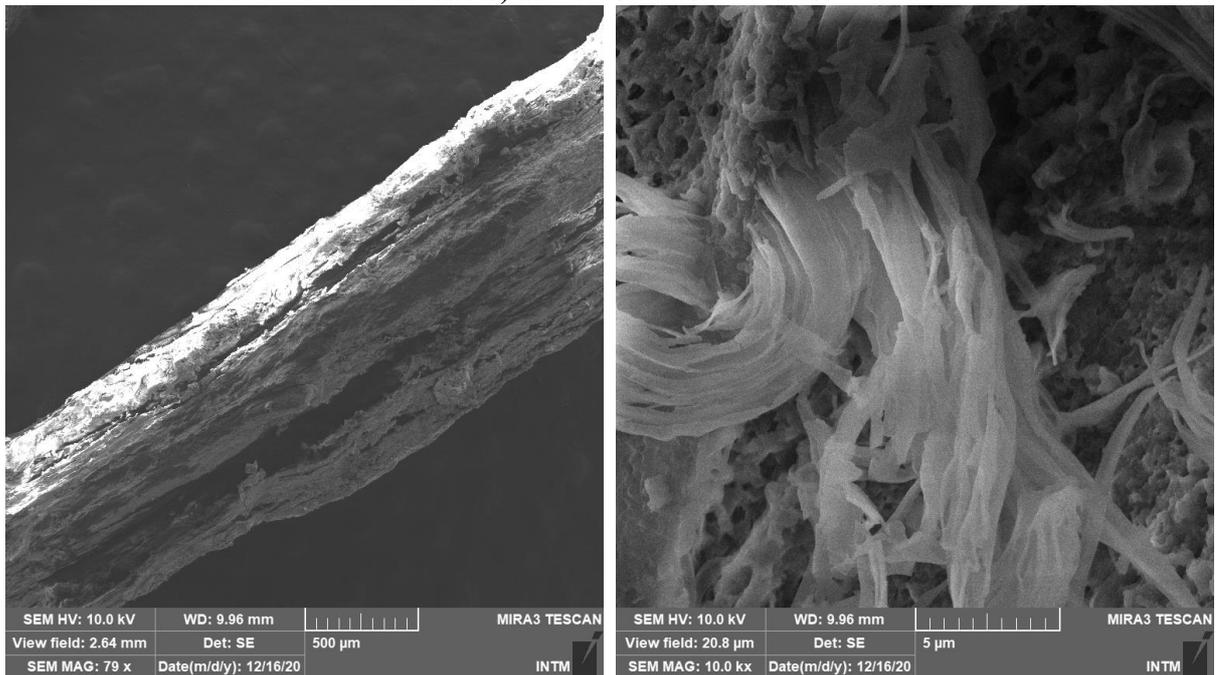
Uma vez que estes picos de cristalização não se formaram durante os ciclos, não foi possível detectar a entalpia de fusão para o PLLA, tampouco foi possível acelerar a recristalização durante o resfriamento. Em face destes acontecimentos, o PLLA não se torna tão útil como o PHB ou a PCL (SILVA et al., 2019) para atuar como MMF. Mais estudos com outros tipos de estruturantes, talvez associados a plastificantes ou nucleantes, são necessários para que possamos propor um MMF à base de PLLA.

4.2 Fibras de Nylon enxertadas com Materiais de Mudança de Fase

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A estrutura e morfologia do Nylon 6/10 é apresentada na Figura 48, onde é possível identificar as fibras de Nylon utilizadas nos experimentos de enxertia com o PCL e PEO.

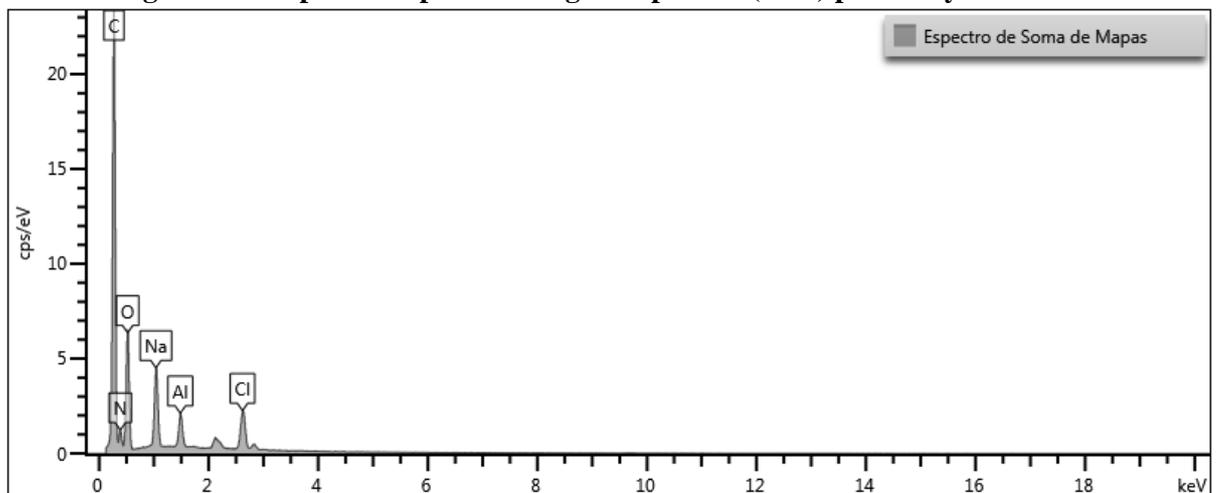
Figura 48 – Micrografia eletrônica de varredura da estrutura do Nylon 6/10, a) aumento de 76 vezes e b) aumento de 10 mil vezes.



Fonte: A AUTORA, 2021

Na Figura 49 é possível visualizar o espectro da composição química do Nylon 6/10, obtida pela técnica de EDS. Deste modo, foram identificadas as concentrações dos principais elementos: Carbono em 53,43 %, Oxigênio em 28,50 %, Nitrogênio em 11,81 % e Cloro em 1,48 %, onde este último componente aparece como resquício do cloreto de sebacoíla. Os demais picos presentes na amostra são referentes ao ouro (utilizado no processo de metalização da amostra), Sódio e Alumínio que podem estar presentes como impurezas.

Figura 49 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o Nylon 6/10.

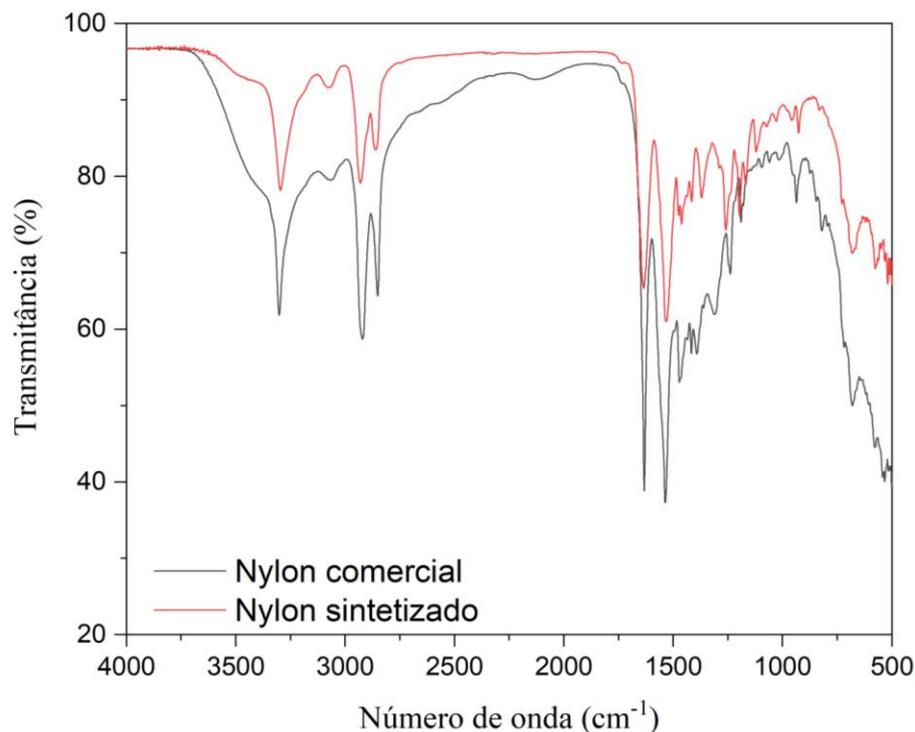


Fonte: A AUTORA, 2021

4.2.2 Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para iniciar os estudos com a fibra de Nylon 6/10 como material de suporte para MMFs foram comparadas as propriedades deste polímero sintetizado em laboratório com o Nylon disponível comercialmente. Na Figura 50, é possível observar os espectros de transmissão na região do infravermelho para o Nylon comercial e do Nylon sintetizado, mostrando picos de transmitância em aproximadamente 3300 cm^{-1} associado ao estiramento de NH e dois picos em torno de 2930 e 2858 cm^{-1} atribuídos, na ordem, ao estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 . Em 1631 e 1540 cm^{-1} as bandas são referentes aos estiramentos da amida I e amida II, respectivamente. Enquanto a banda em 1462 cm^{-1} está associada à deformação da ligação NH. Estando estes resultados de acordo com os valores apresentados na literatura (OGUNSONA et al., 2017; PAGACZ et al., 2016; SUCHARITPONG et al., 2019).

Figura 50 – Espectros FTIR do Nylon 6/10 sintetizado e do Nylon disponibilizado comercialmente.

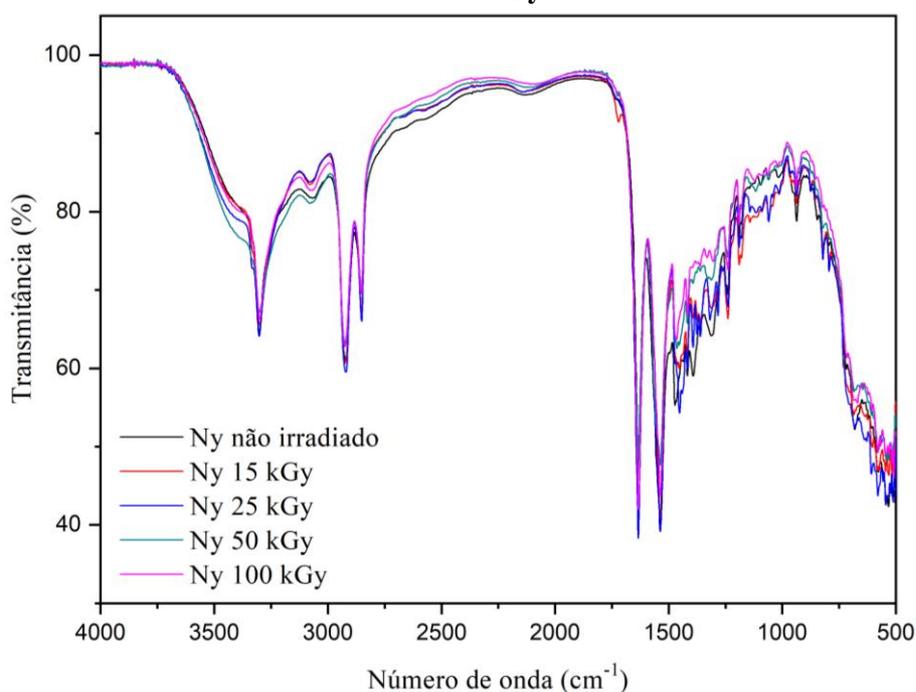


Fonte: A AUTORA, 2021.

Quando comparados os espectros apresentados pelo Nylon comercial e o Nylon sintetizado, observamos que não ocorreram evidências de novas bandas. Entretanto, os picos na região de 1260 cm^{-1} , para o nylon sintetizado, apresentam curto deslocamento para a esquerda.

Sabendo que a copolimerização do Nylon 6/10 com os MMFs ocorrerá por enxertia com os MMFs, as amostras deste polímero foram submetidas a diferentes doses de irradiação. Assim, a Figura 51 mostra os espectros de transmissão na região do infravermelho do Nylon 6/10 sintetizado em laboratório e irradiado nas doses de 0, 15, 25, 50 e 100 kGy. De modo que o mesmo comportamento é observado em todos os espectros, não havendo o surgimento de novos picos, tampouco demonstrando alterações das bandas já existentes. Este fato ocorre em concordância com os resultados do trabalho de Menchaca (2003) que irradiou o Nylon de 15 até 300 kGy, de modo que só foi possível perceber alterações químicas nas doses acima de 100 kGy.

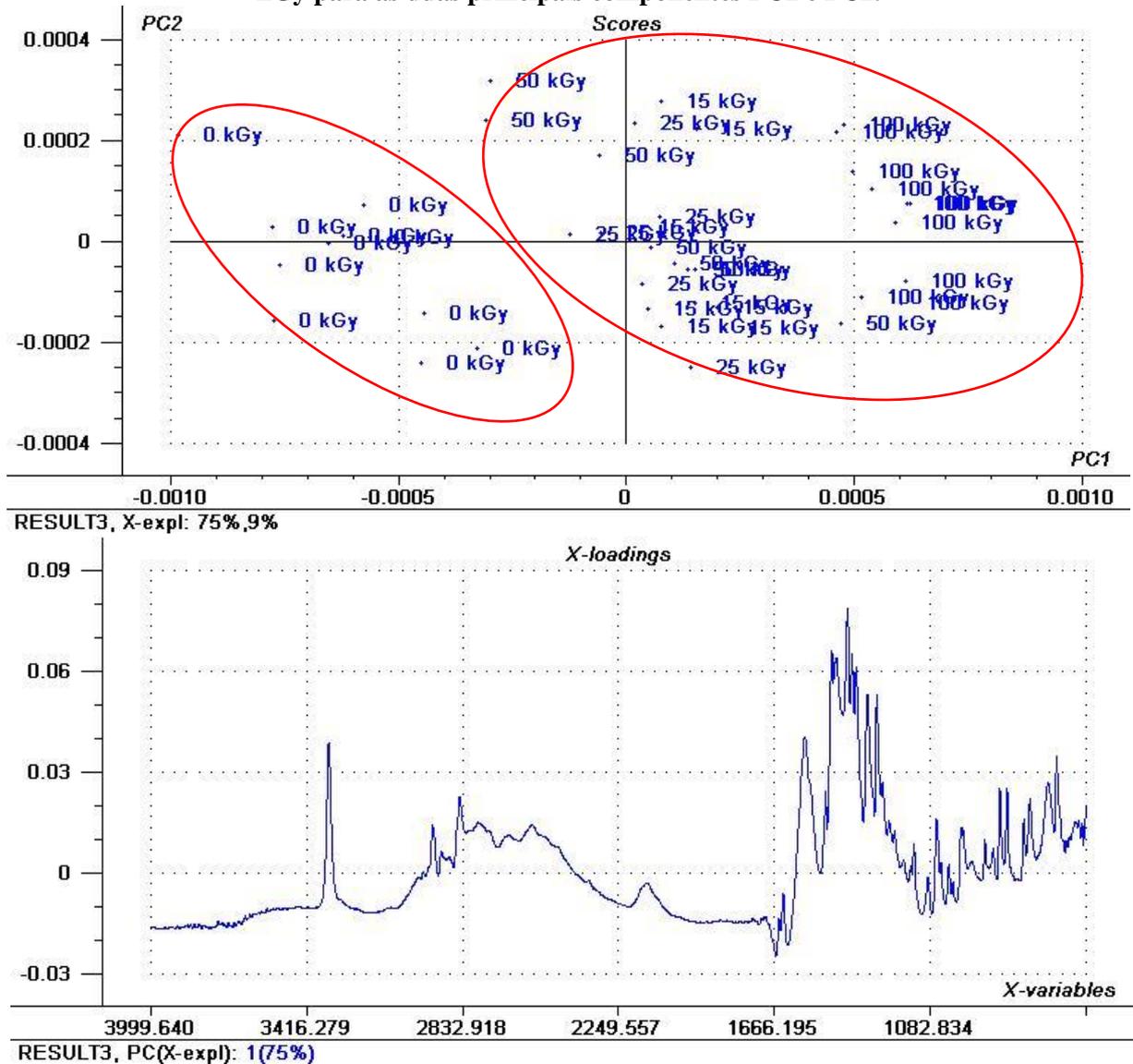
Figura 51 – Espectro FTIR do Nylon 6/10 não irradiado ou irradiado em doses de 15, 25, 50 e 100 kGy.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Uma vez que, os espectros de FTIR não permitiram apontar alterações estruturais nas diferentes amostras após a irradiação, a PCA foi utilizada para identificar estatisticamente, estas pequenas diferenças nas bandas dos espectros de transmissão do infravermelho. Sendo assim, o gráfico dos Scores na Figura 52 mostra a formação de dois grupos ou dois componentes principais PC1 e PC2, isolando as amostras não irradiadas das amostras que foram irradiadas. Devido a esta distribuição espacial, percebem-se pequenas alterações das bandas independente da dose de irradiação, indicando a existência de provável efeito radiolítico. Ademais, outras pequenas alterações podem estar relacionadas às variações na homogeneidade das amostras.

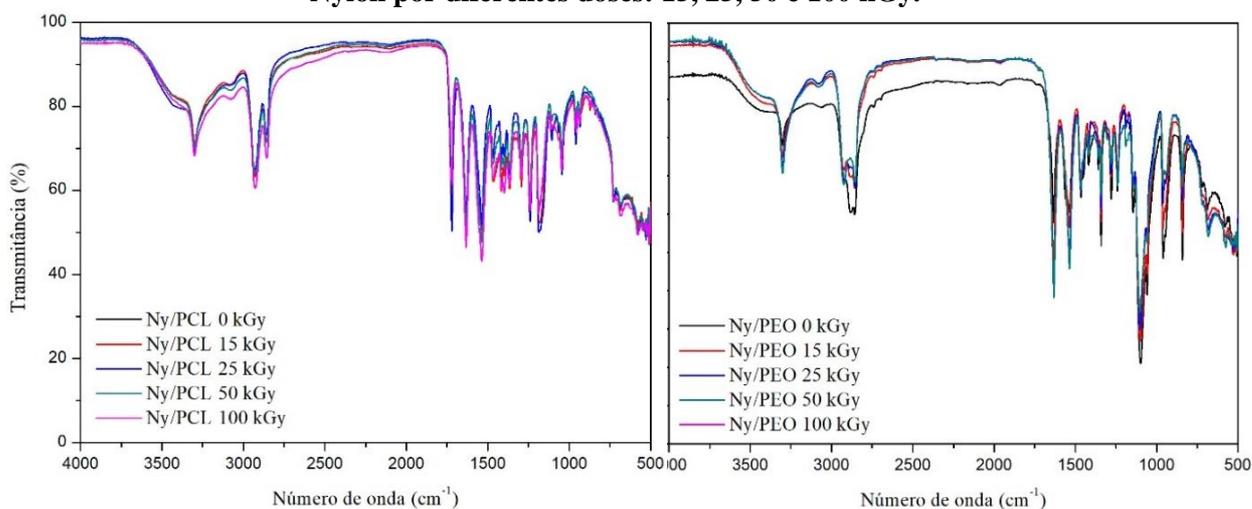
Figura 52 – Gráfico dos escores de todas as amostras de Nylon irradiadas com 15, 25, 50 e 100 kGy para as duas principais componentes PC1 e PC2.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Na Figura 53(a) e (b), é possível observar os espectros para o Nylon 6/10 recoberto com PCL ou PEO e irradiado com 15, 25, 50 e 100 kGy. Nos espectros de Nylon/PCL, foram observadas alterações nas bandas em 1180 cm^{-1} , referentes à ligação C-O-C. Para o PEO foram observadas alterações nas bandas referentes às ligações C-H e C-O-C em 2800 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} , respectivamente. Estes eventos poderiam indicar copolimerização por enxertia entre a PCL e PEO com o Nylon 6/10 em todas as doses estudadas, ou indica apenas a presença desses componentes, uma vez que as amostras ainda não foram lavadas para a retirada do excesso dos MMFs.

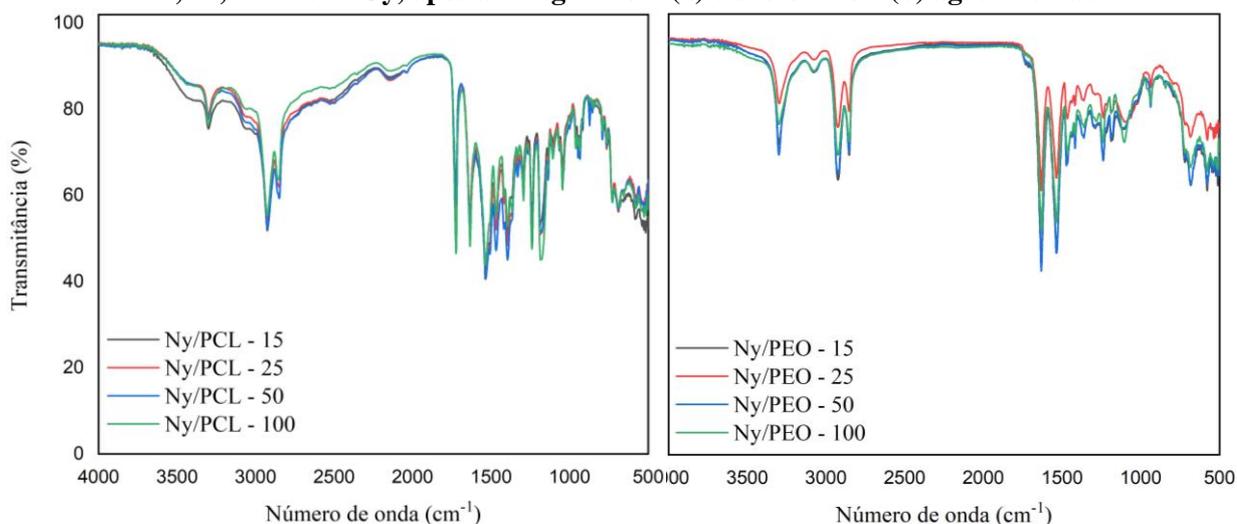
Figura 53 – Espectros FTIR (a) da policaprolactona e (b) poli(óxido de etileno) enxertados no Nylon por diferentes doses: 15, 25, 50 e 100 kGy.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Para confirmar a enxertia do Nylon com PCL ou PEO, foram testados três diferentes métodos de eliminação do excesso do MMF não ligado ao Nylon 6/10. A Figura 54 mostra os espectros dos polímeros enxertados após passar por lavagem com clorofórmio ou água destilada à temperatura ambiente e sob agitação mecânica, durante 1 h, para a remoção do excesso dos polímeros PEO e PCL. Entretanto, para o PCL, estes espectros ainda indicam a presença da banda em 1186 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C–O–C e, para o PEO, em 2800 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} , referentes ao estiramento dos grupos CH_2 e C–O–C, respectivamente.

Figura 54 – Espectros dos copolímeros Nylon/PCL e Nylon/PEO, irradiado nas doses de 15, 25, 50 e 100 kGy, após a lavagem com (a) clorofórmio e (b) água destilada.

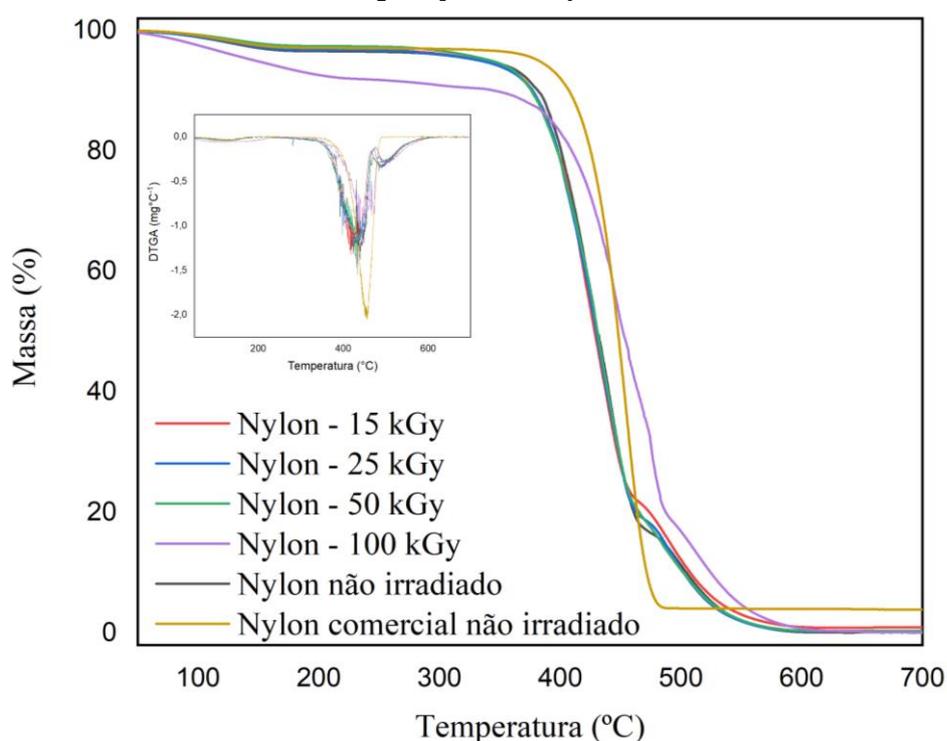


Fonte: A AUTORA, 2021.

4.2.3 Ensaios Termogravimétricos

A Figura 55 apresenta as curvas de degradação das amostras de Nylon para uma visualização mais integral desse processo termodegradativo. Nesta imagem, observamos uma tendência de degradação diferente para as amostras sintetizadas: no final das curvas de degradação, por volta de 453 °C, estas amostras aparentam iniciar uma segunda etapa de degradação. Esta nova etapa também foi observada por Pagacz e colaboradores (2015) e pode estar relacionado à possíveis resquícios dos materiais envolvidos na síntese deste polímero.

Figura 55 – Curva de degradação térmica do Nylon 6/10 para as doses de 15, 25, 50 e 100 kGy e em comparação com Nylon comercial.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Após analisar o comportamento isolado do Nylon perante as diferentes doses de radiação, este material foi submetido ao processo de recobrimento com o PCL e PEO para promoção de enxertia por irradiação. Assim, a Tabela 19 apresenta o resumo das propriedades de termodegradação, sob atmosfera de oxigênio, para o Nylon disponível comercialmente, o Nylon 6/10 sintetizado em laboratório e seus compósitos Nylon/PCL e Nylon/PEO, irradiados com doses de 15, 25, 50 e 100 kGy e após a lavagem. Nesta tabela, a T_{Onset} é a temperatura onset de degradação térmica, T_{Enset} é a temperatura endset, $T_{\text{Máx}}$ é temperatura de máxima taxa de degradação e R é o resíduo após o processo de degradação.

Tabela 19 – Dados termogravimétricos da degradação térmica do Nylon comercial, do Nylon 6/10 sintetizado e dos compósitos de Nylon/PCL e Nylon/PEO nas doses de 15, 25, 50 e 100 kGy.

Amostras	Dose (kGy)	T _{Onset} (°C)	T _{Endset} (°C)	T _{Máx} (°C)	R (%)
Nylon comercial	-	425,58	471,42	456,79	4,12
	0	396,33	475,39	438,45	0,17
Nylon sintetizado	15	392,89	471,03	438,38	1,00
	25	392,65	478,46	441,61	0,42
	50	396,15	470,48	428,16	0,50
	100	426,00	471,57	456,79	4,10
	15	376,42	431,76	408,97	0,94
Nylon/PCL	25	365,92	455,22	392,93	5,52
	50	350,87	437,15	414,74	10,07
	100	446,32	471,08	474,88	6,14
	15	395,31	467,52	434,87	7,35
Nylon/PEO	25	394,13	468,94	437,94	4,01
	50	397,05	473,00	445,50	3,86
	100	410,38	485,85	443,54	5,38

Fonte: A AUTORA, 2021.

Através dos dados apresentados nesta tabela, é possível observar que o Nylon 6/10 sintetizado em laboratório apresenta as temperaturas relacionadas à sua degradação térmica consideravelmente menores que pode estar relacionada à presença de aditivos na formulação do Nylon comercial. Além disso, este polímero não mostra alterações em suas propriedades termogravimétricas com as doses utilizadas. Entretanto, é perceptível uma diferença no comportamento do Nylon irradiado com a dose 100 kGy que pode estar associado à alta dose utilizada, ocasionando reticulação na sua cadeia polimérica (MENCHACA et al., 2013). Mesmo com essas variações na T_{Onset} da degradação térmica, estes valores concordam com a faixa de temperatura encontrada para os nylons estudados por Pagacz e colaboradores (2015).

Em relação à enxertia, podemos observar que as amostras do Nylon 6/10 com o PCL diminuíram as T_{Onset}, T_{Endset} e T_{Máx} de degradação, evidenciando possível interferência da presença de PCL. Por outro lado, os valores referentes às amostras de Nylon 6/10 com o PEO, em todas as dosagens, não demonstram a permanência do PEO na amostra ou que, mesmo

presente, este polímero não tenha afetado a degradação térmica do Nylon, uma vez que os dados obtidos são os mesmos apresentados pelo Nylon 6/10.

4.2.4 Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial

A Tabela 20 apresenta os valores obtidos das propriedades térmicas das amostras do Nylon comercial, do Nylon 6/10 sintetizado e irradiado com doses de 15, 25, 50 e 100 kGy, onde T_f é a temperatura do pico de fusão e ΔH_f é a entalpia de fusão.

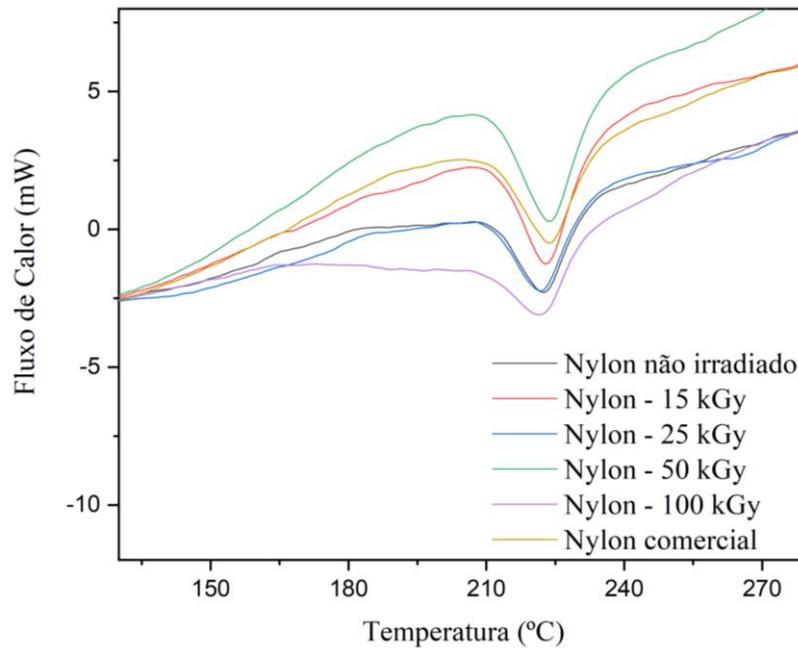
Tabela 20 – Propriedades térmicas do Nylon comercial e do Nylon 6/10 irradiado com diferentes dosagens de radiação e sob atmosfera de oxigênio.

Amostras	Dose (kGy)	T_f (°C)	ΔH_f (Jg ⁻¹)	Cristalinidade (%)
Nylon comercial	0	223,76	53,88	25,30
	0	223,83	38,52	18,08
Nylon sintetizado	15	222,58	39,41	18,50
	25	223,03	36,48	17,13
	50	221,85	43,03	20,20
	100	231,43	28,48	13,37

Fonte: A AUTORA, 2021.

A partir dos dados desta tabela é possível perceber que o Nylon 6/10 não varia a temperatura de fusão ao ser comparado ao Nylon comercial, sendo estes valores confirmados no trabalho de Chapman e colaboradores (2020) e estes picos de fusão podem ser visualizados na Figura 56. Entretanto é perceptível uma diminuição de cerca de 15 Jg⁻¹ na entalpia de fusão do Nylon sintetizado. Ao irradiarmos o Nylon 6/10 tampouco verificamos variações nas temperaturas que envolvem o processo de fusão. A entalpia, por sua vez, não foi alterada para as doses de 15 e 25 kGy. Entretanto, com 50 kGy de dose a entalpia aumenta em 5 Jg⁻¹ e com 100 kGy a entalpia diminui o seu valor em 10 Jg⁻¹. Esse comportamento é explicado no trabalho de Menchaca e colaboradores (2013), no qual afirma que as baixas doses de radiação (15, 25 e 50 kGy) proporcionam a reticulação ou dano parcial ao material. Enquanto, em doses mais altas (100 kGy) existe maior probabilidade de ter ocorrido reticulações na cadeia polimérica pelo aumento na T_f da amostra, como também foi demonstrado na análise de TGA.

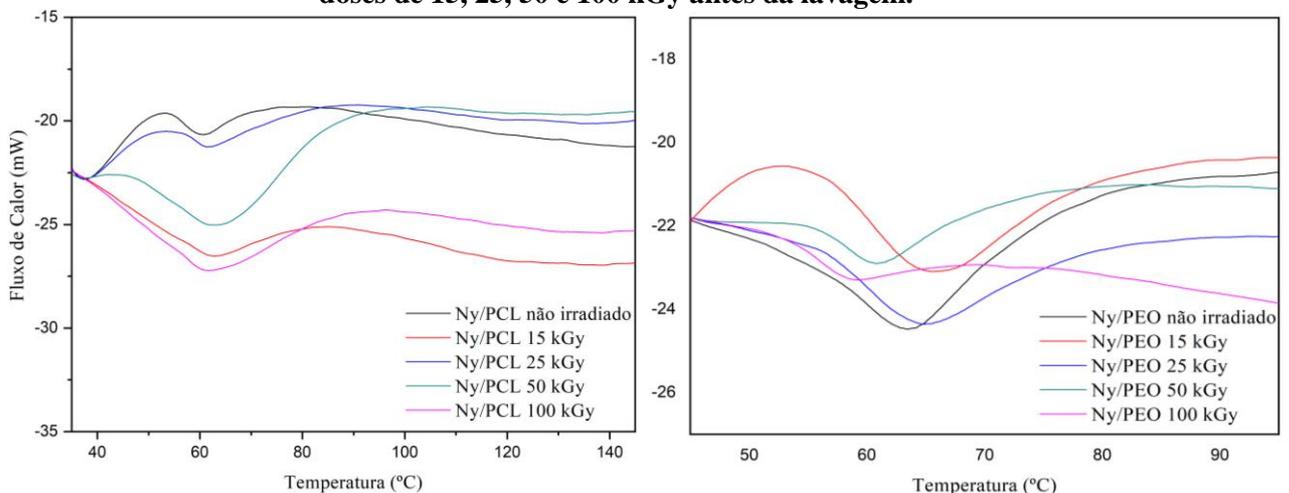
Figura 56 – Curvas DSC para o Nylon comercial e o Nylon sintetizado irradiado com doses de 0, 15, 25, 50 e 100 kGy.



Fonte: A AUTORA, 2021.

Nos compósitos Nylon/PCL e Nylon/PEO, após a irradiação, foi possível verificar a presença dos picos referentes à fusão da PCL ou PEO na análise de DSC do Nylon, como mostra a Figura 57. Entretanto, ao passar pelo processo de limpeza, estas amostras não evidenciaram a presença dos MMFs nas faixas de fusão referentes a estes polímeros, indicando que a enxertia não ocorreu como o previsto ou que a amostra enxertada não apresentou homogeneidade ao longo das amostras ou a pequena fração utilizada não permitiu a detecção da enxertia no aparelho.

Figura 57 – Curvas DSC para os compósitos de (a) Nylon/PCL e (b) Nylon/PEO irradiado com doses de 15, 25, 50 e 100 kGy antes da lavagem.



Fonte: A AUTORA, 2021.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados Materiais de Mudança de Fase de forma fixada através do método de impregnação a vácuo. De modo que, as análises se concentraram em dois polímeros com alto ponto de fusão: (1) o PHB e (2) PLLA, onde foi possível avaliar a reprodutibilidade do armazenamento e liberação de energia térmica, antes e após o aquecimento. Além desses MMFs, também foram preparadas fibras de Nylon 6/10 enxertadas com PCL e PEO para aplicação em tecidos inteligentes.

Para o PHB foi realizada aditivação com dois antioxidantes: Irgafos e Cyanox, onde foi observado, por meio da PCA, a separação das amostras em dois grupos distintos e bem definidos que indicavam uma variação na estrutura química do PHB. Entretanto, apenas o Cyanox contribuiu efetivamente para o aumento na estabilidade térmica da matriz polimérica.

No FTIR foram analisadas as possíveis interações químicas entre os MMFs e os suportes. Nesta análise não foram observadas interações químicas entre esses materiais, confirmando a relação puramente física envolvida na metodologia. Os compósitos PHB/GE e PHB/Caulim apresentaram maior estabilidade térmica que o PHB, retardando sua termodegradação. Além disso, quando calculada a energia de ativação da degradação térmica das amostras, o GE demonstrou uma influência benéfica no retardo do processo de degradação, pois o compósito PHB/GE apresentou maior energia de ativação o que significa mais resistência à degradação térmica. Dessa forma, além de promover mais estabilidade mecânica para manter a geometria das amostras dos MMFs, estes materiais de suporte ainda contribuíram para um melhor desempenho térmico.

Ao analisarmos o calor de fusão das amostras de PHB ficou evidente a necessidade da aditivação deste polímero, uma vez que a quantidade de ciclos de fusão/recristalização foi bem abaixo do esperado. Nesta análise, dentre os aditivos utilizados, o Cyanox apresentou melhor eficiência ao aumentar a quantidade dos ciclos de fusão do PHB, igualando a quantidade alcançada pelo compósito.

O desempenho térmico observado para o PLLA demonstrou seguir a mesma tendência das amostras de PHB. No entanto, os compósitos PLLA/GE e PLLA/Caulim apresentaram a mesma estabilidade térmica da matriz polimérica. Este polímero, por sua vez, não apresentou ciclos de fusão em virtude do rápido resfriamento da amostra e, como consequência disto, a cristalização não ocorreu. Diante deste comportamento, faz-se necessário uma análise mais detalhada acerca da recristalização do PLLA com outros estruturantes, talvez associados a plastificantes ou nucleantes, para que seja possível propor um MMF à base de PLLA.

A enxertia do Nylon 6/10 com os MMFs (PCL e PEO) seguiu após uma criteriosa avaliação do comportamento deste polímero diante da irradiação gama, na qual foram observadas alterações térmicas apenas na dose de 100 kGy. A investigação acerca da enxertia do Nylon com o PCL e PEO não identificou influência significativa destes MMFs na poliamida, tampouco foi observado os picos de fusão nas faixas de temperatura referentes a estes MMFs após as devidas lavagens, indicando que a enxertia não ocorreu como o previsto.

Os diversos MMFs listados na literatura são aplicados em situações às quais requerem temperaturas de operação nas faixas de fusão desses respectivos materiais. Desta forma, o presente trabalho propôs a investigação de MMFs para aplicações em altas temperaturas e, de modo geral, os dados analisados apontam o PHB e seus compósitos como excelentes materiais para armazenamento de calor latente de fusão na faixa de temperatura específica deste polímero. Ademais, faz-se necessário expandir o consumo dos materiais caracterizados como ambientalmente amigáveis em uma nova área de aplicação que podem ser utilizados tanto em ambientes domésticos quanto industrial.

6 PERSPECTIVAS

Baseado nos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, são listadas algumas perspectivas para auxiliar a consolidação dos materiais estudados.

- Investigar os ciclos de fusão/recristalização dos compósitos PHB/GE e PHB/Caulim a partir da aditivação do PHB com o Cyanox.
- Dar continuidade aos estudos da cristalização do PLLA para que este polímero alcance um número considerável de ciclos de fusão/recristalização.
- Analisar a aditivação do PLLA com antioxidantes para auxiliar na estabilidade térmica do polímero.
- Avaliar a enxertia de outros MMFs relatados na literatura na matriz de Nylon.
- Investigar a compatibilidade da PCL e PEO para enxertia em poliésteres.

REFERÊNCIAS

- ABHAT, A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials. **Solar Energy**, v. 10, n. 4, p. 313-332, 1983.
- ABOULKAS, A.; HARFI, K.; BOUADILI, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1363-1369, 2010.
- AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint Convention of Four Electrical Institutes. **Research Report, Chiba Institute of Technology**, v. 16, p. 22-31, 1971.
- ALVA, G.; LIU, L.; HUANG, X.; FANG, G. Thermal energy storage materials and systems for solar energy applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 68, p. 693-706, 2017.
- 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.
- ANISUR, M. R.; MAHFUZ, M. H.; KIBRA, M. A.; METSELAAR, I. H. S. C.; MAHLIA, T. M. I. Curbing global warming with phase change materials for energy storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 23-30, 2013.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Especificação do Óleo Diesel Padrão para Ensaio de Consumo e Emissões. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/?path=legislacao-anp/resol-anp/2004/outubro&item=ranp-21-2004>>. Acesso em: 23 de jan. de 2021.
- ANUPAM, B. R.; SAHOO, U. C.; RATH, P. Phase change materials for pavement applications: A review. **Construction and Building Materials**, v. 247, 2020.
- ARAÚJO, R. G. **Análise das Propriedades Micro e Macroscópicas de Blendas de Poliamida-4,6/Poliamida6**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002, 72 p.
- ARIFFIN, H.; NISHIDA, H.; SHIRAI, Y.; HASSAN, M. A. Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1433-1439, 2008.
- ASANTE, J.; MODIBA, F.; MWAKIKUNGA, B. Thermal Measurements on Polymeric Epoxy-Expandable Graphite Material. **International Journal of Polymer Science**, 2016.
- ATHANASOULIA, I.G.; GIACHALIS, K.; TODOROVA, N.; GIANNAKOPOULOU, T.; TARANTILI, P.; TRAPALIS, C. Preparation of hybrid composites of PLLA using GO/PEG masterbatch and their characterization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 5, p. 3385-3399, 2021.
- ATINAFU, D. G.; OK, Y. S.; KUA, H. W.; KIM, S. Thermal properties of composite organic phase change materials (PCMs): A critical review on their engineering chemistry. **Applied Thermal Engineering**, v. 181, 2020.

- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. Eighth Edition, 2006.
- AVGHAD, S. N.; KEICHE, A. J.; KOUSAL, A. Thermal Energy Storage: A Review. **Journal of Mechanical and Civil Engineering**, v. 13, n. 3, p. 72-77, 2016.
- AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453-14777, 2005.
- AYDEMIR, D.; GARDNER, D. J. Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, 2020.
- AOYAGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 1, p. 53-59, 2002.
- BACKES, E. H., PIRES, L. D. N., COSTA, L. C., PASSADOR, F. R., PESSAN, L. A. Analysis of the degradation during melt processing of PLA/Biosilicate® composites. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 2, p. 52, 2019.
- BAETENS, R.; JELLE, B. P.; GUSTAVSEN, A. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. **Energy and Buildings**, v. 42, 2010.
- BAEYER, A.; VILLIGER V. Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 32, p. 3625-3633. 1899.
- BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, 2005.
- BEIßMANN, S.; STIFTINGER, M.; GRABMAYER, K.; WALLNER, G.; NITSCHKE, D.; BUCHBERGER, W. Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropyleneduring accelerated aging tests by liquid chromatography combinedwith atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1655-1661, 2013.
- BERTOLINI, A. C. **Biopolymers Technology**, Cultura Acadêmica, São Paulo, 2007.
- BIGGIN, H. C. An Introduction to Radiation Units and Measurement. In: Irradiation Effects on Polymers, Clegg, D.; Collyer, A. A., Eds New York: Elsevier Science Publisher, 1991, cap. 1, p. 2-39.
- BOSE, P.; AMIRTHAM, V. A. A review on thermal conductivity enhancement of paraffin wax as latent heat energy storage material. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 65, p. 81-100, 2016.
- BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. Química Geral. vol. 1. **Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda**, 1986.
- BRYDSON, J.A. **Plastics Materials**. 6th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1985.
- CABEDO, L.; GIMÉNEZ, E.; LAGARON, J. M.; GAVARA, R.; SAURA, J. J. Development of EVOH-kaolinite nanocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5233-5238, 2004.

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.

CAO, K., LIU, Y., OLKHOV, A. A., SIRACUSA, V., IORDANSKII, A. L. PLLA-PHB fiber membranes obtained by solvent-free electrospinning for short-time drug delivery. **Drug delivery and translational research**, v. 8, n. 1, p. 291-302, 2018.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHAPIRO, A. Radiation induced grafting. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 9, p. 55-67, 1977.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**. New York: John Wiley & Sons, 1962.

CHAPMAN, G.; PAL, A. K.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Studies on 3D Printability of Novel Impact Modified Nylon 6: Experimental Investigations and Performance Evaluation. **Macromolecular Materials and Engineering**, p. 2000548, 2020.

CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymers**. New York: Pergamon Press, 1960.

CHEN, C.; FEI, B.; PENG, S.; ZHUANG, Y.; DONG, L.; FENG, Z. The Kinetics of the Thermal Decomposition of Poly(3-hydroxybutyrate) and Maleated Poly(3-hydroxybutyrate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 1789–1796, 2002.

CHEN, C.; WANG, L.; HUANG, Y. Electrospun phase change fibers based on polyethylene glycol/cellulose acetate blends. **Applied Energy**, v. 88, p. 3133-3139, 2011.

CHRIAA, I.; KARKRI, M.; TRIGUI, A.; JEDIDI, I.; ABDELMOULEH, M.; BOUDAYA, C. The performances of expanded graphite on the phase change materials composites for thermal energy storage. **Polymer**, v. 212, p. 123128, 2021.

COSTA, S. P. L. **Armazenamento de Energia Térmica Através de Materiais de Mudança de Fase**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2014, 161 p.

CUI, Y.; XIE, J.; LIU, J.; WANG, J.; CHEN, S. A review on phase change material application in building. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 1-15. 2017.

DAS, P.; TIWARI, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. **Thermochimica Acta**, v. 654, p. 191-202, 2017.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2009.

DIAS, D. S.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; KOBELNIK, M. Evaluation of the thermal decomposition of blends prepared with poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and recyclable ethylene poly-terephthalate (RPET). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, p. 3447-3457, 2021.

- DIAZ, P. M. Analysis and Comparison of different types of Thermal Energy Storage Systems: A Review. **Journal of Advances in Mechanical Engineering and Science**, v. 2, n. 1, p. 33-46, 2016.
- DINCER, I.; ROSEN, M. **Thermal energy storage: systems and applications**. 2 ed., Reino Unido: John Wiley & Sons, 2011.
- DONOGHUE, N. A.; NORRIS, D. B.; TRUDGILL, P. W. The purification and properties of cyclohexanone oxygenase from *Nocardia globerulea* CL1 and *Acinetobacter* NCIB 9871. **European Journal of Biochemistry**, v. 63, p. 175–192, 1976.
- EL-HADI, A. M. Miscibility of crystalline/amorphous/crystalline biopolymer blends from PLLA/PDLLA/PHB with additives. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 58, n. 1, p. 31-39, 2019.
- FAMBRI, L.; MIGLIARESI, C.; KESENCI, K.; PISKIN, E. Biodegradable polymers. In: **Integrated Biomaterials Science**. Springer, Boston, p. 119-187, 2002.
- FARAJ, K.; KHALED, M.; FARAJ, J.; HACHEM, F.; CASTELAIN, C. Phase change material thermal energy storage systems for cooling applications in buildings: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, 2020.
- 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.
- FENG, D.; FENG, Y.; QIU, L.; LI, P.; ZANG, Y.; ZOU, H.; YU, Z.; ZHANG, X. Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 109, p. 578-605, 2019.
- FENG, P. H.; ZHAO, B. C.; WANG, R. Z. Thermophysical heat storage for cooling, heating, and power generation: A review. **Applied Thermal Engineering**, v. 166, 2020.
- FLYNN, J.; WALL, L. A. Quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Polymer Letters**, v. 4, 323-328, 1966.
- FROTA, A. B.; SCHIFFER, S. R. **Manual de Conforto Térmico**. 5 ed., São Paulo: Studio Nobel, 2001.
- GAO, Z.; ZHAO, L. Effect of nano-fillers on the thermal conductivity of epoxy composites with micro-Al₂O₃ particles. **Materials and Design**, v. 66, p. 176-182, 2015.
- GE, X., CHANG, M., JIANG, W., ZHANG, B., XING, R., BULIN, C. Selective location of kaolin and effects of maleic anhydride in kaolin/poly (ϵ -caprolactone)/poly (lactic acid) composites. **Applied Clay Science**, v. 189, p. 105524, 2020.
- GIAQUINTO, C. D.; SOUZA, G. K. M.; CAETANO, V. F.; VINHAS, G. M. Evaluation of the mechanical and thermal properties of PHB/canola oil films. **Polímeros**, v. 37, n. 3, p. 201-207, 2017.
- GONÇALVES, N. A. **Nanofibras de poli(ϵ -caprolactona) e poli(óxido de etileno): fabricação pela técnica de eletrofiação e efeitos radiolíticos**. Dissertação (Mestrado em

Ciências) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015, 134 p.

GRASSIE, N.; MURRAY, E. J.; HOLMES, P. A. The thermal degradation of poly(-(d)- β -hydroxybutyric acid): Part 3—The reaction mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, v. 6, n. 3, p.127-134, 1984.

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

GUNAVATHI, P.; RAMACHANDRAN, T.; CHELLAMANI, K. P. Characterization of nanomembrane using nylon-6 and nylon-6/poly(e-caprolactone) blend. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 37, p. 211-316, 2012.

GUPTA, S. K.; SINGH, P.; KUMAR, R. Modifications induced by gamma irradiation upon structural, optical and chemical properties of polyamide nylon-6,6 polymer. **Radiation Effects & Defects in Solids**, v. 169, n. 8, p. 679-685, 2014.

HAGHIGHI, A. H.; SHEYDAEI M.; ALLAHBAKHS A.; GHATARBAND, M.; HOSSEINI, F. S. Thermal performance of poly(ethylene disulfide)/expanded graphite nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 117, p. 525-535, 2014.

HAMDAN, H.; GHADDAR, N.; OUAHRANI, D.; GHALI, K.; ITANI, M. PCM cooling vest for improving thermal comfort in hot environment. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 102, p. 154-167, 2016.

HATAKEYAMA, Tatsuko; QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer Science**, 2nd ed., 1999.

HEELEY, E. L.; BILLIMORIA, K.; PARSONS, N.; FIGIEL, L.; KEATING, E. M.; CAFOLLA, G. T.; CRABB, E. M.; HUGHES, D. J. In-situ uniaxial drawing of poly-L-lactic acid (PLLA): Following the crystalline morphology development using time-resolved SAXS/WAXS. **Polymer**, v. 193, 2020.

HOIDY, W. H.; AL-MULLA, E. A. J.; AL-JANABI, K. W. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 4, p. 608-616, 2010.

HUANG, X.; GUO, J.; GONG, Y.; LI, S.; MU, S.; ZHANG, S. In-situ preparation of a shape stable phase change material. **Renewable Energy**, v. 108, p. 244-249, 2017.

HUANG, X.; XIAO CHEN, X.; LI, A.; ATINAFU, D.; GAO, H.; DONG, W.; WANG, G. Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 641-661, 2019.

HUMMERS, W.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

ISA, M. R. M.; HASSAN, A.; NORDIN, N. A.; THIRMIZIR, M. Z. A.; ISHAK, Z. A. M. Mechanical, rheological and thermal properties of montmorillonite-modified polyhydroxybutyrate composites. **High Performance Polymers**, v. 32, n. 2, p. 192-200, 2020.

JAKIĆ, M.; VRANDEČIĆN, N. S.; ERCEG, M. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blends: Thermogravimetric and kinetic analysis. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 376-385, 2016.

JEDLICKA, W. **Packaging Sustainability**. John Wiley & Sons, 346p., 2009

JUNG, C.; CHOI, J.; LIM, Y.; JEUN, J.; AN, S.; KANG, P.; NHO, Y. Preparation of polypropylene compatibilizer by radiation grafting and its effect on pp/nylon 6 blend. **Macromolecular Symposia**, v. 249, p. 573-579, 2007.

KHAN, M. M. A.; SAIDUR, R.; AL-SULAIMAN, F. A. A review for phase change materials (PCMs) in solar absorption refrigeration systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 105-137, 2017.

KHAN, Z.; KHAN, Z.; GHAFOR, A. A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials, thermal stability and compatibility. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 132-158, 2016.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

KOLAWOLE, O.; PILLAY, V.; CHOONARA, Y. E. Synthesized by Modified Interfacial Polymerization for Application as a Rate-Modulated Monolithic Drug Delivery System. **Journal of Bioactive and Compatible Polymers**, v. 22, 2007.

KULINSKI, Z.; PIORKOWSKA, E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide). **Polymer**, v. 46, p. 10290-10300, 2005.

KUZNIK, F.; DAVID, D.; JOHANNES, K.; ROUX, J. J. A review on phase change materials integrated in building walls. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 379-391, 2011.

KWON, O. H.; NHO, Y. C.; CHEN, J. Surface modification of polypropylene film by radiation-induced grafting and its blood compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 1726-1736, 2003.

LANE, G. A. **Solar heat storage: latent heat materials. vol. I: Background and scientific principles**. Boca Raton, USA: CRC Press, 1983.

LANE, G. A. **Solar heat storage: latent heat materials. vol II: Technology**. Boca Raton, USA: CRC Press, 1986.

LABET, M; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.

LECUONA, A.; NOGUEIRA, J. I.; VENTAS, R.; HIDALGO, M. C. R.; LEGRAND, M. Solar cooker of the portable parabolic type incorporating heat storage based on PCM. **Applied Energy**, v. 111, p. 1136-1146, 2013.

LEONG, K. Y.; RAHMAN, M. R. A.; GURUNATHAN, B. A. Nano-enhanced phase change materials: A review of thermo-physical properties, applications and challenges. **Journal of Energy Storage**, v. 21, p. 18-31, 2019.

- LI, C.; FU, L.; OUYANG, J.; TANG, A.; YANG, H. Kaolinite stabilized paraffin composite phase change materials for thermal energy storage. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 212-220, 2015.
- LI, M.; WU, Z. A review of intercalation composite phase change material: Preparation, structure and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, 2012.
- LI, Z.; KONG, J.; HAN, L.; ZHANG, H.; DONG, L. Effect of crystallinity on the thermal conductivity of poly (3-hydroxybutyrate)/BN composites. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 4, p. 1651-1666, 2018.
- LIMA, T. B. S. **Compósitos Poliméricos de Grafeno para Aplicação em Sensores e Blindagem Eletromagnética**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2019.
- LIU, C.; YUAN, Y.; ZHANG, N.; CAO, X.; YANG, X. A novel PCM of lauric–myristic–stearic acid/expanded graphite composite for thermal energy storage. **Materials Letters**, v. 120, p. 43-46, 2014.
- LIU, S.; LI, Y.; ZHANG, Y. Review on heat transfer mechanisms and characteristics in encapsulated PCMs. **Heat Transfer Engineering**, v. 36, n. 10, p. 880-901, 2015.
- LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable polymers - a review on recent trends and emerging perspectives. **Journal of Polymer and the Environment**, v. 19, p. 637-676, 2011.
- LUO, M.; SONG, J.; LING, Z.; ZHANG, Z.; FANG, X. Phase Change Material (PCM) coat for battery thermal management with integrated rapid heating and cooling functions from -40° C to 50° C. **Materials Today Energy**, p. 100652, 2021.
- LUZ, A. B.; MIDDEA, A. Purificação de caulim por floculação seletiva. **Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, v. 2, p. 267-274, 2004.
- LV, P.; LIU, C.; RAO, Z. Experiment study on the thermal properties of paraffin/kaolin thermal energy storage form-stable phase change materials. **Applied Energy**, v. 182, p. 475-487, 2016.
- LYON, R.E. An integral method of nonisothermal kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, v. 297, p. 117-124, 1997.
- MAGENDRAN, S. S.; KHAN, F. S. A.; MUBARAK, N. M.; VAKA, M.; WALVEKAR, R.; KHALID, M.; ABDULLAH, E. C.; NIZAMUDDIN, S.; KARRI, R. R. Synthesis of organic phase change materials (PCM) for energy storage applications: A review. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 20, 2019.
- MALEKI, M.; IMANI, A.; AHMADI, R.; EMROOZ, E. B. M.; BEITOLLAHI, A. Low-cost carbon foam as a practical support for organic phase change materials in thermal management. **Applied Energy**, v. 258, 2020.
- MANO, J. F.; WANG, Y.; VIANA, J. C.; DENCHEV, Z.; OLIVEIRA, M. J. Cold crystallization of PLLA studied by simultaneous SAXS and WAXS. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 289, n. 10, p. 910-915, 2004.

- MEHLING, H.; CABEZA, L. F. **Heat and cold storage with PCM**. Berlin: Springer, 2008.
- MEMON, S. A.; LO, T. Y.; SHI, X.; BARBHUIYA, S.; CUI, H. Preparation, characterization and thermal properties of Lauryl alcohol/Kaolin as novel form-stable composite phase change material for thermal energy storage in buildings. **Applied Thermal Engineering**, v. 59, p. 336-347, 2013.
- MENCHACA, C.; ALVAREZ-CASTILLO, A.; MARTINEZ-BARRERA, G.; LÓPEZ-VALDIVIA, H.; CARRASCO, H.; CASTAÑO, V. M. Mechanisms for the modification of nylon 6, 12 by gamma irradiation. **International Journal of Materials and Product Technology**, v. 19, n. 6, p. 521-529, 2003.
- MENCHACA, C.; MARTINEZ-BARRERA, G.; LÓPEZ-VALDIVIA, H.; CARRASCO, H.; CASTILLO, A. A. Mechanisms for the modification of nylon 6, 12 by gamma irradiation. **International Journal of Materials and Product Technology**, v. 19, n. 6, p. 521-529, 2003.
- MIHOVILOVIC, M. D. Baeyer–Villiger oxidations. In: Drauz K, Grøger H, editors. **Enzyme catalysis in organic chemistry. Baeyer–Villiger oxidations**. Weinheim: John Wiley & Sons. p 1439–485, 2012.
- MONDAL, S. Phase change materials for smart textiles – An overview. **Applied Thermal Engineering**, v. 28, p. 1536-1550, 2008.
- MASTAFA, S. N. Effect of Kaolin on the Mechanical Properties of Polypropylene/Polyethylene Composite Material. **Diyala Journal of Engineering Sciences**, v. 05, n. 02, p. 162-178, 2012.
- MILOAGA, D. G.; HOSEIN, H. A.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) by exfoliated graphite nanoplatelets. **Journal of applied polymer science**, v. 106, n. 4, p. 2548-2558, 2007.
- NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 762-798, 2007.
- NAZIR, H.; BATOOL, M.; OSORIO, F. J. B.; ISAZA-RUIZ, M.; XU, X.; VIGNAROUBAN, K.; PHELAN, P.; INAMUDDIN, KANNAN A. M. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 129, p. 491-523, 2019.
- NEJMAN, A.; GOETZENDORF-GRABOWSKA, B. Heat balance of textile materials modified with the mixtures of PCM microcapsules. **Thermochimica Acta**, v. 569, p. 144-150, 2013.
- NKHONJERA, L.; OCHENDE, T. B.; JOHN, G.; KING'ONDU, C. K. A review of thermal energy storage designs, heat storage materials and cooking performance of solar cookers with heat storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 157-167, 2017.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica vol. 2, Fluidos; Oscilações e Ondas; Calor**. Editora Edgard Blücher, 2002.

OGUNSONA, E. O.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Sustainable biocomposites from biobased polyamide 6, 10 and biocarbon from pyrolyzed miscanthus fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 4, 2017.

OLIVEIRA, M.; SANTOS, E.; ARAÚJO, A.; FECHINE, G. J. M.; MACHADO, A. V.; BOTELHO, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. **Polymer Testing**, v. 51, p. 109-116, 2016.

OLLIER, R. P.; D'AMICO, D. A.; SCHROEDER, W. F.; CYRAS, V. P.; ALVAREZ, V. A. Effect of clay treatment on the thermal degradation of PHB based nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 163, p. 146-152, 2018.

OPPERMAN, D. J.; REETZ, M. T. Towards practical Baeyer–Villiger-monooxygenases: Design of cyclohexanone monooxygenase mutants with enhanced oxidative stability. **Chem BioChem**, v. 11, p. 2589–2596, 2010.

OUTLAST, 2006. **Phase Change Materials by Outlast**. Disponível em: <<http://www.outlast.com/>>. Acesso em: 01 nov. 2017.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, 1881-1886, 1965.

PACHEKOSKIA, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. The influence of the industrial processing on the degradation of poly (hidroxybutyrate) - PHB. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 237-332, 2013.

PAGACZ, J.; LESZCZYŃSKA, A.; MODESTI, M.; BOARETTI, C.; ROSO, M.; MALKA, I.; PIELICHOWSKI, K. Thermal decomposition studies of bio-resourced polyamides by thermogravimetry and evolved gas analysis. **Thermochimica Acta**, v. 612, p. 40-48, 2015.

PAGACZ, J.; RAFTOPOULOS, K. N.; LESZCZYŃSKA, A.; PIELICHOWSKI, K. Bio-polyamides based on renewable raw materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 2, p. 1225-1237, 2016.

PAKSOY, H. O. **Thermal energy storage for sustainable energy consumption: fundamentals, case studies and design**. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005.

PARK, J. W.; OH, S. C.; LEE, H. P.; KIM, H. T.; YOO, K. O. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 3, p. 535-540, 2000.

PEÑA, J. M.; ALLEN, N. S.; EDGE, M.; LIAUW, C. M.; VALANGE, B. Interactions between carbon black and stabilisers in LDPE thermal oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, n. 1, p. 163-174, 2001.

POL, B. J. M.; VAN WACHEM, P. B.; VAN LUYN, M. J. A.; VAN DER DOES Z L.; BANTJES, A. In vivo testing of crosslinked polyethers. I. Tissue reactions and biodegradation. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 32, p. 307-320, 1996.

PRADHAN, G. C.; SWAIN, S. K. Graphite-reinforced oxygen barrier conducting starch bionanocomposites. **Polymer Composites**, v. 37, p. 2083-2091, 2016.

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.

QIU, Z.; MA, X.; LI, P.; ZHAO, X.; WRIGHT, A. Micro-encapsulated phase change material (MPCM) slurries: Characterization and building applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 246-262, 2017.

QUEIROZ, A. A. A. **Obtenção de copolímeros de enxerto via radiação ionizante, caracterização e estudo de suas propriedades hemocompatíveis**. Tese (Doutorado) – IPEN/CNEN, São Paulo - SP, 1993.

RAOUX, S.; WUTTIG, M. **Phase change materials: science and application**. Springer Science & Business Media, 2010.

RAZAVI, M.; WANG, S.Q. Why Is Crystalline Poly(lactic acid) Brittle at Room Temperature? **Macromolecules**, v. 52, 5429-5441, 2019.

REHMAN, T.; ALI, H. M.; JANJUA, M. M.; SAJJAD, U.; YAN, W. M. A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 135, p. 649-673, 2019.

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

REIS, K. C.; PREIRA, L.; MELO, I. C. N. A.; MARCONCINI, J. M.; TRUGILHO, P. F.; TONOLI, G. H. D. Particles of coffee wastes as reinforcement in polyhydroxybutyrate (PHB) based composites. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 546-552, 2015.

ROMERO, E.; CASTELLANOS, J. R. G.; MATTEVI, A.; FRAAIJE, M. W. Characterization and crystal structure of a robust cyclohexanone monooxygenase. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, p. 15852–15855, 2016.

SAGHAFI, H.; ZUCHELLI, A.; PALAZZETTI, R.; MINAK, G. The effect of interleaved composite nanofibrous mats on delamination behavior of polymeric composite materials. **Composite Structures**, v. 109, p. 41-47, 2014.

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.

SAXENA, A.; LATH, S.; TIRTH, V. Solar cooking by using PCM as a thermal heat storage. **International Journal of Mechanical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 91-95, 2013.

SARI, A.; BIÇER, A.; ALKAN, C. Thermal energy storage characteristics of poly(styrene-co-maleicanhydride)-graft-PEG as polymeric solid–solid phase change materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 161, p. 219-225, 2017.

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. Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings. **Energy and Buildings**, v. 96, p. 193-200, 2015.

SARIER, N.; ARAT, R.; MENCELOGLU, Y.; ONDER, E.; BOZ, E. C.; OGUZ, O. Production of PEG grafted PAN copolymers and their electrospun nanowebs as novel thermal energy storage materials. **Thermochimica Acta**, v. 643, p. 83-93, 2016.

SCHMIDT, S.; SCHERKUS, C.; MUSCHIOL, J.; MENYES, U.; WINKLER, T.; HUMMEL, W.; GRÖGER, H.; LIESE, A.; HERZ, H-G.; BORNSCHEUER, U. T. An enzyme cascade synthesis of ϵ -caprolactone and its oligomers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 9, p. 2784-2787, 2015.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation: Principles and Practical Applications**. New York: Macmillan Publishing Co., Inc., 1981.

SEIFPOOR, M.; NOURI, M.; MOKHTARI, J. Thermo-regulating nanofibers based on nylon 6,6/polyethylene glycol blend. **Fibers and Polymers**, v. 12, n. 6, p. 706-714, 2011.

SENGUPTA, R., BHATTACHARYA, M., BANDYOPADHYAY, S., BHOWMICK, A.K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638-670, 2011.

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.

SILVA, I. D. S.; JAQUES, N. G.; NETO, M. D. C. B.; AGRAWAL, P.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of PHB/ZnO compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 1, p. 571-580, 2018.

SILVA, V. O. **Polímeros ambientalmente amigáveis e seus compósitos como sistemas de baixas temperaturas para armazenamento de energia termossolar**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017, 86 p.

SILVA, V. O.; LIMA, T. B. S.; AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, P. L. B.; ARAÚJO, E. S. Improving Thermosolar Energy Storage with Biodegradable Polyester Nanocomposite Phase Change Materials. **Macromolecular Symposia**, v. 383, 2019.

SIRACUSA, V.; KARPOVA, S.; OLKHOV, A.; ZHULKINA, A.; KOSENKO, R.; IORDANSKII, I. Gas transport phenomena and polymer dynamics in PHB/PLA blend films as potential packaging materials. **Polymers**, v. 12, n. 3, p. 647, 2020.

SONG, X.; WANG, C.; SHEN, Y.; LIU, F.; YU, S., GE, X. Methanolysis of poly(3-hydroxybutyrate) catalyzed by ferric chloride. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 2915-2921, 2018.

SOUZA, D. H. S.; SANTORO, P. V.; DIASA, M. L. Isothermal crystallization kinetics of poly (lactic acid) stereocomplex/graphene nanocomposites. **Materials Research**, v. 21, n. 1, 2018.

SPECIAL CHEM - The material selection platform. Disponível em <<https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-solvay-cyanox-xs4>>. Acesso em: 03 jan. 2021.

SPECIAL CHEM - The material selection platform. Disponível em <<https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-basf-irgafos-168>>. Acesso em: 03 jan. 2021.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, v. 404, p. 163-176, 2003.

SUCHARITPONG, T.; LAM, N. T.; SUKYAI, P. Production of Nylon-6/Cellulose Nanocrystal Composite Films Using Solvent Dissolution. **Sugar Tech**, v. 22, n. 2, p. 328-339, 2020.

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 acideutectics/expanded graphite composites for thermal storage. **Energy and Buildings**, v. 109, p. 353-360, 2015.

TANG, W.; MURTHY, N. S.; MARES, F.; MCDONNELL, M. E.; CURRAN, S. A. Poly(ethylene terephthalate)–Poly(caprolactone) Block Copolymer. I. Synthesis, Reactive Extrusion, and Fiber Morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 74, p. 1858-1867, 1999.

TING, T. M.; NASEF, M. M.; HASHIM, K. Modification of nylon-6 fibres by radiation-induced graft polymerisation of vinylbenzyl chloride. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 109, p. 54-62, 2015.

TRIVEDI, I. M.; MEHTA, P. C. Gamma Ray-Induced Graft Copolymerization of Acrylamide and Acrylic Acid to Nylon 6 Fabric. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 19, p. 1-14, 1975.

UMAIR, M. M.; ZHANG, Y.; IQBAL, K.; ZHANG, S.; TANG, B. Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review. **Applied Energy**, v. 235, p. 846-873, 2019.

VAN BEEK, H.L.; WIJMA, H. J.; FROMONT, L.; JANSSEN, D.B.; FRAAIJE, M.W. Stabilization of cyclohexanone monooxygenase by a computationally designed disulfide bond spanning only one residue. **FEBS Open Bio**, v. 4, p. 168–174, 2014.

VASU, A.; HAOS, F. T.; NOOR, M. M.; MAMAT, R.; AZMI, W. H.; ABDULLAH, A. A.; IBRAHIM, T. K. Corrosion effect of phase change materials in solar thermal energy storage application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 19-33, 2017.

VEREMACHI, A.; CUAMBA, B. C.; ZIA, A.; LOVSETH, J.; NYDAL, O. L. PCM heat storage charged with a double-reflector solar system. **Journal of Solar Energy**, v. 2016, 2016.

VICENTE, R.; SILVA, T. Brick masonry walls with PCM macrocapsules: An experimental approach. **Applied Thermal Engineering**, v. 67, p. 24-34, 2014.

WANG Y., CHEN S., ZHANG S., MA L., SHI G., YANG L. Crystallization and melting behavior of poly(butylensuccinate)/silicon nitride composites: the influence of filler's phase structure. **Thermochim Acta**, v. 627-629, p. 68-72, 2016.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H-J. **Industrial organic chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH., 2003.

WILSON, J. E. **Radiation chemistry of monomers, polymers and plastics**. New York: Marcel Dekker Inc., 1974.

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

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.

XI, P.; ZHAO, T.; SHU, D.; MA, M.; CHENG, M. Fabrication and characterization of dual-functional ultrafine composite fibers with phase-change energy storage and luminescence properties. **Scientific Reports**, v. 7, p. 40390, 2017.

XIA, L.; ZHANG, P.; WANG, R. Z. Preparation and thermal characterization of expanded graphite/paraffin composite phase change material. **Carbon**, v. 48, n. 9, 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.

YAN, Y.; LI, W.; ZHU, R.; LIN, C.; HUFENUS, R. Flexible Phase Change Material Fiber: A Simple Route to Thermal Energy Control Textiles. **Materials**, v. 14, n. 2, p. 401, 2021.

YANG, J.; WENG, W.; WANG, F.; SONG, G.; Integrating a human thermoregulatory model with a clothing model to predict core and skin temperatures. **Applied Ergonomics**, v. 61, p. 168-177, 2017.

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.

YEO, S. Y.; TAN, W.L.; BAKAR, M. A.; ISMAIL, J. Silver sulfide/poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites: Thermal stability and kinetic analysis of thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 8, p. 1299-1304, 2010.

YU, T.; JIANG, N.; LI, Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. **Composites: Part A**, v. 64, p. 139-146, 2014.

XI, P.; ZHAO, T.; XIA, L.; SHU, D.; MA, M.; CHENG, B. Fabrication and characterization of dual-functional ultrafine composite fibers with phase-change energy storage and luminescence properties. **Scientific Reports**, v. 7, p. 40390, 2016.

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.

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. W.; DITTMAN, R. H. **Heat and thermodynamics: an intermediate textbook**. New York: McGraw-Hill, 1968.

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.

ZHONG, L.; ZHANG, X.; LUAN, Y.; WANG, G.; FENG, Y.; FENG, D. Preparation and thermal properties of porous heterogeneous composite phase change materials based on molten salts/expanded graphite. **Solar energy**, v. 107, p. 63-73, 2014.

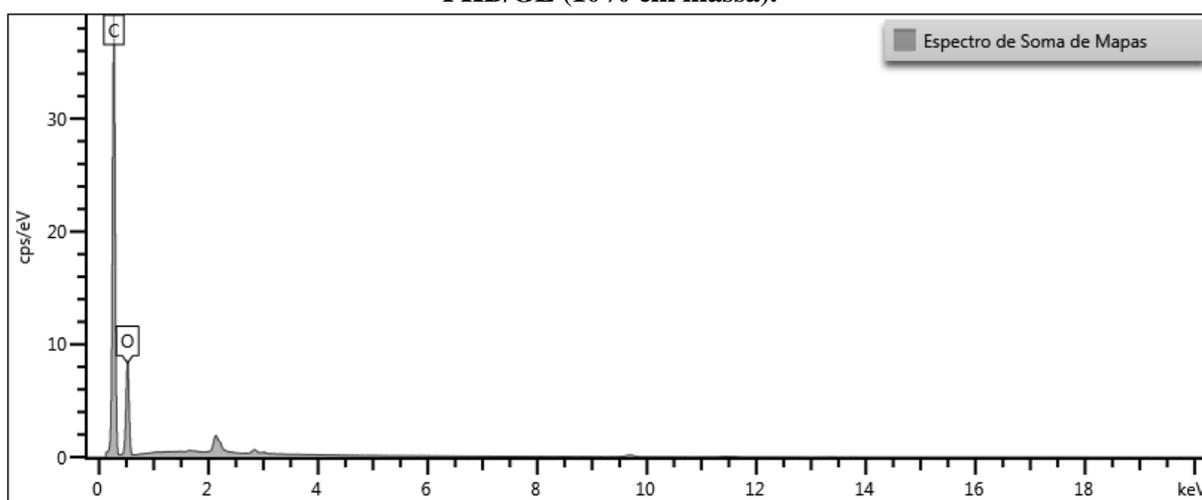
ZHOU, Z. H.; LIU, X. P.; LIU, L. H. Synthesis of Ultra-high Weight Average Molecular Mass of PolyL-lactide. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 57, p. 532–542, 2008.

ZHOU, X. M. Study on phase change characteristics of PEG/PAM coupling blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 1591-1595, 2010.

APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES

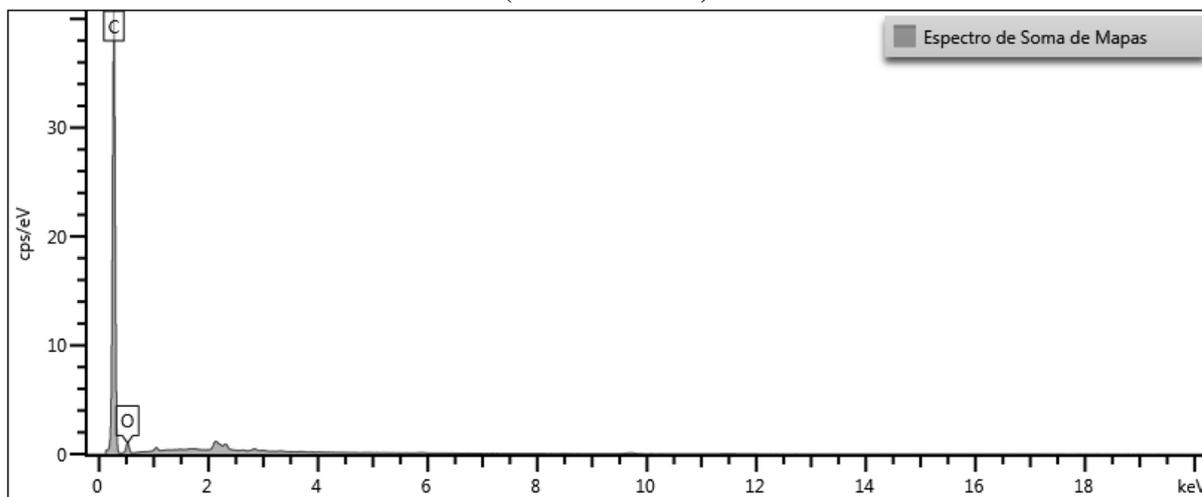
Dados complementares referentes às amostras de MMFs para as diferentes concentrações de GE e Caulim.

Figura 58 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito PHB/GE (10% em massa).

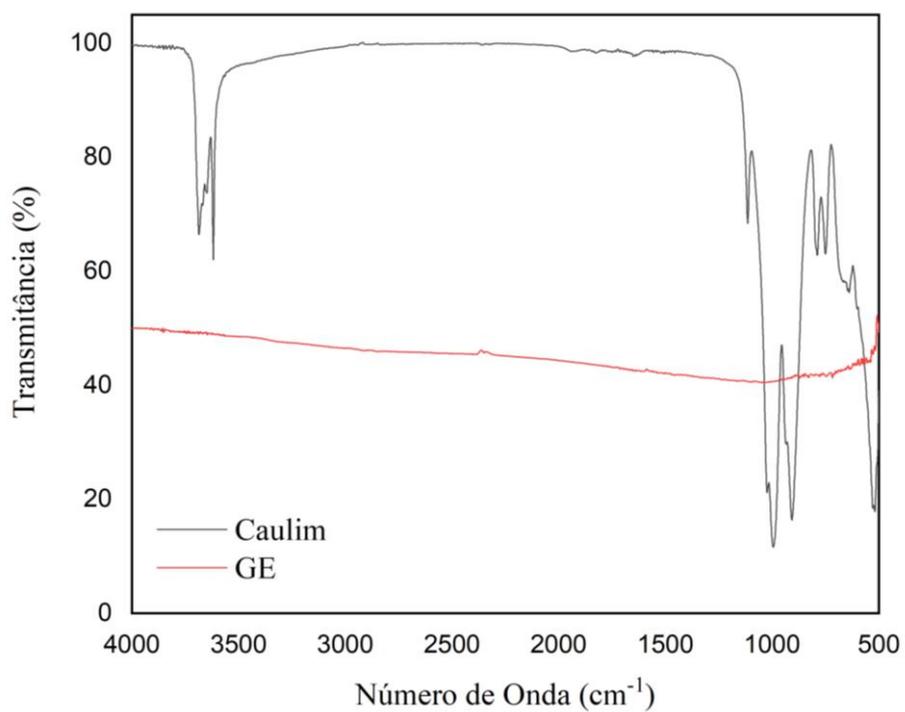


Fonte: A AUTORA, 2021.

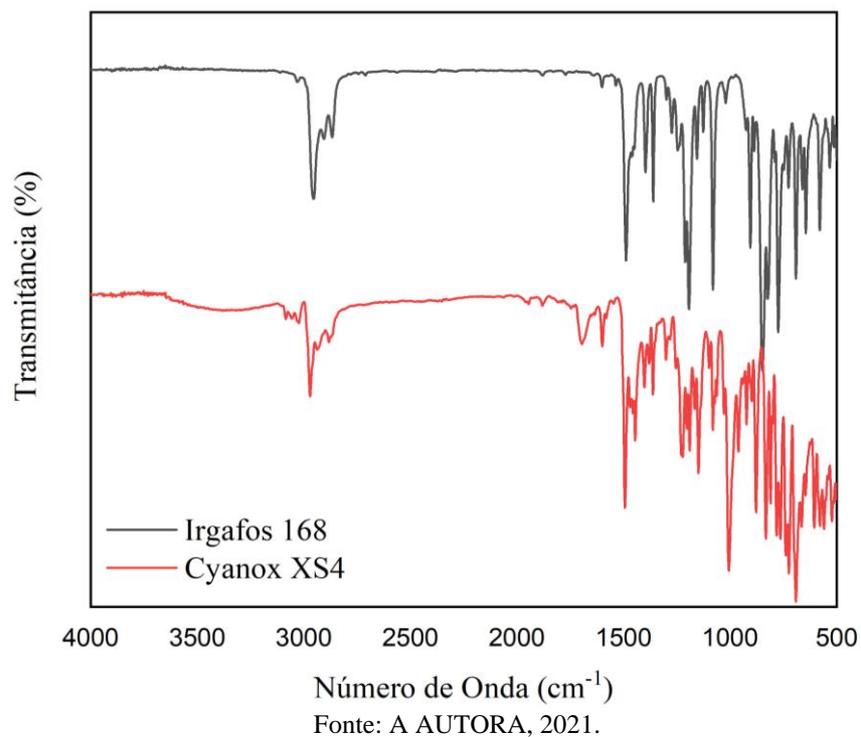
Figura 59 – Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para o compósito PLLA/GE (10% em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

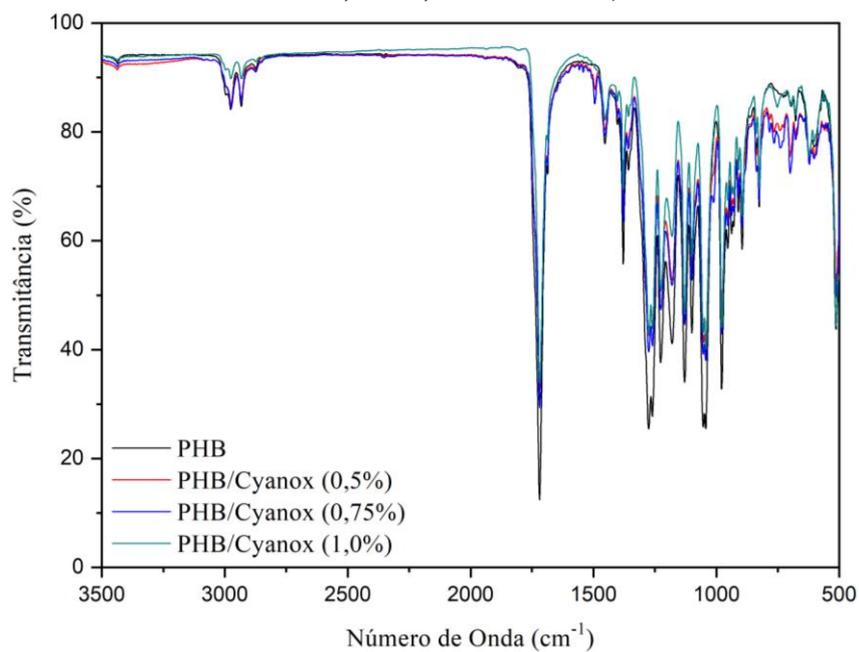
Figura 60 – Espectros FTIR do Caulim e Grafite Expandido (GE).

Fonte: A AUTORA, 2021.

Figura 61 – Espectros FTIR para os aditivos Irgafos 168 ou Cyanox XS4.

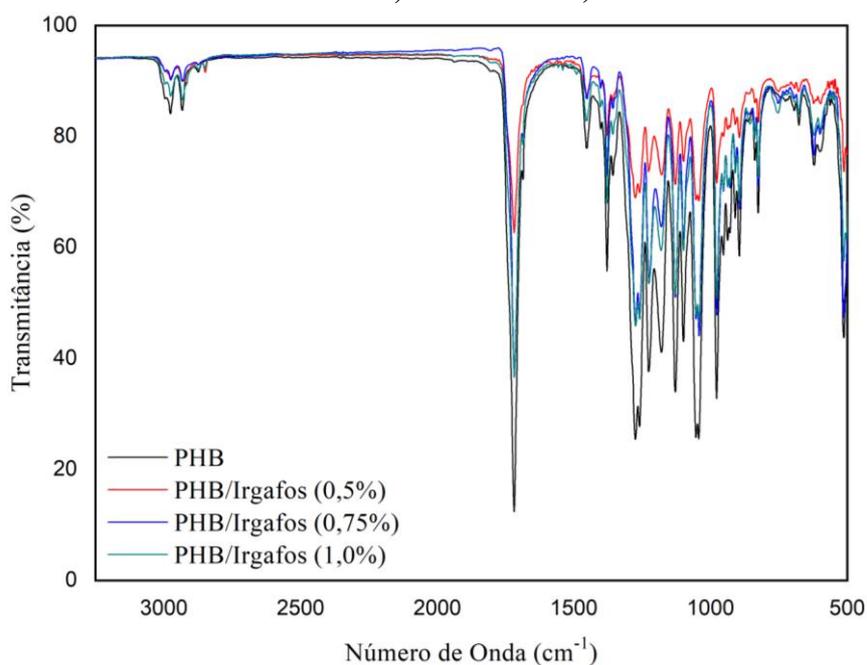
Fonte: A AUTORA, 2021.

Figura 62 – Espectros FTIR para o poli(3-hidroxiбутирато) aditivado com Cyanox XS4 (0,50, 0,75 e 1,0 % em massa).



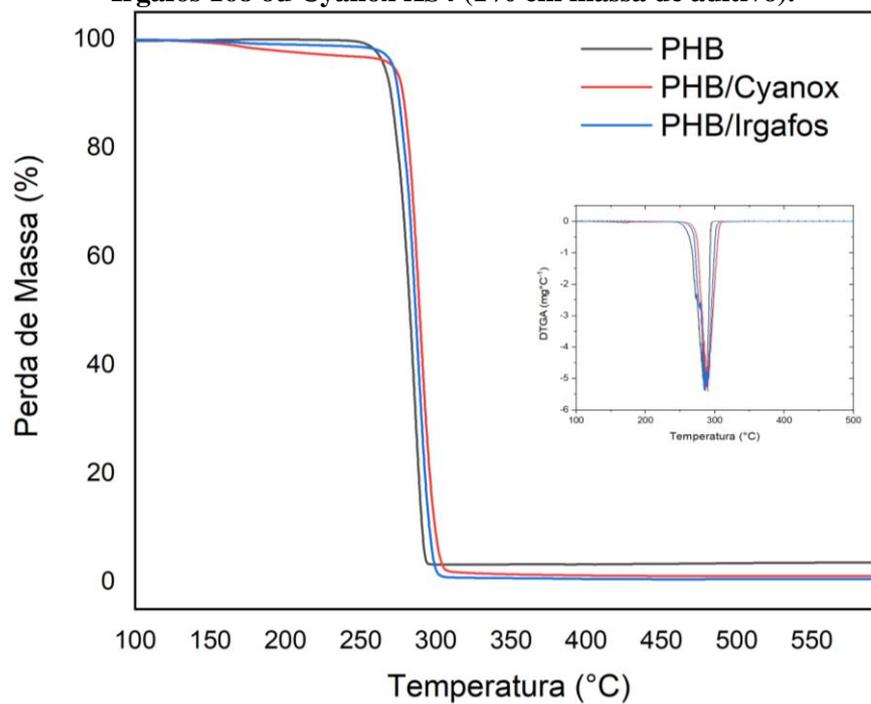
Fonte: A AUTORA, 2021.

Figura 63 – Espectros FTIR para o poli(3-hidroxiбутирато) aditivado com Irgafos 168 (0,50, 0,75 e 1,0 % em massa).



Fonte: A AUTORA, 2021.

Figura 64 – Termogramas do poli(3-hidroxi-butirato) e o poli(3-hidroxi-butirato) aditivado com Irgafos 168 ou Cyanox XS4 (1% em massa de aditivo).



Fonte: A AUTORA, 2021.