

## **Impacto do co-mônômero hidroxivalerato na cinética de degradação térmica dos poli(3-hidroxiálcanoatos)**

SOUZA<sup>1,A</sup>, D.; CASTILLO<sup>1,B</sup>, T.E.; RODRÍGUEZ<sup>1,C</sup>, R.J.S.

<sup>1</sup> Laboratório de Materiais Avançados – Centro de Ciência e Tecnologia  
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro  
Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia -28013-602 – Campos dos Goytacazes–RJ.  
e-mail: [djsouza@uenf.br](mailto:djsouza@uenf.br), [eligio@uenf.br](mailto:eligio@uenf.br), [sanchez@uenf.br](mailto:sanchez@uenf.br).

---

### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto que o conteúdo do co-mônômero 3-hidroxivalerato exerce na cinética de degradação térmica de copolímeros P3(HB-x%HV). Filmes dos copolímeros, com diferentes conteúdos de co-mônômero 3-hidroxivalerato, foram obtidos pela evaporação controlada de solvente, a partir de suas soluções em clorofórmio (1% m/m). Para o estudo termogravimétrico (TGA), foram utilizados  $10 \pm 0,3$  mg de cada amostra, placas de platina e atmosfera de He (100 mL/min). O estudo cinético foi realizado em condições isotérmicas e não isotérmicas. Para as duas condições de análise, foi observado que os copoliésteres estudados apresentaram uma etapa de degradação definida em um curto intervalo de tempo. A análise da cinética do processo de degradação térmica, realizado segundo os métodos isoconversionais de Friedman e Ozawa-Wall-Flynn, indica que a energia de ativação envolvida no processo de degradação térmica é dependente da fração de conversão de massa. Tal dependência pode estar relacionada à ocorrência de clivagem de ligações covalentes com diferentes energias de ligação. Outro fator que pode contribuir para este comportamento é a diferença estrutural provocada pelos co-mônômeros 3HB e 3HV. Os resultados obtidos indicam a necessidade de um controle na distribuição das unidades de 3HV, com vista a uma maior estabilidade térmica dos copolímeros. O aumento da estabilidade e, assim, da processabilidade destes copolímeros a partir do fundido, amplia as possibilidades de utilização destes poliésteres ambientalmente corretos.

**Palavras-chaves:** Poli(3-hidroxiálcanoatos), degradação térmica, cinética de degradação térmica.

---

## **Impact of co-monomer hydroxyvalerate on thermal degradation kinetics of P3(HB-x% HV) copolymers**

### **ABSTRACT**

The aim of this work was to evaluate the impact that the content of the co-3-hydroxyvalerate monomer has on thermal degradation kinetics of P3(HB-x%HV) copolymers. Films of the copolymers with different contents of 3-hydroxyvalerate were obtained by controlled evaporation of solvent from chloroform solution (1% m/m). Thermogravimetry study was carried out in helium atmosphere, platinum pans and sample mass about  $10 \pm 0.3$  mg. The thermal degradation kinetic study was made on isothermal conditions and non-isothermal conditions. For the two conditions of analysis, it was observed that the copolyester studied presented a defined stage of degradation in a short time interval. The analysis of thermal degradation kinetics carried out by the isoconversional methods of Friedman and Ozawa-Flynn-Wall showed that the activation energy for the process of thermal degradation is dependent on the fraction of mass conversion. Such dependence may be related to the occurrence of cleavage of covalent bonds with different bonding energies. Other characteristic could be the structural differences caused by co-monomers 3HB and 3HV. The results obtained indicate the need to control the distribution of 3HV units to improve the thermal stability of the polyesters. Improving the thermal stability, and thus the processability of these copolymers from melt, increases the possibilities of using these environmentally friendly polyesters.

**Keywords:** Poly(3-hydroxyalkanoates), thermal degradation kinetic, thermal characterization.

---

## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de estender as aplicações dos polímeros obtidos de fontes renováveis tem ocupado especial atenção nos últimos anos. A estabilidade térmica com vista à processabilidade a partir do fundido é uma das principais exigências para seu uso extensivo.

Em geral, polímeros saturados apresentam baixa estabilidade térmica, sendo susceptíveis à degradação térmica em temperaturas inferiores à 300°C. O início do processo de degradação térmica é detectado pela redução na massa molar, sendo provocado pela cisão das ligações covalentes na cadeia principal do polímero ou nos grupos laterais. Estas cisões causam a formação de radicais livres que, gerando pontos de instabilidade na macromolécula, podem ou não acelerar o processo de degradação de alguns materiais poliméricos [1,2].

O estudo do perfil cinético do processo de degradação térmica de materiais poliméricos permite prever seu comportamento térmico, bem como determinar sua estabilidade térmica relativa. Estas duas características permitem avaliar o comportamento do polímero durante o seu processamento [3].

O poli(3-hidroxiбутирато) (P(3HB)), obtido através de um processo de biossíntese a partir de recursos renováveis, apresenta uma estabilidade térmica relativamente baixa. Ele se degrada termicamente antes mesmo de fundir totalmente. A existência desta estreita janela de processamento tem limitado o uso de técnicas convencionas de processamento a partir do estado fundido do material, como extrusão e injeção. Isto faz necessário o uso de técnicas especiais que elevam o custo final do produto reduzindo sua competitividade no mercado [4-7].

Uma alternativa para conciliar os benefícios ambientais associados à utilização do P(3HB) com a viabilidade econômica é modificar suas propriedades, particularmente sua processabilidade. Tal modificação vem sendo realizada atualmente, em particular, no Brasil, pela PHB Indústria, com a adição de ácido propiônico no processo de síntese. A introdução deste co-substrato possibilita a biossíntese dos copolímeros poli(3-hidroxiбутирато-co-x%-3-hidroxiуалерато) (P3(HB-X%HV)), estes possuem uma janela de processamento maior do que a apresentada pelo homopolímero P(3HB) [8,9]. Tal fato poderia tornar viável, para estes polímeros, o uso das técnicas convencionais de processamento de polímeros a partir do fundido.

No presente trabalho, foi estudado o perfil cinético da degradação térmica de copolímeros P3(HB-x%HV) com diferentes conteúdos de 3-hidroxiуалерато (3HV), com o intuito de avaliar o impacto que o conteúdo e a distribuição das unidades de 3HV exercem sobre o perfil de degradação térmica dos copolímeros, bem como na cinética deste processo.

### 1.1 Análise cinética do processo de degradação térmica

A análise termogravimétrica permite registrar a variação de massa em função do tempo e temperatura, possibilitando a determinação da taxa temporal de perda de massa sofrida por um material. A variação de massa observada em uma análise termogravimétrica (Equação 1) é denominada de fração de conversão de massa.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \times 100 \quad (1)$$

Onde,  $m_0$ ,  $m_f$  e  $m_t$ , são a massa inicial, a massa final e a massa em uma dado tempo ou temperatura de reação, respectivamente [10].

Em condições isotérmicas ou não-isotérmicas, a taxa temporal do processo de conversão de massa ( $da/dt$ ) é assumida como uma função linear da variação de massa em função do tempo, e independe da temperatura. Matematicamente ela pode ser expressa pela Equação 2.

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

Onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade dada pela expressão empírica de Arrhenius, escrita sob a forma da Equação 3, e  $f(\alpha)$  é a função de conversão de massa que fornece informações do modo como o processo de degradação ocorre.

$$k = A \exp - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

Para fins de análise do perfil cinético de degradação térmica, na Equação 3,  $A$  representa o número de colisões totais entre as moléculas e  $E_a$  é a energia de ativação necessária para romper um mol de ligações

entre os átomos das moléculas. Os parâmetros T e R são, respectivamente, a temperatura absoluta e a constante dos gases ideais (8,31451 J/mol K) [10,11].

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

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

Para condições não isotérmicas, em que há uma taxa de aquecimento ( $\beta$ ), ou seja, um incremento de temperatura por unidade de tempo, a Equação 4 é re-escrita na forma da Equação 5.

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

A partir da equação de taxa básica (Equação 4), foram desenvolvidos os diversos métodos para o estudo do perfil cinético de degradação térmica de materiais, tais métodos permitem obter parâmetros capazes de descrever este processo. Múltiplas taxas de aquecimento e temperaturas isotérmicas são necessárias para uma avaliação cinética e não influenciam na energia necessária para a cisão das ligações durante o processo de degradação térmica. Elas influem apenas no momento em que um dado evento ocorre, sendo esta defasagem de tempo fundamental na determinação dos parâmetros cinéticos [12].

Muitos materiais poliméricos apresentam processo de degradação térmica envolvendo reações consecutivas e paralelas, tal processo faz com que a energia de ativação envolvida seja dependente da fração de conversão de massa. Em função disto, têm sido aplicado, na maioria dos estudos cinéticos, os métodos isoconversionais, em que a energia de ativação é determinada em função da fração de conversão de massa, em lugar da determinação de apenas um valor de energia de ativação, como ocorre no caso dos métodos não isoconversionais [12,13].

Dos métodos isoconversionais empregados no estudo de degradação térmica de polímeros, os métodos de Friedman e Ozawa-Wall-Flynn (O-W-F) vêm sendo bastante utilizados. A dificuldade na determinação da função de conversão de massa é, muitas vezes, atribuída à dependência da energia de ativação em função da fração de conversão de massa. Esta dificuldade vem sendo contornada pelo uso de métodos não isoconversionais que envolvem múltiplas taxas de aquecimento, como é o caso do método de Coats-Redfern, que vem sendo utilizado em processos complexos de degradação de polímeros [13,14].

O método de Friedman é baseado na suposição de que o modelo de reação é independente do programa de aquecimento. De acordo com este método de análise cinética, para uma série de experimentos realizados em diferentes taxas de aquecimento é possível determinar o valor da energia de ativação ( $\alpha$ ), para cada fração de conversão de massa, pelo ajuste linear da curva de  $\ln(d\alpha/dt)$  em função de  $1/T$  em experimentos isotérmicos, e  $\ln(\beta d\alpha/dt)$  em função de  $1/T$  em experimentos não isotérmicos. Em ambas as condições de análise, a inclinação da curva é igual a  $-E_a/R$ , conforme descrito na Equação 6.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Sendo,  $\alpha$  a fração de conversão de massa,  $\beta$  a taxa de aquecimento, T a temperatura absoluta, t o tempo e R a constante universal dos gases ideais [15].

O método de O-W-F é relativamente simples e permite determinar a energia de ativação a partir dos dados termogravimétricos não isotérmicos em diferentes taxas de aquecimento, sem um conhecimento prévio da fração de conversão de massa e do fator de frequência [15,16]. A base de cálculo para o método de O-W-F é descrito matematicamente pela Equação 7.

$$\ln \beta = \ln \left[ A \frac{f(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

Pelo gráfico de  $\ln(\beta)$  versus  $1/T$ , para cada valor de fração de conversão de massa, é possível determinar a energia de ativação pela inclinação da curva, inclinação esta que é igual a  $-E_a/R$  [15].

A determinação da energia de ativação e do fator de frequência possibilita a determinação da constante de velocidade (Equação 3), que é uma característica do processo de degradação térmica, para cada fração de conversão de massa. A obtenção dos parâmetros cinéticos, como da energia de ativação, permite observar particularidades do processo que podem não ser observados unicamente pela análise

termogravimétrica. Deste modo, é possível avaliar a influência que mudanças estruturais na macromolécula exercem no processo de degradação térmica dos materiais poliméricos [14-16].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na avaliação do perfil cinético, foram utilizados três copolímeros P3(HB-x%HV) adquiridos da Aldrich, com conteúdos em mol de 8% 3HV (Mw 92.000 Da), 14% 3HV (Mw 454.000 Da) e 22% 3HV (Mw 529.000 Da). O homopolímero poli(3-hidroxiobutirato) (Mw 600.000 Da) utilizado foi cedido pela P(3HB) Industrial (Serrana-SP).

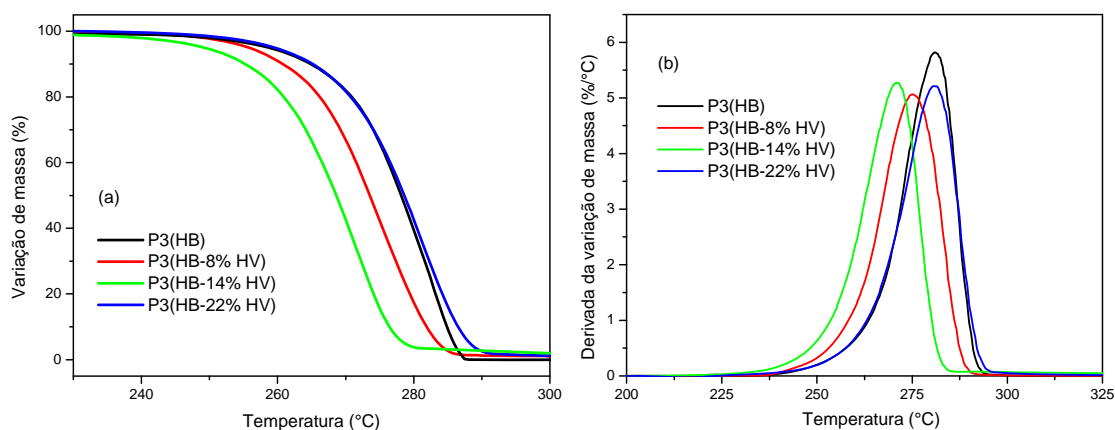
Foram preparados filmes densos, pela técnica de evaporação de solvente, a partir de solução de clorofórmio dos polímeros (1% m/m). O estudo da degradação térmica dos filmes foi realizado em um sistema termogravimétrico TA Instruments – SDT 2960. Cada análise foi feita usando amostras com massa de  $10,0 \pm 0,3$  mg. As análises em condições não-isotérmicas foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 700 °C, em atmosfera de Hélio (100 ml/min). Com o objetivo de realizar a avaliação cinética, foram utilizadas taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 15 e 20 °C/min. O estudo isotérmico foi realizado as temperaturas de 220, 230 e 250 °C. Para homogeneização de calor na amostra, foi usada uma taxa de aquecimento de 20 °C até a temperatura isotérmica. Tanto a atmosfera como as massas das amostras foram similares às usadas nas análises não isotérmicas.

Os parâmetros cinéticos foram calculados a partir das curvas termogravimétricas, utilizando o Método Isoconversional de Friedman e Ozawa-Wall-Flynn, para a faixa de fração de conversão de massa de 5 a 90 %, em que foram construídas as curvas isoconversionais, determinada a energia de ativação e a função de conversão de massa. A análise cinética em condições isotérmicas foi feita usando o método de Friedman [12-16] para uma faixa de conversão de massa de 2 a 35 %.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Perfil cinético de degradação não isotérmica

O perfil de degradação térmica (Figura 1(a) e (b)) do P(3HB) e dos copolímeros P3(HB-x%HV) exibe uma estreita e definida faixa de temperatura de degradação, entre 250 e 300 °C, característica de um único estágio no processo de degradação térmica [17, 18].



**Figura 1:** Curvas TG/DTG, obtidas a taxa de aquecimento de 10 °C/min (não isotérmicas), para os poli(3-hidroxiacanoatos) com diferentes conteúdos de 3HV: (a) Curvas de perda de massa, (b) Derivada da perda de massa.

A presença do co-monômero 3-hidroxi valerato modificou o comportamento térmico dos copolímeros em relação ao P(3HB) (Figura 1, Tabela 1). Para os copolímeros, particularmente com 8 e 14 % moles de 3HV, as temperaturas de máxima taxa de degradação ( $T_{max}$ ) foram inferiores à do P(3HB). Este comportamento pode ser explicado como consequência de uma redução na estabilidade térmica originada pela presença do 3HV na estrutura destes poliésteres.

**Tabela 1:** Temperatura de máxima taxa de degradação dos poli(3-hidroxicanoato), com diferentes conteúdos de 3HV, em função da taxa de aquecimento ( $\beta$ ).

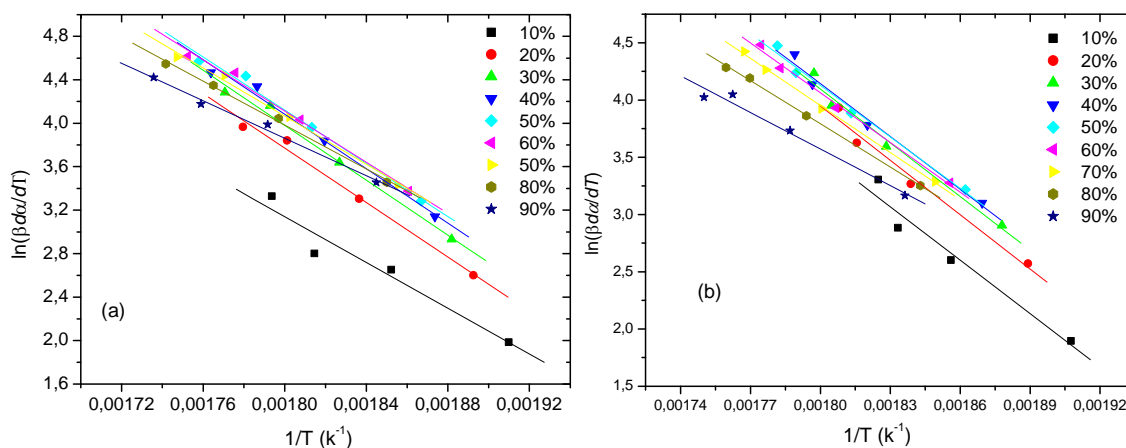
$\beta$	Temperatura de máxima taxa de degradação (°C)			
	P(3HB)	P3(HB-8%HV)	P3(HB-14%HV)	P3(HB-22%HV)
5	265,6	260,5	254,7	267,4
10	281,3	276,1	271,1	280,9
15	290,8	287,2	278,9	288,7
20	298,5	292,4	284,8	291,1

Os deslocamentos da Tmax com o aumento da taxa de aquecimento, observados para cada um dos polímeros (Tabela 1), são conseqüências do efeito de compensação e homogeneização do calor na amostra, assim como, da sensibilidade do sistema de detecção [19].

O incremento do conteúdo de 3HV nos copolímeros não apresentou uma correlação linear com a variação da Tmax. Tal comportamento pode ser explicado pelas diferenças na forma de distribuição das unidades monoméricas de hidroxicanoato na estrutura destes copolímeros, as quais são conseqüências das condições de biossíntese [20]. Um comportamento, comparável ao observado para as Tmax, foi obtido nas propriedades térmicas, tais como, transição vítrea e temperatura de fusão desta família de poli(3-hidroxicanoatos) [21].

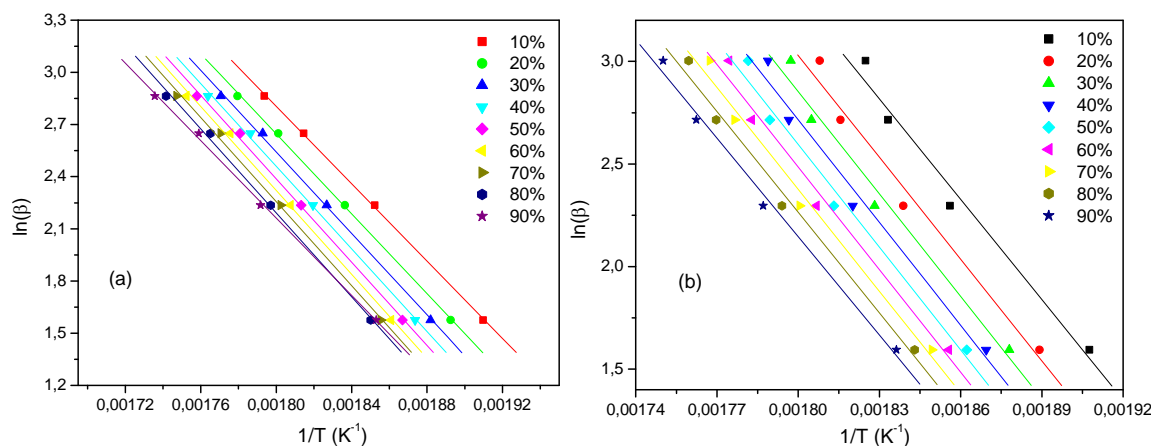
O estudo cinético da degradação térmica em condições não isotérmicas dos poli(3-hidroxicanoatos) foi realizado utilizando os métodos isoconversionais de Friedman e de Ozawa-Wall-Flynn, os quais devem fornecer resultados complementares em relação às características inerentes ao processo de degradação térmica destes copolímeros [22,23], permitindo uma descrição mais completa deste.

O comportamento das curvas isoconversionais, obtidas com base no método de Friedman para os poli(3-hidroxicanoatos), estão representados na Figura 2(a), para o P(3HB), e na Figura 2(b) para o copolímero P3(HB-22%HV).



**Figura 2:** Curvas isoconversionais obtidos pelo método de Friedman para (a) o P(3HB), e (b) para o copolímero P3(HB-22%HV).

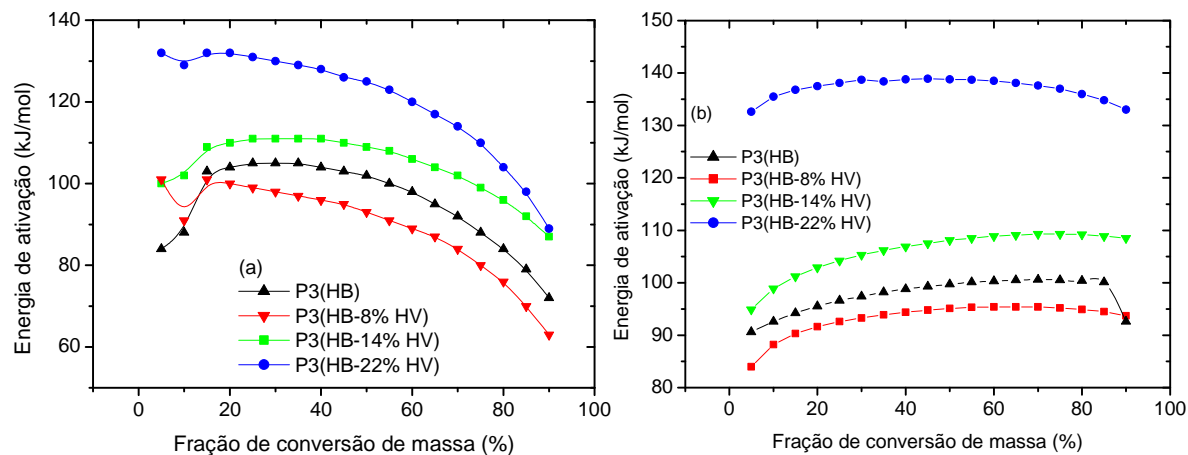
O comportamento das curvas isoconversionais, obtidas através do método de O-W-F para o P(3HB) e o copolímero P3(HB-22%HV), estão apresentados, respectivamente, na Figura 3 (a) e (b). Nas Figuras 3 e 2 as curvas isoconversionais são apresentadas para uma fração de conversão de massa de 10 a 90%, em intervalos de 10%.



**Figura 3:** Curvas isoconversionais obtidos pelo Método de Ozawa-Wall-Flynn para (a) o P(3HB), e (b) o copolímero P3(HB-22% HV).

Nos gráficos isoconversionais (Figura 2 e 3), é possível destacar o espaçamento irregular entre as curvas para frações de conversões de massa até 30 %. Este comportamento é característico de processos com quebras de ligações covalentes de diferentes níveis de energia. Esta característica foi observada tanto para o P(3HB) como para os copolímeros P3(HB-x% HV), embora estes apresentem irregularidades mais acentuadas do que as observadas para o P(3HB), efeito que é influência da adição do co-mônômero 3-hidroxicaprolato. A irregularidade entre os espaçamentos das curvas isoconversionais é modificada com o incremento do 3HV. Este comportamento parece indicar que na formação dos primeiros fragmentos durante o processo de degradação térmica, que contêm unidades de 3HV, são necessários diferentes níveis de energia daqueles necessários para as cisões das unidades de 3HB [18,22,23].

As variações de energia de ativação em função da fração de conversão de massa (Figura 4), obtidas pelos métodos de Friedman e O-W-F, apresentam perfis semelhantes. Entretanto, os níveis de energia de ativação necessários para a quebra das ligações covalentes durante o processo de degradação térmica são maiores, para toda a faixa de fração de conversão de massa, na medida em que se incrementa o conteúdo de 3HV comparado ao P(3HB), com exceção do comportamento encontrado para o copolímero P3(HB-8% HV), provavelmente influenciado pela menor massa molar.

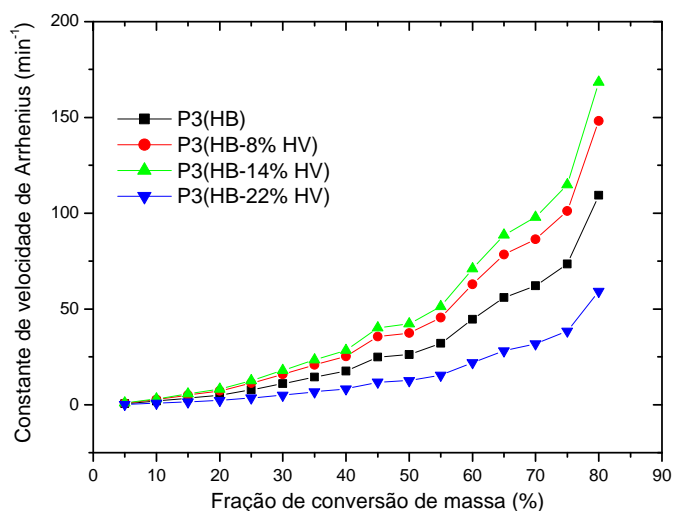


**Figura 4:** Curvas de energia de ativação em função da fração de conversão de massa ( $5\% \leq \alpha \leq 90\%$ ), obtidos através dos métodos (a) de Friedman, e (b) de Ozawa-Wall-Flynn.

O processo de degradação dos poli(3-hidroxicaprolatos) é caracterizado pela cisão do grupo éster, num processo conhecido como  $\beta$  eliminação [22]. A variação da energia de ativação associada a este estágio, durante o processo de degradação, pode ser atribuída à quebra de ligações diferenciadas originadas em segmentos formados por unidades 3HB-3HB, segmentos contendo seqüências 3HB-3HV e outros contendo diadas 3HV-3HV aos quais devem estar associados diferentes níveis de energia.

A função de conversão de massa ( $f(\alpha)$ ) característica do perfil cinético de degradação térmica dos poli(3-hidroxiálcanoatos) foi do tipo sigmoidal. Tal função foi determinada através do ajuste de melhor coeficiente de correlação linear pelo uso método de Coats-Redfern [13]. Isto seria uma justificativa para a redução dos valores de energia de ativação para maiores valores de frações de conversão de massa. A cinética de processos de degradação térmica, que segue a função do tipo sigmoidal, ocorre pela formação de diferentes microestados reativos simultaneamente. Isto resulta em uma rápida degradação do polímero, conforme foi observado através dos termogramas apresentados (Figuras 1). A variação nos níveis de energia de ativação entre os Poli(3-hidroxiálcanoatos), que não segue uma tendência com a adição de 3HV, pode estar associada às cisões de ligações com diferentes características envolvendo as seqüências 3HB-3HB, 3HB-3HV e 3HV-3HV nos microestados reativos.

A análise do comportamento cinético, realizado a partir das energias de ativação dos processos de degradação em condições isotérmicas (método de Friedman) para os poli(3-hidroxiálcanoatos), foi complementada calculando-se a constante de velocidade ( $k$ ) em função da fração de conversão de massa (Figura 5) com auxílio da equação de Arrhenius [15,16].



**Figura 5:** Curvas da constante de velocidade ( $k$ ) em função da fração de conversão de massa obtido a partir dos dados não isotérmicos pelo método de Friedman.

O comportamento observado para as constantes de velocidade específica, nos processos de degradação térmica dos copolímeros com 8 % e 14 % de 3HV, foi relativamente próximo e superior ao do P(3HB) (Figura 5). Entretanto, para o P(3HB-22% HV), os valores das constantes de velocidade são inferiores aos apresentados pelo P(3HB), diferença que se acentua para conversões acima de 30 %. Este resultado indica que o conteúdo de 3HV não é o fator determinante no processo de degradação térmica dos copolímeros, e sim sua distribuição na estrutura, principal diferença que justifica o comportamento observado para os copolímeros contendo 3HV. Provavelmente, a existência de diadas 3HV-3HV [20,21], presentes nos copolímeros com 8% e 14 %, seja a responsável por este comportamento.

Sendo assim, ainda que os copolímeros com 3HV apresentem uma janela de processamento maior do que a observada para o P(3HB), é necessário o controle da distribuição das unidades de co-monômeros na estrutura.

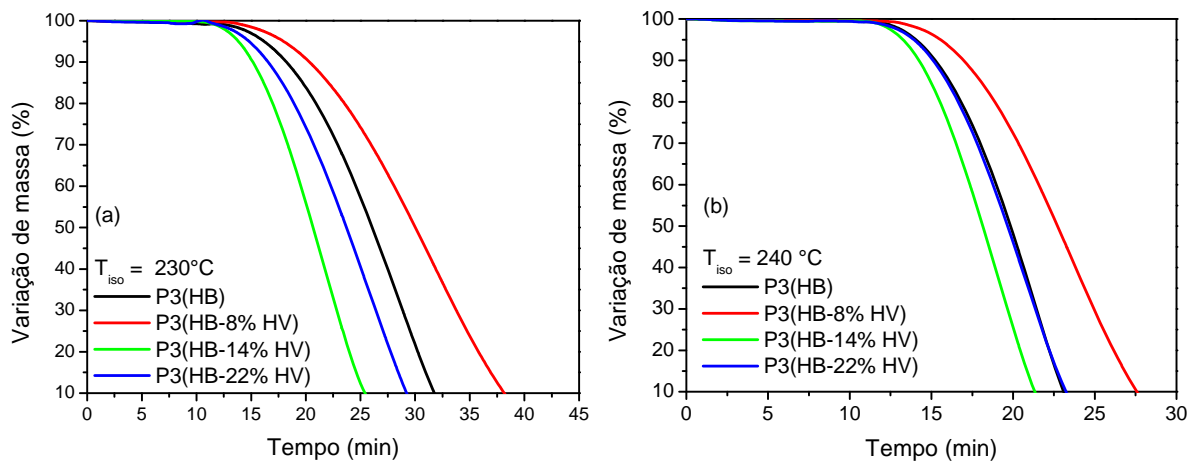
### 3.2 Avaliação da energia de ativação envolvida no processo de degradação isotérmica

Com o intuito de aprofundar na relação que existe entre o conteúdo de 3HV e o comportamento térmico dos poli 3-hidroxiálcanoatos, foi realizado o estudo termogravimétrico em regime isotérmico. As análises isotérmicas foram executadas em três temperaturas (230, 240 e 250 °C) selecionadas com base nos dados das experiências dinâmicas (não isotérmicas) anteriormente apresentadas. A temperatura isotérmica limite foi selecionada 10 °C abaixo da temperatura equivalente a 5 % da perda de massa.

Como observado nas análises não isotérmicas, as faixas de temperatura associadas ao processo de degradação térmica são definidas e estreitas (Figura 6). O P(3HB), no processo isotérmico a 230 °C, apresenta um intervalo de degradação térmica inferior a 20 min. Nesta temperatura isotérmica, o copolímero

com 8 % de 3HV mostra um intervalo de reação maior (25 min.) do que o observado para o P(3HB), enquanto os copolímeros 14 % e 22 % exibiram um intervalo de reação inferior (18 min.).

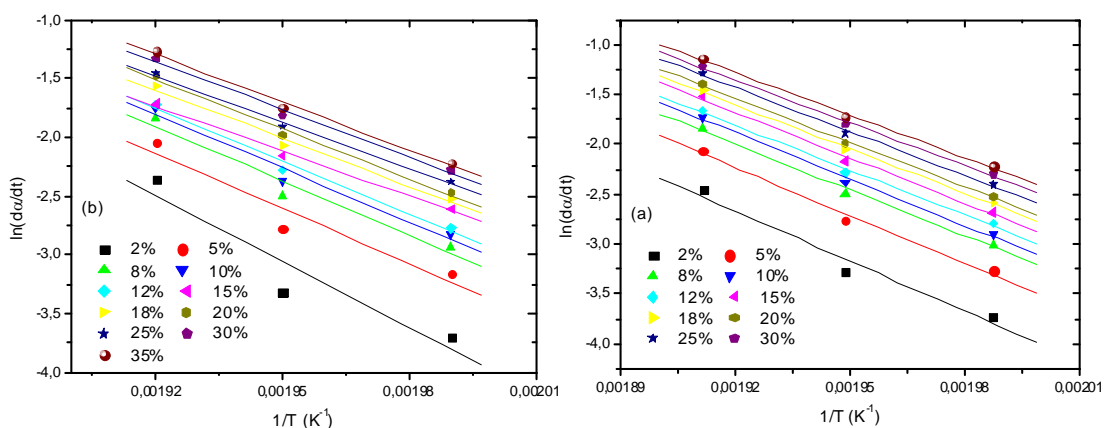
Com o incremento da temperatura isotérmica (Figura 6(b)), o perfil de degradação dos copolímeros é modificado, sendo observado que o copolímero com 22 % de 3HV apresenta um intervalo de reação semelhante ao P(3HB).



**Figura 6:** Curvas termogravimétricas obtidas em condições isotérmicas para os poli(3-hidroxiacanoatos), com diferentes conteúdos de 3HV, nas temperaturas de (a) 230, e (b) 240°C.

O efeito do conteúdo de 3HV sobre o comportamento térmico dos copolímeros P3(HB-x%HV), em relação ao P(3HB), apresentou diferenças quando as condições experimentais foram isotérmicas e não isotérmicas.

Na Figura 7, são apresentadas as curvas isoconversionais (método de Friedman) obtidas a partir do processo de degradação isotérmica. O estudo do processo de degradação térmica em condições isotérmicas, para baixos valores de fração de conversão de massa, assim como para as análises não isotérmicas, apresentou um comportamento diferenciado entre o P(3HB) e os copolímeros. Tal comportamento é mais acentuado à medida que o conteúdo de 3HV é incrementado.

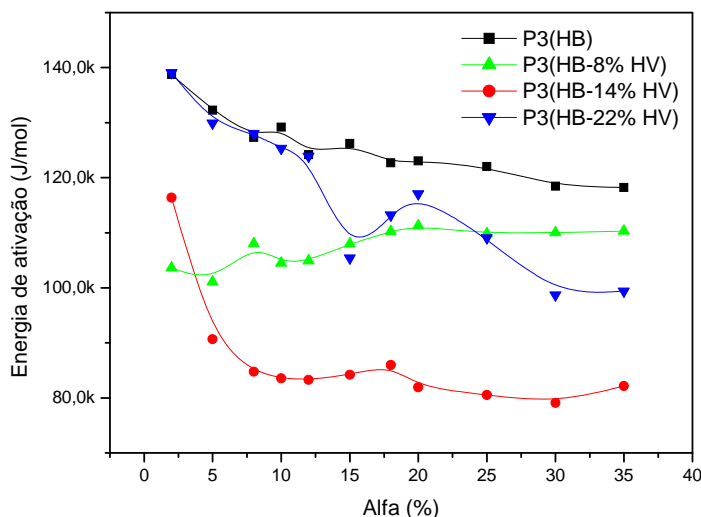


**Figura 7:** Curvas isoconversionais, para as diferentes frações de conversão de massa, obtidas pelo método de método de Friedman, em condições isotérmicas para o (a) P(3HB), e (b) P3(HB-22% HV).

As diferenças estruturais introduzidas nos copolímeros, pela presença das seqüências 3HB-3HB, 3HB-3HV e 3HV-3HV, podem ser constatadas nas curvas da energia de ativação em função da fração de conversão de massa (Figura 8) obtidas em condições isotérmicas. Estes resultados reforçam a interpretação dada anteriormente em relação ao efeito estrutural provocado pela adição do conteúdo de 3HV, assim como pela seqüência de distribuição deste co-mônômero.



Os níveis de energia encontrados foram comparáveis aos registrados nas experiências não isotérmicas. Entretanto, o impacto do conteúdo de 3HV, presente na estrutura dos copolímeros, é diferente. Tal comportamento indica que, durante a degradação térmica, as cisões das ligações covalentes envolvem reações consecutivas e paralelas complexas [17,18]



**Figura 8:** Curvas de energia de ativação em função da fração de conversão de massa para a degradação isotérmica dos poli(3-hidroxiacanoatos), com diferentes conteúdos de 3HV.

Provavelmente, as condições isotérmicas, selecionadas próximas a temperatura de início do processo de degradação (onset), permitem destacar as diferenças estruturais tanto devido à presença do co-monomero 3HV em termos de quantidade, como de sua distribuição na estrutura dos copolímeros, conforme observado nas análises não isotérmicas.

#### 4 CONCLUSÕES

A análise termogravimétrica indicou que o intervalo de temperatura para o processo de degradação dos poli(3-hidroxiacanoatos) é sensível ao conteúdo e à distribuição das unidades de 3HV na estrutura. A análise cinética constatou que há um aumento no nível da energia de ativação envolvida no processo de degradação térmica dos poli(3-hidroxiacanoatos).

O modelo de reação associado à degradação térmica dos poli(3-hidroxiacanoatos) é do tipo sigmoidal, o que sugere a formação de vários pontos de degradação simultâneos, provavelmente originados pela presença de seqüências diferentes do tipo 3HB-3HB, 3HB-3HV e 3HV-3HV. Estes pontos de degradação levam à uma aceleração do processo de degradação, seguida de uma redução deste processo para maiores frações de conversão de massa. Tal efeito é acompanhado pela queda dos valores de energia de ativação observados com o avanço do processo de degradação térmica.

A determinação das constantes de velocidade, pelo método de Friedman, destaca as diferenças observadas para os poli(3-hidroxiacanoatos) em relação ao P(3HB) e o P3(HB-22%HV), comportamento constatado em trabalhos anteriores para outras propriedades térmicas.

O estudo cinético realizado indica a relevância do controle da seqüência das unidades de 3HV para modular o comportamento térmico dos copolímeros P3(HB-X%HV), com vista no seu processamento a partir do fundido.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1] SCOTT, G. “Initiation processes in polymer degradation”, *Polymer degradation and stability*, v. 48, pp. 315-324, 1995.
- [2] NICHOLSON, J.W., *The chemistry of polymers*, Second edition. RSC Paperbacks, 1997.
- [3] RABELLO, M.S. *Aditivacão de polímeros*, São Paulo: Artliber, 2000. 242p.
- [4] OJUMU, T.V., YU, J., SOLOMON, B.O., “Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer”, *African Journal of Biotechnology*, v. 3, pp. 18-24, 2004.
- [5] BRAUNEGG, G., LEFEBVRE, G., GENSER, K.F., “Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects”, *Journal of Biotechnology*, v. 65, pp. 127-161, 1998.
- [6] ZINN, M., WITHOLT, B., EGLI, T., “Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 53, pp. 5-21, 2001.
- [7] VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B.D., “Polymer blends containing poly(3-hydroxybutirae)s”, *Polymer*, v. 35, n. 24, pp. 5155-69, 1994.
- [8] LEHRLE, R., WILLIAMS, R., FRENCH, C., HAMMOND, T., “Thermolysis and methanolysis of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate): random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions”, *Macromolecules*, v. 28, pp. 4408-4414, 1995.
- [9] GONZALEZ, A., IRUSTA, L., FERNÁNDEZ-BERRIDI, M.J., IRIARTE, M., IRUIN, J.J., “Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, pp. 347-354, 2005.
- [10] WANJUN, T., CUNXIN, W., DONGHUA, C., “Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan”, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, v. 87, pp. 389-394, 2005.
- [11] VYAZOVKIN, S, WIGHT, A.C., “Kinetics in solids”, *Annual Reviews in Physical Chemical*, v. 48, pp. 125-149, 1997.
- [12] MACIEJEWSKI, M., “Computational aspects of kinetic analysis. Part B: the ICTA Kinetics Project – the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, ou some tips on survival in the kinetic minefield”, *Thermochimica Acta*, v. 355, pp. 145-154, 2000.
- [13] BUDRUGEAC, P., “Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermal-oxidative degradation of polymers and polymeric materials”, *Polymer degradation and stability*, v. 89, pp. 265-273, 2005.
- [14] FRIEDMAN, H.L., *Journal of Polymer Science: Part C (6)*: pp. 183-195, 1964.
- [15] BROWN, M.E., MACIEJEWSKI, M., VYAZOVKIN, S., NOMEN, R., SEMPERE, J., BURNHAM, A., OPFERMANN, J., STREY, R., ANDERSON, H.L., KEMMLER, A., KEULEERS, R., JANSSENS, J., DESSEYN, H.O., CHAO-RUI, LI, TANG, T.B., RODUIT, B., MALEK, J., MITSUHASHI, T., “Computational aspects of kinetic analysis Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results”, *Thermochimica Acta*, v. 355, pp. 125-143, 2000.
- [16] GALWEY, A.K., BROWN, M.E., “Kinetic background to thermal analysis and calorimetry”, In: BROWN, M.E. (ed), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice*, chapter 3, Elsevier Science, v. 1, 1998.
- [17] FRAGA, A., RUSECKAITE, R.A., JIMÉNEZ, A., “Thermal degradation and pyrolysis of mixtures based on poly(3-hydroxybutyrate-8%-3-hydroxyvalerate) and cellulose derivates”, *Polymer Testing*, n. 24, pp. 526-534, 2005.

- [18] ERCEG, M., KOVACIC, T., KLARIC, I. Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic aromatic copolyester blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, pp. 86-94, 2005.
- [19] CAVALHEIRO, E.T.G., IONASHIRO, M., BREVIGLIERI, S.T., MARINO, G., CHIERICE, G.O., “Influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas”, *Química Nova*, v. 18, n. 3, pp. 305-308, 1995.
- [20] MADDEN, L.A., ANDERSON, A.J., ASRAR, J., “Synthesis and characterization of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) polymer mixtures produced in high-density fed-batch cultures of *Ralstonia eutropha* (*Alcaligenes eutrophus*)”, *Macromolecules*, v. 31, pp. 5660-5667, 1998.
- [21] PEREIRA, S.M.F., SÁNCHEZ, R.J., RIEUMONT, J., CABRERA, J.G., “Synthesis of biodegradable polyhydroxyalcanoate copolymer from a renewable source by alternate feeding”, *Polymer Engineering and Science*, pp. 2051-2058, 2008.
- [22] KOPINKE, F.D., REMMLER, M., MACKENZIE, K., “Thermal decomposition of biodegradable polyesters – I: Poly( $\beta$ -hydroxybutyric acid)”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, pp. 25-38, 1996.
- [23] AOYAGI, Y., YAMASHITA, K., DOI, Y., “Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ $\epsilon$ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 76, pp. 53-59, 2002.