



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



EXTENSÃO DE CADEIA DO POLI (BUTILENO-ADIPATO-TEREFTALATO)  
UTILIZANDO ADITIVO POLIFUNCIONAL EPOXÍDICO

Anna Raffaella de Matos Costa

Campina Grande  
Fevereiro/2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA**  
**E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

EXTENSÃO DE CADEIA DO POLI (BUTILENO-ADIPATO-TEREFTALATO)  
UTILIZANDO ADITIVO POLIFUNCIONAL EPOXÍDICO.

Anna Raffaella de Matos Costa

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande  
Fevereiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- C837e Costa, Anna Raffaella de Matos.  
Extensão de cadeia do poli (butileno-adipato-tereftalato) utilizando aditivo polifuncional epoxídico / Anna Raffaella de Matos Costa. – Campina Grande, 2015.  
75 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
- "Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Laura Hecker de Carvalho; Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo".  
Referências.
1. Polímeros. 2. Poli (butileno adipato tereftalato) (PBAT).  
3. Degradação. 4. Extensão de Cadeia. 5. Misturador Interno.  
I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Canedo, Eduardo Luís. III. Título.

CDU 678.7(043)

Aos meus pais e as minhas irmãs, pelo amor, companheirismo e força em todos os momentos da minha vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

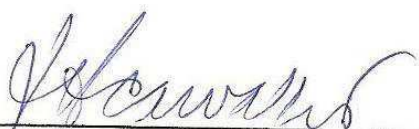
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2012).

**EXTENSÃO DE CADEIA DO POLI (BUTILENO-ADIPATO-TEREFTALATO)  
UTILIZANDO ADITIVO POLIFUNCIONAL EPOXÍDICO**

**Anna Raffaella de Matos Costa**

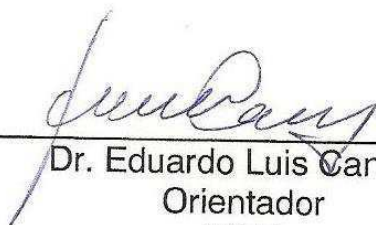
Dissertação aprovada em 10 de fevereiro de 2015, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



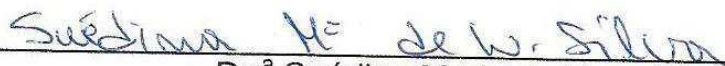
---

Dr.ª Laura Hecker de Carvalho  
Orientadora  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr. Eduardo Luis Canedo  
Orientador  
ITEP



---

Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva  
Examinadora Interna  
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



---

Dr.ª Tatianny Soares Alves  
Examinadora Externa  
UFPI

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida, pela família e amigos.

A Nossa Senhora pelas bênçãos e por me fazer sentir uma filha escolhida e protegida em todos os momentos vividos.

Aos meus pais Francisco de Assis e Maria da Luz. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que me deram força e esperança para seguir. Pai, sua presença mesmo na ausência significou segurança e certeza de que nenhum de nós está sozinho.

As minhas irmãs pelo companheirismo e incentivos diários, na partilha das minhas conquistas e frustrações. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro de produção melhora tudo que eu tenho produzido na vida.

Aos meus orientadores, Eduardo Canedo e Laura Hecker, é imensurável o prazer e a gratidão de ter sido conduzida nesse caminho por essa super dupla e desse trabalho ter sido resultado dessa soma de sabedoria, generosidade, paciência, dedicação, apoio e confiança. As particularidades de cada um na convivência diária (oito anos com Laura e dois anos com Canedo) tem me inspirado para que eu me torne uma profissional melhor a cada dia, seus ensinamentos têm ultrapassado os limites de profissional: conduta, caráter e exemplo.

Aos meus queridos amigos que sempre tiveram por perto dispostos a me ajudar, ouvindo minhas angústias e dividindo momentos alegres.

Aos colegas João Emídio e Rômulo pela ajuda e apoio essenciais nessa caminhada.

A Marcinha e André, secretários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção que sempre me dispensou.

A banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas valiosas contribuições.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro através da concessão da bolsa de pesquisa.

Aos professores do curso de Engenharia de Materiais que contribuíram e enriqueceram meus conhecimentos em toda minha vida acadêmica.

Obrigada a todos vocês por participarem desta minha etapa, pois direta, ou indiretamente me fizeram crescer, tanto pessoalmente como profissionalmente.

## **Extensão de cadeia do poli(butileno-adipato-tereftalato) utilizando aditivo polifuncional epoxídico**

### **RESUMO**

Os polímeros biodegradáveis apresentam-se como uma alternativa ambientalmente correta para a sociedade, uma vez que minimizam problemas ambientais e reduzem acúmulo de resíduos plásticos. O presente trabalho investiga a degradação e a extensão de cadeia do polímero biodegradável, poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT) com um aditivo extensor de cadeia epoxídico (Joncryl). O PBAT sem aditivar e aditivado com diferentes concentrações de extensor de cadeia foi processado em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo “roller”. A variação da massa molar foi estimada a partir de dados de temperatura e torque versus tempo fornecidos pelo equipamento durante o processamento do fundido. O efeito do aditivo depende fortemente da temperatura de processamento. A aditivação durante o processamento do fundido nos níveis testados, não somente compensou a discreta degradação da resina durante o processamento no misturador interno como resultou no aumento líquido da massa molar: a massa molar mais que duplicou a 230°C com 2% de aditivo. Para elevadas concentrações de aditivo observaram longos tempos de indução com queda catastrófica do torque, atribuíveis à mistura imperfeita dos componentes.

**Palavras-chave:** PBAT, degradação, extensão de cadeia, misturador interno.



## **Chain extension of poli(butileno-adipato-tereftalato) with epoxidic polyfunctional additive**

### **ABSTRACT**

Biodegradable polymers are an environmentally friendly alternative, as they minimize environmental problems and reduce accumulation of waste plastics. This work is concerned with degradation and chain extension of the biodegradable polymer poly(butylene-adipate-terephthalate) (PBAT) with an epoxidic chain extender additive (Joncryl). The PBAT without and with different concentrations chain extender was processed in a laboratory internal mixer Haake Rheomix 3000 with "roller" type rotors. The variation of molar mass was estimated from temperature and torque data versus time provided by the equipment during melt processing. The effect of the additive depends mostly on processing temperature, less on additive concentration. Incorporation of additive during melt processing not only offset the slight degradation of the resin during processing in the internal mixer, but resulted in net increase of molecular weight. The molecular weight more than doubled at 230°C with 2% additive. For high additive concentrations were observed sometimes long times of induction with catastrophic fall of torque, attributable to imperfect mixing of the components

**Keywords:** PBAT, degradation, chain extension, internal mixer.

## PUBLICAÇÕES

A.R.M. Costa, T.G. Almeida, S.M.L. Silva, L.H. Carvalho, E.L. Canedo, Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer, *Polymer Testing* 42, 115-121 (2015).

A.R.M. Costa, L.H. Carvalho, E. L. Canedo, Laboratory Internal Mixer: Modeling and Application. In: European Regional Conference of the International Polymer Processing Society (PPS 2014), Tel Aviv, Outubro 2014.

A.R.M. Costa, L.H. Carvalho, E.L. Canedo, Efeito de aditivo extensor de cadeia em polímeros biodegradáveis. In: XIV Latin American Symposium on Polymers, (SLAP 2014), Porto de Galinhas PE, Outubro, 2014.

L.H. Carvalho, A.R.M Costa, E.L. Canedo, Efeito de aditivo extensor de cadeia no PBAT. In: 21<sup>º</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, (Cbecimat 2014), Cuiabá MS, Novembro 2014.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objetivo Geral .....	3
1.2. Objetivos Específicos .....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. Biodegradação dos polímeros.....	4
2.1.1. Tipos de degradação de polímeros.....	5
2.2. Poliésteres biodegradáveis .....	8
2.2.1. Processos de degradação do poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT).....	9
2.3. Poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT) ou Ecoflex .....	13
2.4. Extensores de Cadeia .....	15
2.7. Revisão Bibliográfica Específica .....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1. Materiais.....	23
3.2. Metodologia.....	25
3.2.1 Reometria de Torque .....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1. Reprodutibilidade .....	32
4.2. Processamento de PBAT puro.....	34
4.3. Processamento de PBAT aditivado.....	35
5. CONCLUSÕES .....	50
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	52

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Degradação térmica por reordenamento molecular e cisão de cadeia. .....	10
Figura 2. Exemplo da evolução da degradação microbiológica até completa decomposição (45 dias) de um filme biodegradável de Ecoflex.....	11
Figura 3. Degradação por hidrólise da ligação éster .....	12
Figura 4. Representação esquemática da reação de extensão de cadeia.....	16
Figura 5. Esquema da reação de extensão de cadeia do PBAT em duas etapas.. .....	18
Figura 6. Estrutura molecular do PBAT .....	23
Figura 7. Teste de reprodutibilidade: temperatura (a) e torque (b) versus tempo para testes duplicados com PBAT puro a 190°C. ....	32
Figura 8. Teste de reprodutibilidade: temperatura (a) e torque (b) versus tempo para testes duplicados com PBAT/3% aditivo a 170°C. ....	33
Figura 9. Testes de processamento do PBAT puro: temperatura (a) e torque (b) versus tempo às temperaturas da parede da câmara indicadas. ....	34
Figura 10. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de 170°C. ....	36
Figura 11. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de 190°C. ....	37
Figura 12. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de 210°C. ....	38
Figura 13. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de 230°C. ....	39
Figura 14. O aumento relativo da massa molar do PBAT em termos da concentração de aditivo, para o polímero processado em diversas temperaturas da parede da câmara(indicada).....	40

Figura 15. Aumento da massa molar relativa ao PBAT aditivado em função da temperatura de processamento, para várias concentrações de extensor de cadeia(indicada).....	43
Figura 16. Constante cinética de primeira ordem para a evolução de torque em função do tempo para o PBAT puro e aditivado (concentrações do aditivo extensor de cadeia indicado) em função de uma temperatura de processamento.....	44
Figura 17.Temperatura (a) e torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas; temperatura da parede da câmara: 190 0°C; processamento por 30 min.....	47
Figura 18.Temperatura (a) e torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas; temperatura da parede da câmara: 210°C; processamento por 30 min.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do Ecoflex comparadas com LDPE.....	13
Tabela 2. Propriedades Típicas do Ecoflex.....	23
Tabela 3. Propriedades do aditivo extensor de cadeia Joncryl. ....	25
Tabela 4. Temperatura média de processamento e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 170°C. ....	40
Tabela 5. Temperatura média de processamento e aumento relaivo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 190°C. ....	41
Tabela 6. Temperatura média de processamento e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 210°C. ....	41
Tabela 7. Temperatura média de processamento média e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 230°C. ....	42
Tabela 8. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 170°C. ...	44
Tabela 9. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 190°C. ...	45
Tabela 10. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 210°C. ....	45
Tabela 11. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 230°C. ....	45

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$a$	Parâmetro de dispersão de Yasuda
AgNP	Nanopartículas de prata
ASTM	American Society for Testing and Materials
$a_T$	Fator de deslocamento térmico da viscosidade
DMA	Análises Dinâmico-Mecânicas
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
$E$	Taxa de dissipação de energia mecânica na câmara do misturador
$f$	Fator de preenchimento da câmara do misturador
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
HDT	Temperatura de distorção do calor
ISO	International Organization for Standardization
$k$	Constante cinética
$K, K_1, K_2$	Constantes de proporcionalidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
$m$	Massa PBAT alimentada
$M_2$ e $M_1$	Massas molares médias, com e sem incorporação de aditivo,
$M_W$	massa molar média ponderal
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	Índice de fluidez (ASTM D 1238)
$n$	Índice de pseudoplasticidade
$N$	Velocidade de rotação dos rotores (rpm)
PBAT	Poli(butileno-adipato- tereftalato)
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PLA	Poli (ácido lático)
PHBV	Poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxivalerato)
SEC	Cromatografia de Exclusão por Tamanho
SSP	Polimerização no estado sólido
$T_0$	Temperatura da parede da câmara de processamento = temperatura de referência

$T_2$ e $T_1$	Temperaturas médias no interior da câmara de processamento, com e sem incorporação de aditivo
TG	Termogravimetria
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$t_J$	Tempo que aditivo extensor de cadeia foi incorporado
$t_p$	Tempo de processamento
$V_F$	Volume livre da câmara de processamento
$w_A$	Fração mássica de aditivo
$Z$	Torque total
$Z^*$	Torque “corrigido” à temperatura de referência
$Z_2$ e $Z_1$	Torques médios, com e sem incorporação de aditivo
$\alpha$	Aumento relativo da massa molar
$\beta$	Coefficiente de temperatura da viscosidade
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\eta$	Viscosidade do polímero fundido
$\eta_0$	Viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento e à temperatura de referência
$\lambda_0$	Tempo característico à temperatura de referência
$\rho$	Densidade do PBAT



## 1. INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente decorrente da poluição gerada pelo homem tem levado a comunidade científica a refletir sobre possíveis soluções compatíveis com o crescimento econômico e social (Averous, 2004). Um dos principais problemas ambientais criados pela civilização contemporânea nas sociedades industriais é o aumento dos lixos domésticos, constituído em grande parte por produtos industrializados produzidos com polímeros sintéticos, que podem permanecer no meio ambiente por vários anos já que levam mais de uma centena de anos para se decompor. As consequências dessa poluição podem ser desastrosas para a humanidade. Algumas soluções para este problema ambiental são: reciclagem, incineração ou a utilização de polímeros biodegradáveis (Rosa, 2002).

A incineração foi uma das alternativas para o manejo desse lixo plástico, mas a queima também causa impactos ambientais, tais como: aquecimento global causado pelo dióxido de carbono e poluição causada pela liberação de agentes químicos na atmosfera. Com a reciclagem é possível economizar cerca de 50% de energia gasta na produção dos produtos, mas por outro lado, se gasta tempo e dinheiro para separar os resíduos poliméricos do lixo orgânico (Brandelero, 2013).

Outra via promissora e extremamente interessante é a utilização de polímeros biodegradáveis: materiais duráveis durante o uso e degradáveis após o descarte, que podem ser digeridos por microorganismos aeróbios (bactérias e fungos) normalmente presentes no solo, e devolvidos para o meio ambiente como dióxido de carbono e água em questão de meses (Rosa *et al.* 2002, Coelho *et al.* 2005, Brandelero *et al.* 2013, Pachekoski *et al.* 2013).

No presente trabalho utilizou-se um polímero biodegradável pertencente à classe dos poliésteres. Trata-se do poli (butileno adipato co-tereftalato) ou PBAT, um copoliéster termoplástico semicristalino sintético, com propriedades mecânicas e térmicas semelhantes às de alguns polietilenos. Esse polímero pode ser aplicado em filmes para embalar alimentos, artefatos termomoldados, injetados, soprados e extrudados. É resistente à gordura, à umidade e à variações de temperatura e, devido à sua alta resistência à tensão, possibilita boa proteção à quebras e rachaduras, e é considerado um polímero

compostável resultando em biomassa, compostos inorgânicos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, após o processo de compostagem. Em comparação com o LDPE, PBAT tem uma menor permeabilidade ao oxigênio (50%) e uma permeabilidade muito mais elevada ao vapor de água (80 vezes) (Yamamoto *et al.*, 2002; Avérous, L., 2004; Gu *et al.*, 2008; Madera Santana *et al.*, 2009; Javadi *et al.*, 2010, Shahlari *et al.* 2012)

Embora PBAT seja bastante estável, ele degrada-se em temperaturas de processamento (140-230 ° C); como a maioria dos poliésteres sofre degradação por hidrólise, na presença de uma molécula de água a ligação éster é quebrada gerando ácido e álcool. Resultando numa diminuição da massa molar média e limitando seu uso em muitas aplicações (Grassi *et al.* 1984, Kunioka *et al.* 1990 e Martelli *et al.* 2013).

Uma maneira de minimizar a perda de massa molar causada pela degradação por hidrólise é através da aditivação com extensores de cadeia. Esses são aditivos multifuncionais que possuem sítios ativos capazes de reagir com os grupos terminais das cadeias (grupos carboxila e hidroxila no caso de poliésteres) de polímeros de condensação, constituindo uma nova cadeia polimérica estendida. Os extensores de cadeia não impedem a degradação, mas irão compensar o seu efeito sobre a massa molar do polímero (Li *et al.* 2006, Villalobos *et al.* 2006 e Al-Itry *et al.* 2012). A extensão de cadeia e o consequente aumento na massa molar permitem ampliar as aplicações de polímeros degradáveis ou hidrolisáveis.

Neste trabalho utilizou-se como extensor de cadeia um oligômero polifuncional, comercialmente conhecido como Joncryl, amplamente utilizado para compensar a degradação de PET e testado com sucesso em outros poliésteres, incluindo PBAT (Al-Itry *et al.* 2014).

Há diversos estudos que relatam a biodegradabilidade, caracterização térmica, cristalização isotérmica, comportamento e estrutura cristalina de PBAT (Witt *et al.* 2011, Pilla *et al.* 2010, Gu *et al.* 2008, Shi *et al.* 2005, Gan *et al.* 2004 e Kuwabara *et al.* 2002). No entanto, ainda não há relatos sobre o comportamento reológico do PBAT.

## **1.1. Objetivo Geral**

No presente trabalho investigou-se o efeito do teor de um aditivo extensor de cadeia epoxídico e da temperatura de processamento no comportamento reológico do polímero biodegradável, poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), sendo este efeito correlacionado com a massa molar do polímero.

## **1.2. Objetivos Específicos**

- Aditivar o PBAT em misturador interno de laboratório (Haake Rheomix 3000).
- Variar as quantidades do aditivo extensor de cadeia no PBAT processado em diferentes temperaturas.
- Estudar o efeito de variáveis de processamento (tempo, temperatura) na viscosidade do fundido, com e sem a incorporação de aditivo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodegradação dos polímeros

Biodegradação é um processo natural em que compostos orgânicos são convertidos em moléculas mais simples, mineralizados e redistribuídos aos ciclos elementares da natureza tais como o de carbono, de enxofre e de nitrogênio. A biodegradação pode ocorrer por ataques de fungos, bactérias e suas enzimas que quebram as cadeias poliméricas consumindo o polímero como fonte de alimento (Chandra, 1998 e Rosa, 2002). Como, nessa área, alguns termos costumam gerar dúvidas, torna-se essencial defini-los.

As definições de plásticos degradáveis, biodegradáveis e compostáveis segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM-D-883) são as seguintes :

Degradável: um plástico que sob condições ambientais específicas, irá apresentar mudança significativa em sua estrutura química, resultando em perdas de algumas propriedades.

Biodegradável: um plástico degradável no qual a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas.

Compostável: um plástico que experimenta degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo CO<sub>2</sub> , água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e que não deixa qualquer material visível, perceptível ou tóxico.

Apesar de o fenômeno de biodegradação parecer simples, sabe-se que o mesmo é bastante complexo, pois vários fatores o afetam e algumas vezes os mesmos estão inter-relacionados.

A biodegradabilidade de polímeros é fortemente afetada pela composição, distribuição das seqüências e monômeros que os compõem, grau de cristalinidade, temperatura de fusão, comprimento da cadeia dos constituintes alifáticos, massa molar, imiscibilidade entre os componentes (no caso das blendas), dentre outros fatores (Pezzin et al, 2001; Wit et al, 1996; Kumagai & Doi, 1992).

A presença de anéis aromáticos na cadeia polimérica afeta a taxa de biodegradação dos polímeros, de modo que polímeros alifáticos tendem a degradar hidroliticamente mais rapidamente que polímeros aromáticos (Mano 2000).

Regiões amorfas degradam mais rapidamente do que as regiões cristalinas, ou seja, os microorganismos atacam de maneira seletiva. Sendo a região amorfa menos ordenada e com menor empacotamento das cadeias, ela está mais suscetível ao ataque de enzimas e microorganismos. De modo geral, quanto mais cristalino for um polímero, menor será a sua taxa de degradação (Pellicano, 2009).

Os polímeros naturais tais como: celulose, amido e lignina, são facilmente degradados por microorganismos. O amido apresenta menor empacotamento das cadeias, menor cristalinidade e, portanto maior taxa de degradação. Já a celulose é mais cristalina e com menor taxa de degradação (Pellicano, 2009).

Os polímeros sintéticos comuns têm unidades repetitivas curtas, apresentam regularidade e maior cristalinidade, tornando os grupos hidrolisáveis inacessíveis às enzimas e microorganismos, acarretando uma menor biodegradabilidade. Já os polímeros sintéticos com unidades repetitivas muito longas podem ser mais biodegradáveis, pois apresentam cristalinidade menor (Casarin, 2013).

A maior parte dos polímeros biodegradáveis descobertos durante os últimos vinte e cinco anos contém ligações hidrolisáveis de amida, éster, uréia ou uretano em suas cadeias poliméricas (Casarin, 2013).

Segundo PACIA (2002), as ligações de ésteres são facilmente biodegradáveis e possuem propriedades físicas e químicas muito variadas.

### **2.1.1. Tipos de degradação de polímeros**

A degradação polimérica é causada por reações químicas, causadas por agentes físicos e/ou químicos. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão de cadeia polimérica e também a alteração estrutural dos segmentos resultantes causada por outros mecanismos. A cisão de cadeia leva a uma redução da massa molar do sistema. Mais raramente ocorre a recombinação de segmentos

de cadeia gerando estruturas ramificadas ou reticuladas. Nesse caso observa-se um aumento na massa molar do sistema. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, inclusive do aspecto visual destes (Brunel, 2008).

Existem inúmeros mecanismos de degradação de polímeros. Alguns deles são expostos brevemente a seguir (Rabello, 2000):

- Degradação térmica: é a ruptura das ligações químicas devido ao efeito da temperatura, na ausência de oxigênio. Os processos da degradação térmica implicarão em: cisão aleatória de cadeias, cisão aleatória de grupos laterais, ruptura de ligações fracas no meio da cadeia ou em grupos laterais ou ruptura de ligações em grupos reativos na extremidade da cadeia.
- Degradação termo-oxidativa: esta degradação é iniciada por processos térmicos e ocorre em presença de oxigênio ou outros oxidantes. Ocorre durante o uso do polímero ou processamento do mesmo.
- Fotodegradação: quando as quebras de cadeias poliméricas e degradação dos polímeros são decorrentes, principalmente, da presença de radiação ultravioleta.
- Degradação química: é a reação entre polímero e um agente químico, implicando na cisão das cadeias poliméricas.
- Degradação por hidrólise: A hidrólise (*hidro + lisis*) consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico. Para polímeros semicristalinos a degradação hidrolítica ocorre em duas fases. Na primeira fase, a água penetra na superfície do material, atacando preferencialmente as cadeias poliméricas da fase amorfa, convertendo-as em cadeias menores e, finalmente, em fragmentos solúveis. Isso provoca, inicialmente, uma redução na massa molar da fase amorfa sem perda das propriedades físicas. Na fase posterior, ocorre a perda das propriedades físicas e as reações subsequentes com a água levam à fragmentação da amostra (Paoli, 2008).
- Degradação por oxidação: comum em olefinas com duplas ligações e baixa cristalinidade. Este tipo de degradação envolve três estágios: iniciação,

propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização e só ocorre na presença de  $O_2$ . Na etapa de propagação, o macroradical peroxila (representado por  $R'-O-O'$ ) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. A terminação, ou interrupção do ciclo auto-catalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. (Paoli, 2008)

- Degradação microbiológica: ocorre em polímeros, que em contato com o meio ambiente, são atacados por fungos e bactérias, degradando o material polimérico e formando materiais mais simples.
  - ação de fungos: agem sobre os materiais poliméricos, em condições ideais de temperatura e umidade, num processo aeróbico, liberando gás carbônico e devolvendo compostos nitrogenados ao solo. A radiação ultravioleta inibe a ação de fungos.
  - ação de bactérias: agem sobre os materiais poliméricos, tanto em condições aeróbicas quanto anaeróbicas, quebrando as cadeias poliméricas para a obtenção de nutrientes (Rosa, 2002).

## 2.2. Poliésteres biodegradáveis

A maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres. Os poliésteres biodegradáveis são polímeros que possuem ligações ésteres hidrolisáveis. A principal razão é que as estruturas desses materiais são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise (Rosa, 2002). Por isto, os polímeros biodegradáveis mais utilizados são os poliésteres que, por sua vez, podem ser divididos em dois grandes grupos, os alifáticos e os aromáticos. Enquanto poliésteres aromáticos como o PET exibem excelentes propriedades mecânicas e são resistentes ao ataque de microorganismos, os poliésteres alifáticos são em sua maioria biodegradáveis, porém suas aplicações são limitadas por suas propriedades mecânicas inferiores (Pellicano, 2009).

Segundo Talamoni (2003), dentre os polímeros com alta massa molar, os que se mostram mais suscetíveis à biodegradação são exatamente os poliésteres alifáticos, pela presença de grupos ésteres hidrolisáveis. Porém, não é qualquer poliéster alifático que sofre biodegradação; os mais suscetíveis e fáceis de serem degradados são os obtidos a partir de monômeros diácidos com um número de carbonos na cadeia variando de 6 a 10. Os diácidos com um número maior de carbonos, apesar de resultarem em polímeros com massa molar maior, e conseqüentemente, com melhores propriedades mecânicas, não são tão facilmente biodegradados. O mesmo ocorre com os monômeros diácidos com um número de carbonos menor que 6, com o agravante de ser mais difícil de se obter polímeros com massa molar adequada (acima de 100.000 g/mol) para que se tenha boas propriedades mecânicas (Talamoni, 2003). Nos polímeros compostos de PET modificados, as ligações entre o anel aromático e os co-monômeros são consideradas fracas e susceptíveis à hidrólise, principalmente nas ligações ésteres; já a ação enzimática é maior nas ligações éter e amidas, resultando na desintegração do material (Romão, 2009).

Os poliésteres em geral podem apresentar uma grande variedade de propriedades, apresentando-o como plásticos rígidos altamente cristalinos e também como polímeros dúcteis.



A ação de microorganismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Como há maiores dificuldades para a ação dos micro-organismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos microorganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz (Coelho, 2005).

### **2.2.1. Processos de degradação do poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT).**

Numerosas pesquisas revelaram que reações de degradação podem ocorrer durante o processamento. A sua identificação, o entanto, parece ser complicada. No caso de poliésteres, vários mecanismos de degradação podem acontecer, dependendo das condições de processamento. O PBAT pode sofrer três tipos de degradação:

#### ➤ *Degradação térmica*

Durante o processamento mecânico no estado fundido, como os realizados em misturadores internos e extrusora mono e dupla-rosca, os polímeros são submetidos à temperaturas, cisalhamento e pressões relativamente altas, possibilitando a ocorrência de reações de degradação térmica (Mohanty, 2010).

A ruptura das ligações químicas, devido unicamente ao efeito da temperatura, ocorre na ausência do oxigênio e sucede quando a temperatura excede aquela necessária para quebrar ligações interatômicas (Brunel, 2008). Poliésteres podem degradar-se termicamente através da cis-eliminação e de reações de transesterificação, que é a reação entre um álcool e um éster, levando à formação de um novo éster e um novo álcool.

Estudos mostraram que a degradação térmica do PBAT também foi observada com cisão da cadeia principal em temperaturas acima de 180° C (Sodergard, 1994, Al ltry, 2012). Os grupos terminais da cadeia também contribuem para a degradação. A sua contribuição é mais pronunciada na faixa de temperatura de 270°C e 360°C (Kopinke, 1997). Gupta et al. (1982) relatou

que, em caso de poliésteres, existem várias ligações possíveis: carbono-oxigênio, carbono-carbono, etc. que podem sofrer quebra.

Com base nessas observações, os possíveis mecanismos de degradação térmica no PBAT foram determinados, como mostrado na Figura 1.

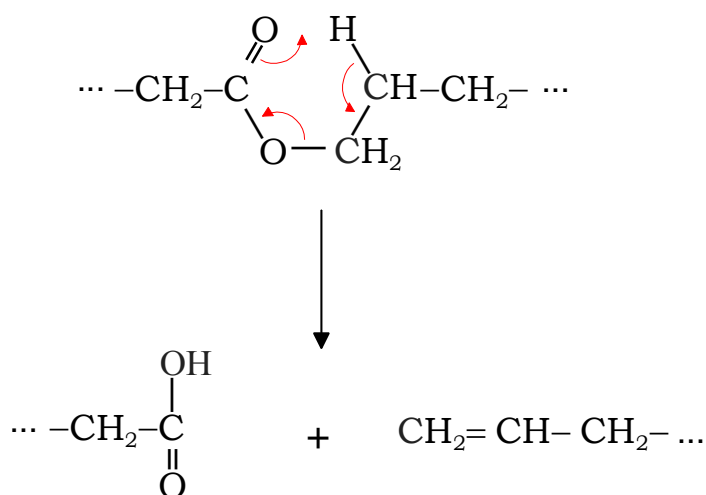


Figura 1. Degradação térmica por reordenamento molecular e cisão de cadeia.

Alguns autores relataram que a degradação térmica do PBAT ocorre em duas etapas: a primeira entre 340 e 400°C correspondente à decomposição do copoliéster alifático, ácido adípico e 1,4-butanodiol e a segunda entre 520 e 600°C atribuída à decomposição do copoliéster aromático (ácido tereftálico) (Nor Azowa, 2011).

#### ➤ Fotodegradação

A fotodegradação é observada no poli (butileno adipato co-tereftalato) PBAT. De acordo com Kijchavengkul (2008), este polímero é altamente susceptível à fotodegradação, que resulta na geração de um rearranjo de radicais livres e cisão da cadeia polimérica, promovendo uma redução das propriedades mecânicas do polímero. Kijchavengkul et al. (2008) estudaram a degradação de poliésteres aromáticos, tais como poli(butileno adipato co-tereftalato) expostos à radiação ultravioleta associada com a temperatura, utilizando DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) e FTIR (Espectroscopia

na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier) para medir o teor de gel que quantifica o grau de ligações cruzadas. Os autores concluíram que, no PBAT, a reticulação pode ser causada pela recombinação dos radicais livres gerados no 1,3 meta benzeno e no 1,2,4 tri-benzeno a partir da abstração de hidrogênio induzida por outros radicais livres criados pela fotodegradação.

Han et al. (2009) também estudaram o efeito da radiação gama ( $\gamma$ ) sobre as propriedades térmicas e mecânicas do poli (butileno adipato-co-tereftalato). Os resultados mostraram que as propriedades térmicas e mecânicas do PBAT são afetados pela radiação gama e que o PBAT reticula quando irradiado e que o grau de reticulação aumenta com o aumento da dose de radiação. Os resultados indicaram que houve um aumento na temperatura de transição vítrea ( $T_m$ ) do polímero, observado por calorimetria diferencial exploratória (DSC), e que a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram com o aumento da irradiação.

#### ➤ *Degradação Microbiológica*

A degradação microbiológica é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias ou fungos, em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos (Rabelo, 2000). Na Figura 3 é mostrado um exemplo da evolução da degradação microbiológica até completa decomposição em 45 dias de um filme produzido com o polímero biodegradável (Ecoflex®).



Figura 2. Exemplo da evolução da degradação microbiológica até completa decomposição (45 dias) de um filme biodegradável de Ecoflex®.(BASF, 2007)

A degradação biológica inicia-se com a colonização superficial de fungos e bactérias, ou seja, pelo crescimento dos microorganismos na superfície do polímero. Estes secretam enzimas que degradam o polímero nas vizinhanças da célula em fragmentos individuais. Os produtos solúveis da degradação são então absorvidos das paredes da célula e são utilizados como fonte de carbono para o crescimento dos microorganismos. Segundo Khemani et al. (2003) o Ecoflex apresenta na parte alifática da molécula maior tendência para a ação microbiológica do que na porção aromática do polímero (ácido tereftálico).

➤ *Degradação hidrolítica*

A degradação hidrolítica pode ocorrer em condições ácidas, básicas ou em altas temperaturas, e pode ser vista como um tipo específico de ataque químico (Pellicano, 2009). Esse mecanismo depende da concentração de água, catalisador ácido ou básico, da morfologia do polímero e da temperatura. Com base no estudo realizado por Witzke (1997), a hidrólise é o mecanismo de degradação predominante em temperaturas entre 150 e 215°C.

A degradação do PBAT é devido principalmente à hidrólise das ligações éster, que ocorre aleatoriamente ao longo da cadeia do polímero, na presença de água. No caso PBAT, a água também pode reagir com a carbonila próxima ao anel benzênico. A Figura 3 ilustra o mecanismo de degradação do PBAT por hidrólise da ligação éster.

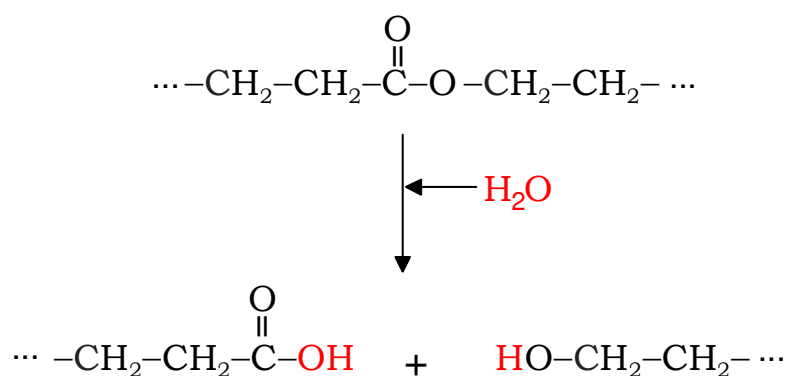


Figura 3. Degradação por hidrólise da ligação éster

### 2.3. Poli(butileno adipato tereftalato) (PBAT) ou Ecoflex®

O Ecoflex, o plástico biodegradável produzido pela BASF, é uma alternativa aos plásticos convencionais. As propriedades do Ecoflex® foram projetadas para atender às exigências de um plástico biodegradável: uma combinação perfeita de biodegradabilidade e ótima processabilidade. O poli[(adipato de butileno)-co-(tereftalato de butileno)] (PBAT) é um copolíéster alifático aromático, considerado completamente biodegradável, derivado principalmente de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico com balanço ajustável entre a biodegradação e as propriedades físicas desejáveis (Yamamoto,2002). As propriedades mecânicas do Ecoflex® são comparáveis com o do polietileno de baixa densidade linear (LDPE) (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades do Ecoflex® comparadas com LDPE. (Fonte: Yamamoto,2002)

Propriedade	Unidade	Valor (Ecoflex®)	Valor (LDPE)
Densidade Mássica (ISO 1183)	g/cm <sup>3</sup>	1,25-1,27	0,922-0,925
Índice de fluidez – 190°C, 2,16Kg (ISO 1113)	g/10 min	2,7-4,9	-
Volume fundido-MVR 190°C, 2,26 Kg (ISO 1113)	ml/10 min	2,5-4,5	0.6-0.9
Ponto Fusão (DSC)	°C	110-120	111
Ponto Amolecimento Vicat (ISO 306)	°C	80	96
Dureza Shore D (ISO 868)	---	32	48
Transparência (ASTM D 1003)	%	82	89
Tensão Ruptura (ISO 527)	N/mm <sup>2</sup>	32/36	26/20
Alongamento (ISO 527)	%	580/820	300/600
Taxa de permeação ao Oxigênio	cm <sup>3</sup> / (m <sup>2</sup> *d*bar)	1600	2900
Taxa de permeação ao Vapor de água	g / (m <sup>2</sup> *d)	140	1.7

Além disso, o PBAT é flexível e possui maior alongamento na ruptura que a maioria dos poliésteres biodegradáveis. A parte alifática é responsável pela sua biodegradabilidade, e a parte aromática fornece boas propriedades mecânicas comparadas com outros polímeros (Bittmann,2012).

Durante a sua decomposição, o Ecoflex® comporta-se como um composto orgânico normal. Os microorganismos presentes no solo e, particularmente em adubos, precisam somente de algumas poucas semanas ou meses para degradar completamente este copoliéster sem deixar resíduos (Tan, 2008).

Quando combinado com outros materiais degradáveis de fontes renováveis, o Ecoflex® é indicado para embalagens alimentícias (Tan, 2008).

Uma cobertura de Ecoflex® fornece a resistência ideal à embalagem de amido espumado, reduzindo a sua susceptibilidade à quebra e aumentando a sua resistência à gordura, umidade e variação de temperatura. Os fatores chave do Ecoflex® são a sua resistência à umidade e à cisão de cadeia. O Ecoflex® tem as qualidades certas para embalagens de alimentos, pois mantém seu frescor, gosto e aroma. Em caixas de hambúrguer, bandejas de salgadinhos, embalagens para carnes ou frutas, caixas para fastfood – o Ecoflex® aumenta o desempenho das bandejas de amido em todas essas aplicações, ao mesmo tempo em que atende as legislações que regulam o contato de embalagens com alimento (Witt, 2001).

O Ecoflex® foi desenvolvido especialmente para a aplicação em filmes flexíveis. Os filmes de Ecoflex® são totalmente biodegradáveis e, assim, abrem um novo horizonte para o descarte de embalagens (Al-ityry, 2012).

## 2.4. Extensores de Cadeia

Vários métodos têm sido usados para produzir polímeros de alta massa molar, entre eles:

- Continuação da polimerização no estado fundido.
- Polimerização no estado sólido, SSP
- Através de reação química com um “extensor de cadeia”

O primeiro requer longo tempo de polimerização. Como à medida em que a viscosidade intrínseca do polímero aumenta, a viscosidade do fundido aumenta exponencialmente, isto dificulta o processo de agitação, de forma que a energia consumida no agitador será muito alta e haverá degradação térmica do termoplástico devido o período longo de reação. Além disso, podem ocorrer reações de degradação que competem com a polimerização (Romão, 2009).

O processo de polimerização no estado sólido (SSP), conhecido também como pós-condensação, consiste em submeter o material, no estado sólido, a uma nova polimerização, em temperatura acima da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de fusão. Com isso há reação de pós-condensação entre dois monômeros fazendo com que a massa molar aumente. No decorrer deste processo, existe eliminação de moléculas de baixo peso molecular, como a água. É um procedimento que utiliza altas temperaturas, sob alto vácuo por longos períodos de tempo (12-20 h) e é caracterizado por elevados custos de produção (Romão, 2009).

Os extensores de cadeia são substâncias adicionadas ao polímero com a finalidade de controlar sua degradação térmica através da recuperação de sua massa molar. O principal método químico utilizado tem sido o uso de compostos químicos di ou multi funcionais destinados a reagir com os polímeros degradados e reconstruir sua massa molar e propriedades físicas, retomando a funcionalidade terminal das cadeias através de uma reação conhecida como extensão de cadeia (Scheirs, 2003). Segundo Scheirs (2003) os extensores de cadeia (ou agentes de acoplamento) podem reverter o dano causado pela hidrólise na massa molar ponderal média ( $M_W$ ) de poliésteres, ou

até mesmo modificar a reologia do polímero para aumentar a resistência do fundido.

As principais vantagens do uso de aditivos de extensão de cadeia em relação ao processo de pós-condensação são: o baixo custo do sistema, maiores velocidades de reação e principalmente a possibilidade de emprego do aditivo de forma direta sem a necessidade de quaisquer investimentos adicionais (Scheirs, 2003). As reações podem ser realizadas de maneira eficaz na fusão, usando reatores de fusão existentes ou em extrusora de mono ou dupla rosca, operando em condições normais (Haralabakopoulos et al., 1998; Awaja & Daver, 2004).

Os extensores de cadeia são estáveis termicamente e normalmente possuem baixa massa molar e sítios ativos capazes de reagir com os grupos terminais das cadeias dos polímeros de condensação, constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida como mostrado na Figura 5. A extensão resulta no aumento da massa molar e da viscosidade do polímero (Incarnato et al., 2000; Bimestre, 2010).

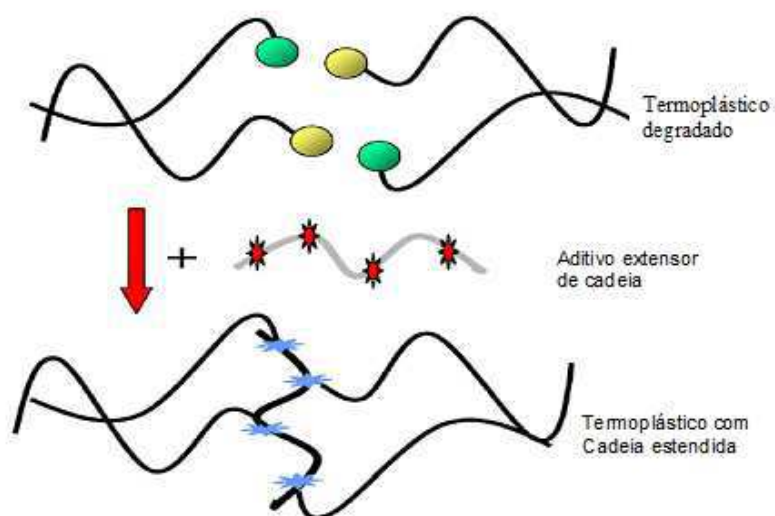


Figura 4. Representação esquemática da reação de extensão de cadeia. Fonte: Villalobos et al. (2006).

Em princípio, qualquer substância química bifuncional (ou de funcionalidade superior) que reaja rapidamente com os grupos terminais dos polímeros de condensação pode ser utilizada para a extensão de cadeia. Na prática, a maioria dos compostos sofrem reações secundárias ou produzem



subprodutos indesejáveis que limitam a sua aplicabilidade e que podem até mesmo catalisar o processo degradativo.

Os grupos epóxi do aditivo extensor de cadeia utilizado nesse trabalho (Joncryl) podem reagir com os grupos carboxílicos e hidroxílicos do PBAT. O mecanismo proposto de reação é mostrado na Figura 6. O resultado representa um conjunto complexo de reações simultâneas devido à degradação / extensão de cadeia / ramificações (reticulação) (Al-Itry, 2012).

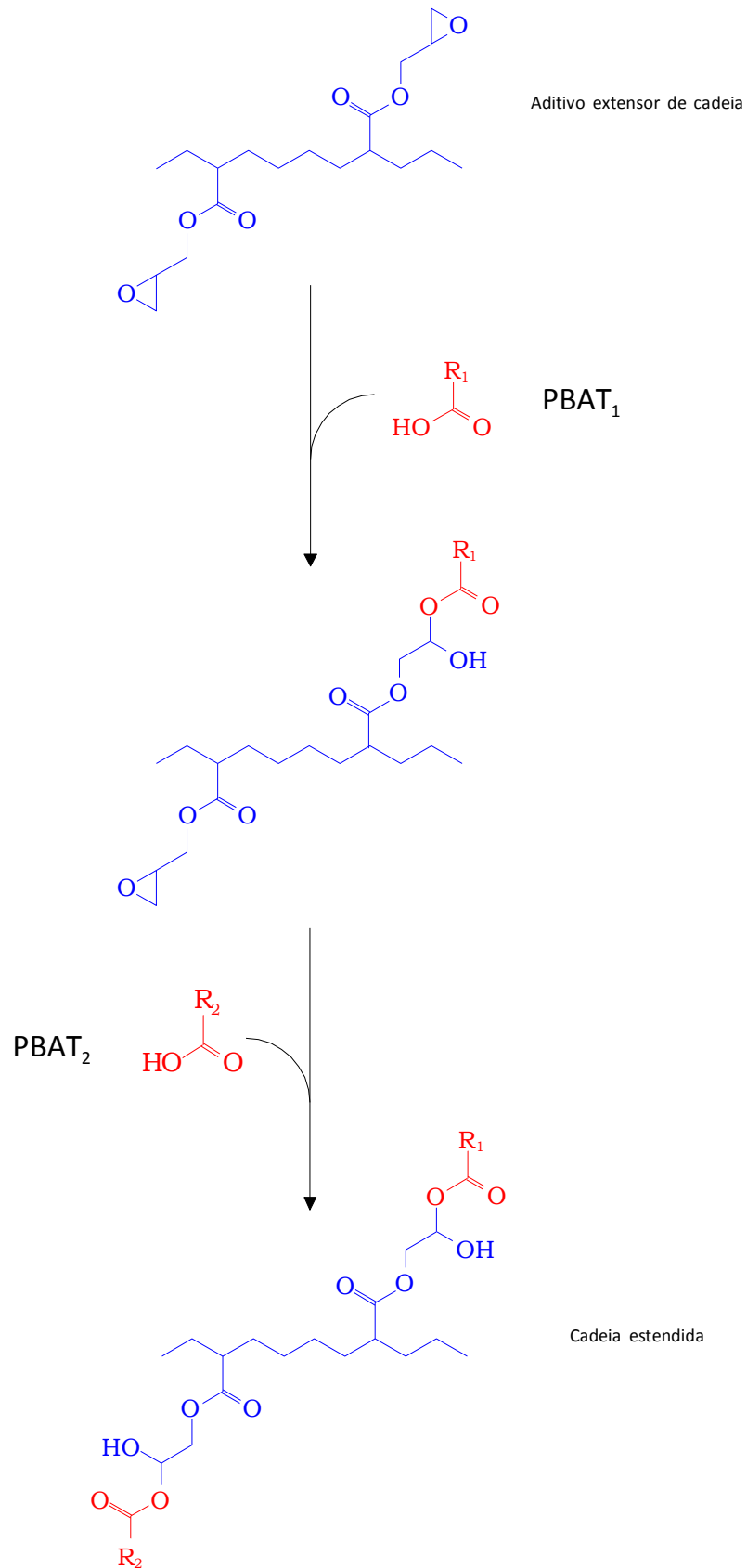


Figura 5. Esquema da reação de extensão de cadeia do PBAT em duas etapas. Em azul o oligômero polifuncional epoxídico (Joncryl), mostrando dois grupos ativos; em vermelho as cadeias de PBAT, mostrando o grupo terminal carboxila.

## 2.7. Revisão Bibliográfica Específica

Pelicano et. al. (2008) estudaram blendas e sistemas poliméricos formados por poli(hidroxi-butirato-co-valerato)-PHBV, poli(butileno adipato-tereftalato) – Ecoflex e amidos de milho e de mandioca. Estas blendas e sistemas poliméricos foram avaliados quanto ao índice de fluidez (MFI), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Temperatura de distorção do calor (HDT), ensaios mecânicos de tração e impacto, microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e ensaio de biodegradação. Através dos resultados concluíram que há existência de reações de transesterificação em todas as blendas e sistemas poliméricos; baixa adesão matriz/carga nos sistemas contendo amido; que o Ecoflex puro apresenta características mecânicas superiores à da blenda formada, mas que as blendas apresentam boa biodegradabilidade.

Signori et al. (2009), estudaram a degradação térmica do poli ácido láctico (PLA) e do poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e de suas misturas, por fusão. Os autores definiram um parâmetro de degradação,  $k$ , como a razão entre a massa molar da amostra não processada e a massa molar numérica média do polímero processado em diferentes temperaturas (150, 170, 190, 200°C) e concluíram que a adição do PBAT resulta num aumento gradual da viscosidade. Os módulos de relaxamento das misturas aumentam com a introdução de PBAT. Para investigar mais profundamente o efeito da temperatura na degradação térmica desses sistemas, foram realizados testes de cromatografia de exclusão nas amostras processadas. Os autores avaliaram um parâmetro "K" como o fator de degradação, onde é a razão entre a massa molar média numérica do polímero não processado sobre aquele a do polímero processado a uma determinada temperatura. Os autores observam que valores de "k" para ambos PLA e PBAT aumentaram à medida que a temperatura de processamento aumentou, indicando uma diminuição do peso molecular com o aumento da temperatura de processamento. Além disso, verificou-se que estes dois polímeros apresentaram degradação térmica em temperaturas de 180° C e 200° C com 3 min de processamento em extrusora. A redução da massa molar é confirmada pela redução da viscosidade intrínseca. Estas

variações podem ser relacionadas com a clivagem das cadeias, através dos mecanismos de degradação.

Kumar et. al. (2010) prepararam nanocompósitos de poli(láctico) (PLA)/ polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) e nanoargila utilizando a técnica de mistura por fusão, com presença do aditivo extensor de cadeia Joncryl - que utilizado como compatibilizante reativo para melhorar a interface entre o PLA e PBAT . As amostras foram caracterizadas calorimetria exploratória diferencial (DSC) difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e ensaios mecânicos. Os autores verificaram que houve um aumento de resistência ao impacto e no módulo de elasticidade da matriz PLA com o aumento do teor PBAT e que a incorporação de Joncryl e nanoargila levou a um aumento da resistência ao impacto do sistema. Segundo os autores, os resultados do MEV revelaram melhor adesão interfacial entre a mistura de PLA / PBAT na presença de Joncryl e nanoargila.

Al-Itry et al. (2012) estudaram os mecanismos que regem a degradação térmica do poli(láctico) (PLA), poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) e suas misturas durante o processamento. A degradação térmica dos poliésteres (PLA e PBAT) foi primeiramente investigada por análise térmica (TG) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC). Em seguida, realizaram a extrusão reativa dos polímeros com várias quantidades do extensor da cadeia, nomeado Joncryl. Segundo os autores, comparado com PLA, a temperatura de início da degradação térmica começou muito mais tarde para PBAT. Também foi relatado que não ocorreu nenhuma modificação significativa na cadeia do PBAT após processado até 200° C (Signori, 2009). Os autores mostraram que os polímeros puros degradam-se durante o processamento, e é observada uma diminuição da massa molar, e das propriedades mecânicas e reológicas. Em seguida, realizaram a extrusão reativa dos polímeros com várias quantidades do extensor da cadeia, nomeado Joncryl. Concluíram que a incorporação deste oligômero multifuncional propiciou uma melhoria da estabilidade térmica dos polímeros, a técnica de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) e as medidas de viscosidade intrínseca do PLA modificado e PBAT confirmaram o aumento da viscosidade e da massa molar, provavelmente, relacionado com a extensão de cadeia e formação de cadeias ramificadas. As viscosidades foram

determinadas utilizando os métodos de Huggins e Kraemer. O aumento magnitude da constante de Huggins pode estar relacionado com a distribuição do peso molecular ou da ramificação do solvente. Valores para PLA (0,3) e PBAT (0,93) demonstraram que o clorofórmio é um bom solvente. Os resultados relatados mostram uma diminuição no valor da viscosidade intrínseca quando ambos PLA e PBAT foram extrudados durante 3 min. Estas variações podem ser relacionadas com a clivagem das cadeias, através dos mecanismos de degradação (hidrólise, reação de cisão aleatória, as reações de transesterificação) acompanhado por um aumento significativo dos grupos carboxila e hidroxila nas extremidades das cadeias.

Muitos estudos relatam misturas de PBAT com outros polímeros biodegradáveis, principalmente com o poli(láctico) (PLA) (Shi et al. 2005, Pilla et al. 2010, Yuan et al. 2009, Georgiopoulos et al. 2014, Bittmann et al. 2014, Evstatiev et al. 2013, Casarin et al. 2013, Javadi et al., Tachibana et al. 2009, Madera Santana et al. (2009)) maioria concentraram-se na mistura de PLA com PBAT para melhorar algumas das propriedades do PLA. Gu et al. (2008), investigaram o comportamento reológico de blendas poli ácido láctico (PLA) e poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) processadas em extrusora. Utilizaram a lei de potência ( $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$ , onde  $n$  é o índice de fluxo e  $m$  é o parâmetro de consistência) para ajustar as curvas de viscosidade dos fluidos não newtonianos e investigar a dependência da viscosidade versus a taxa de deformação. Quando  $n = 1$ , o modelo reduz ao de um fluido newtoniano. Quando  $n < 1$ , a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação e é referido como fluido de pseudoplástico. Quando  $n > 1$ , a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de deformação e é referido como um fluido dilatante. Os valores da energia de ativação de fluxo do PLA puro e da mistura PLA / PBAT fundidos foram obtidos a partir equação de Arrhenius. Os autores concluíram que a incorporação de PBAT resulta em um aumento gradual da viscosidade e numa diminuição da energia de ativação do fluxo e do índice de fluxo  $n$ , o que foi atribuído à flexibilidade das cadeias do PBAT.

Shahlari et al. (2012) estudaram a mistura desses dois polímeros (PLA/PBAT) sendo PBAT a fase dominante (matriz), com adição de argilas do tipo silicatos em camadas organofilizados. Para melhorar a resistência mecânica do PBAT e verificar o efeito da argila sobre a morfologia e as

propriedades térmicas mecânicas e reológicas sobre a mistura, prepararam as blendas em uma extrusora dupla rosca e utilizaram as técnicas de DSC, DMTA, MET e DRX para caracterizar os sistemas obtidos. Os pesquisadores concluíram que a incorporação de argila às blendas PBAT/PLA melhorou significativamente a resistência à tração e à flexão dos compostos e que o desempenho termomecânico foi melhorado em comparação ao PBAT puro.

Freitas et. al. (2013) estudaram as propriedades térmicas dos compostos tendo por matriz a blenda PLA/PBAT (Ecovio®) e como reforço argila montmorilonita (MMT) (Cloisite® 20A) com e sem a adição de extensores de cadeia (Joncryn®). Os compostos foram obtidos por extrusão e as propriedades térmicas foram avaliadas por DSC e TGA. Ensaio de Índice de Fluidez (IF) também foram realizados com o objetivo de verificar a eficiência dos extensores de cadeia no aumento da massa molar da matriz PLA/PBAT. Os autores observaram que as blendas contendo extensores de cadeia apresentaram um decréscimo no IF; que a adição de MMT retardou a degradação do material e que a presença do extensor de cadeia intensificou esse comportamento. Os ensaios de DSC evidenciaram um aumento nos valores da Tg dos compostos com adição de extensores de cadeia. No entanto, nem a adição de MMT, nem a de extensores de cadeia afetaram a temperatura de fusão ou a cristalinidade do material.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### ***Poli(butileno adipato tereftalato) PBAT***

Copolímero do tereftalato de butanodiol e adipato de butanodiol: chamado de poli (butileno-adipato-tereftalato) (PBAT). O material utilizado, termoplástico semicristalino com razão molar 1:1 dos comonômeros, é comercializado pela BASF com o nome de Ecoflex®. Cabe assinalar que publicações técnicas da BASF mencionam um terceiro comonômero trifuncional, que poderia gerar uma estrutura ramificada (Yamamoto, 2002). Porém, nem a estrutura química, nem a proporção deste terceiro comonômero foram reveladas pelo fabricante. Resulta então que o polímero utilizado pode ser considerado como um “PBAT modificado”. O material é identificado indistintamente como Ecoflex® ou PBAT.

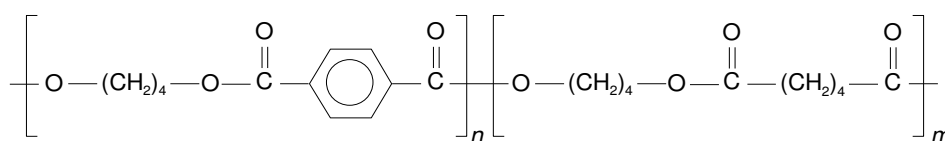


Figura 6. Estrutura molecular do PBAT

Algumas propriedades típicas do Ecoflex® são apresentadas na Tabela 2 (Yamamoto, 2002):

Tabela 2. Propriedades Típicas do Ecoflex®.

Propriedade	Valor	Unidade
Densidade a temperatura ambiente (ISO 1183)	1,26	g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez (ISO 1133, 190°C e 2,16 kg)	3 a 8	dg/min
Temperatura de transição vítrea (DSC)	-30	°C
Temperatura de fusão (DSC)	110 a 115	°C
Resistência à tração (ISO 527)	32 a 36	MPa

De acordo com o fabricante, as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de Ecoflex®, principal aplicação da resina, são superiores às dos filmes de polietileno de baixa densidade de índice de fluidez semelhante. Em relação à fusão, dados de nossa equipe de pesquisa (Azevedo, 2013) revelam uma temperatura de pico na faixa de 100 a 120°C e um ponto de fusão (temperatura em que se completa o processo de fusão) em torno de 140°C. O calor latente de fusão medido fica na faixa de 12 a 18 J/g, e a cristalinidade é baixa, difícil de estimar devido à ausência de dados para o material 100% cristalino.

### **Aditivo**

O aditivo extensor de cadeia utilizado no presente trabalho foi uma blenda comercial de oligômeros polifuncionais, Joncryl® 4368 e Joncryl® 4370, comercializada pela BASF com o nome de Polyad PR-02 e que neste trabalho chamaremos simplesmente de Joncryl. O aditivo é recomendado para poliésteres com comprovada efetividade no caso de PET (Duarte, 2013), onde, em concentrações da ordem entre 0,5 e 1,0 % em massa, resulta em um significativo aumento da massa molar da resina base. A temperatura de uso recomendada pelo fabricante é de 170 a 300°C.

O Joncryl é composto de três classes de monômeros: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epoxi) em composições patenteadas (Sokolowski, 2010). A estrutura química geral deste extensor de cadeia está apresentada na Figura 7.

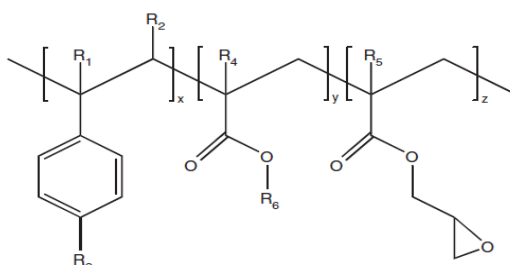


Figura 7. Estrutura química geral do extensor de cadeia oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi. Onde: R1-R5 são H,  $\text{CH}_3$  ou cadeia alifática; R6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20. Fonte: Villalobos et al. (2006); Sokolowski (2010).



Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z diferentes grades de Joncryl são obtidos. A Tabela 3 mostra dados das propriedades do aditivo extensor Joncryl.

Tabela 3. Propriedades do aditivo extensor de cadeia Joncryl. Fonte: (BASF, 2012)

<b>Características do Joncryl</b>	
<b>Funcionalidade</b>	4
<b>Massa Molar</b>	6800 g/mol
<b>Transição Vítre</b>	54°C
<b>Massa Époxi equivalente</b>	285 g/mol
<b>Faixa de Temperatura de uso</b>	170 a 300°C
<b>Dosagem de Aplicação</b>	0,1 a 2,0%

### 3.2. Metodologia

Os insumos, em forma de grânulos, foram utilizados como recebidos (isto é, sem uma etapa de secagem prévia ao processamento), de acordo com a recomendação do fabricante, a BASF.

O PBAT puro e aditivado com 0,5 a 8% de Joncryl foi processado em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade (tipo “roller”), com as seguintes condições operacionais:

- Velocidade (nominal) dos rotores,  $N = 60$  rpm
- Temperaturas (constante) da parede da câmara de processamento, foram  $T_0 = 150, 170, 190, 210, 230^\circ\text{C}$ .
- Fator de preenchimento:  $f = 0,8$  (80%), avaliado a partir da densidade do PBAT  $\rho \approx 1,22$  g/cm<sup>3</sup> na temperatura de processamento (assumiu-se que a densidade não é afetada pela presença de aditivo nos intervalos de temperatura e teor de aditivo testados); massa da batelada,  $m = 303$  g (para um volume livre  $V_F = 310$  cm<sup>3</sup>); a massa de aditivo (Joncryl) é avaliada como  $m_A = w_A m$  (onde  $w_A$  é a fração mássica de aditivo) e a massa de PBAT (alimentada no início do teste) como  $m_E = m - m_J$ .
- Tempo de processamento,  $t_p = 15$  min; aditivo extensor de cadeia incorporado a  $t_J = 7,5$  a 8 min sem interrupção do processamento.

As formulações foram codificadas como “Ecoflex®” para o PBAT puro e “E/x%J” para o PBAT com  $x$  (% em massa) de aditivo incorporado durante o processamento.

### 3.2.1 Reometria de Torque

Em testes conduzidos com velocidade dos rotores constante no tempo, o torque total  $Z = Z(t)$  é diretamente proporcional à taxa de dissipação da energia mecânica no interior da câmara de processamento  $\dot{E} = \dot{E}(t)$  (Ruthardt, 2012):

$$Z \propto \dot{E} \quad (1)$$

Durante o último estágio do ciclo de mistura, o processamento do polímero fundido, levando em consideração os padrões de escoamento de cisalhamento predominantes no material e a constância do volume ocupado, a taxa de dissipação de energia é proporcional para todo tempo, à viscosidade do polímero fundido  $\eta$ , que pode ser considerada como uma função da taxa de cisalhamento média  $\dot{\gamma}$  (constante, já que depende apenas da velocidade de rotação dos rotores) e da temperatura média no interior da câmara  $T$  (uma função do tempo) (Bird, 2002):

$$\dot{E} \propto \eta(\dot{\gamma}, T) \quad (2)$$

A dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento e a temperatura pode ser representada com bastante precisão para uma grande variedade de polímeros fundidos, incluindo algumas blendas e compósitos, através do modelo empírico de Carreau-Yasuda (Tadmor, 2006):

$$\eta = \frac{\eta_0 a_T}{\left[1 + (\lambda_0 a_T \dot{\gamma})^a\right]^{(1-n)/a}} \quad (3)$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento (a viscosidade no platô newtoniano) e medida à temperatura de referência arbitrária  $T_0$ ;  $\lambda_0$  é um tempo característico, medido à mesma temperatura de referência  $T_0$ , associado com a transição entre o comportamento reológico newtoniano (para

taxas de cisalhamento  $\dot{\gamma} \ll \lambda^{-1}$ ) e o comportamento reológico baseado na lei da potência (para taxas de cisalhamento  $\dot{\gamma} \gg \lambda^{-1}$ );  $n$  é o índice de pseudoplasticidade (o índice da lei da potência);  $a$  é o parâmetro de dispersão Yasuda associado usualmente com a amplitude da distribuição de massas molares. O fator de deslocamento  $a_T$  pode ser considerado uma função exponencial da temperatura (Alves, 2014):

$$a_T = \exp\{-\beta(T - T_0)\} \quad (4)$$

onde  $\beta$  é um coeficiente que mede a sensibilidade da viscosidade com a temperatura. Os coeficientes  $n$ ,  $a$  e  $\beta$  são considerados independentes da temperatura. Em general, a Eq.(3) é válida para um amplo intervalo de taxas de cisalhamento, mas a validade da Eq.(4) é restrita a uma faixa relativamente estreita de temperaturas em torno da temperatura de referência  $T_0$ .

Testes com a combinação de misturador interno e rotores utilizados neste trabalho (Haake Rheomix 3000 com rotores tipo “roller”) (Alves,2002) revelam que a taxa de cisalhamento média e máxima nesse equipamento, quando operado a 60 rpm, são aproximadamente de  $35 \text{ s}^{-1}$  e  $80 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Dados disponíveis na literatura (Yamamoto, 2002) – discutidos na seção 2.3 desta Dissertação – mostram que o PBAT utilizado neste trabalho (BASF Ecoflex® F BX7011) se comporta reologicamente, na faixa de taxas de cisalhamento e temperaturas utilizadas, como um fluido que segue a lei da potência, com índice de pseudoplasticidade  $n \approx 0,5$ , e coeficiente de temperatura  $\beta \approx 0,03 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Para um fluido Lei da potência as Eqs.(3)-(4) são reduzidas a:

$$\eta = \left( \frac{\eta_0}{\lambda_0^{1-n}} \right) \dot{\gamma}^{n-1} \exp\{-n\beta(T - T_0)\} \quad (5)$$

Considerando testes realizados com velocidade de rotação constante (isto é, a taxa de cisalhamento constante):

$$\eta \propto \left( \frac{\eta_0}{\lambda_0^{1-n}} \right) \exp\{-n\beta(T - T_0)\} \quad (6)$$

Tanto a viscosidade limite  $\eta_0$  quanto o tempo característico  $\lambda_0$  dependem da massa molar do polímero. Para elevadas massas molares e polidispersividade (amplitude da distribuição da massa molar) moderada, a dependência da viscosidade limite segue a regra empírica universal (Dealey,2006):

$$\eta_0 = K_1 M_w^{3,5} \quad (7)$$

onde  $M_w$  é massa molar média ponderal e  $K_1$  é uma constante que depende do polímero e da temperatura ( $T_0$  no caso presente). A Eq.(7), proposta nos primórdios da ciência de polímeros tem sido repetidamente verificada experimentalmente e conta com base teórica (Doi, 1983). A dependência do tempo característico – identificado com um tempo de relaxação – com a massa molar é mais problemática. Uma dependência linear é assumida frequentemente (Tadmor, 2006; Dealey,2006):

$$\lambda_0 = K_2 M_w \quad (8)$$

Porém, medições experimentais sugerem um expoente maior do que a unidade (Schreiber, 1963; Stratton,1966). No presente trabalho utilizaremos a expressão linear, Eq.(8).

Introduzindo as Eqs.(7)-(8) na Eq.(6):

$$\eta \propto K M_w^{2,5+n} \exp\{-n\beta(T - T_0)\} \quad (9)$$

onde  $K = K_1/K_2^{(1-n)}$  é uma constante que dependo do (PBAT) e da temperatura de referência.

Combinando as Eqs.(1), (2) e (9):

$$Z \propto K(T_0) M_w^{2,5+n} \exp\{-n\beta(T - T_0)\} \quad (10)$$

Comparando os resultados de um teste com incorporação de extensor de cadeia (torque  $Z_2$ , temperatura  $T_2$ ) com um teste realizado nas mesmas condições de processamento, mas sem aditivação (torque  $Z_1$ , temperatura  $T_1$ ):

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{2,5+n} \exp\{-n\beta(T_2 - T_1)\} \quad (11)$$

ou

$$\alpha = \frac{M_2}{M_1} = \left( \frac{Z_2}{Z_1} \right)^{\frac{1}{2,5+n}} \exp \left\{ \frac{n\beta}{2,5+n} (T_2 - T_1) \right\} \quad (12)$$

onde  $M_2$  e  $M_1$  são as massas molares médias ponderais do polímero com e sem incorporação de aditivo,  $Z_2$  e  $Z_1$  são os torques, e  $T_2$  e  $T_1$  as temperaturas médias no interior da câmara de processamento.

O parâmetro  $\alpha$  significa aumento ( $\alpha > 1$ ) ou decréscimo ( $\alpha < 1$ ) da massa molar do PBAT aditivado em relação à massa molar do PBAT sem aditivar;  $\alpha = 1$  significa que o efeito do extensor de cadeia foi apenas suficiente para compensar a possível degradação do polímero durante o processamento. O parâmetro  $\alpha$  é, portanto, uma medida da eficiência do aditivo extensor de cadeia no polímero testado, nas condições de processamento utilizadas. Muitas vezes pode ser conveniente considerar a variação da massa molar relativa (percentual) atribuída à ação do aditivo:

$$100 \frac{\Delta M}{M_1} = 100(\alpha - 1) \quad (13)$$

Para avaliar o parâmetro  $\alpha$  é necessário, além dos valores experimentais de torque e temperatura registrados pelo misturador, uma estimativa do índice de pseudoplasticidade  $n$  e do coeficiente de temperatura  $\beta$  do polímero, considerados independentes da incorporação do extensor de cadeia. Verifica-se, na Eq.(12), que o parâmetro  $\alpha$  é independente da escolha da temperatura de referência  $T_0$ . Os dados experimentais nesta Dissertação serão analisados com base na Eq.(12), tomando índice de pseudoplasticidade  $n = 0,5$  e coeficiente de temperatura  $\beta = 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

O parâmetro  $\alpha$  assim avaliado utiliza valores do torque e da temperatura medidos ao tempo  $t$  de escolha arbitrária, mas posterior à incorporação de aditivo. Com o intuito de minimizar a incerteza das estimativas do parâmetro  $\alpha$  causadas em parte por flutuações do torque e da temperatura medidos pelo instrumento, no presente estudo serão utilizados valores médios avaliados em um intervalo de tempo:

$$Z_m = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_1}^{t_2} Z(t) dt \quad (14)$$

$$T_m = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_1}^{t_2} T(t) dt$$

Parâmetros análogos, porém avaliados a partir de massas molares medidas *a posteriori*, têm sido propostos na literatura (Gu, 2008; Signori, 2009 e Al-Itry, 2012). Um procedimento semelhante, mas não idêntico, ao proposto neste trabalho foi utilizado para estimar o efeito do extensor de cadeia no poli(etileno tereftalato) virgem e reciclado (Duarte, 2013).

Outro parâmetro que pode ser utilizado para quantificar a degradação e a extensão de cadeia durante o processamento é taxa média de variação do torque durante um período de tempo. Para isso é conveniente eliminar a variação do torque atribuído às variações de temperatura, definido um torque “corrigido”  $Z^*$  à temperatura de referência  $T^*$ :

$$Z^*(t) = Z(t) \exp\{n\beta(T - T^*)\} \quad (15)$$

A taxa de variação relativa do torque corrigido:

$$k = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (16)$$

é uma estimativa da constante cinética de primeira ordem correspondente ao processo (químico) de degradação ( $k < 0$ ) ou extensão de cadeia ( $k > 1$ ). A constante cinética  $k$  foi avaliada tanto para PBAT sem aditivo quanto para PBAT aditivado com o extensor de cadeia.

O modelo desenvolvido pressupõe que os parâmetros “constantes” (os coeficientes  $n$  e  $\beta$  nas Eqs. (3)-(4), os coeficientes  $K_1$  e  $K_2$  nas Eqs. (7)-(8), etc.) sejam os mesmos para o PBAT original e para PBAT com a cadeia estendida. A reação de extensão de cadeia modifica a estrutura das macromoléculas e, em princípio, esses parâmetros são afetados pela arquitetura macromolecular. Devido ao caráter polifuncional do aditivo utilizado, é possível que a cadeia estendida possua ramificações e/ou estruturas reticuladas se mais de dois centros ativos do aditivo reagirem com moléculas de PBAT.

O modelo desenvolvido, isto é, as Eqs. (11)-(12) e seguintes, desconsidera esses efeitos estruturais, seja porque a fração de

macromoléculas contendo ramificações ou reticulações é mínima ou porque a presença dessas estruturas complexas não afetam significativamente os parâmetros em questão.

A formação de ramificações ou reticulações requer que três ou mais grupos ativos do oligômero reajam. Uma vez que dois grupos tenham reagido, estendendo a cadeia de PBAT, a reatividade dos grupos ativos restantes é consideravelmente diminuída devido a fatores estéricos. Por outro lado, a formação de ramificações, no mínimo, triplica a massa molecular e a formação de reticulações quadruplica a mesma. Para aumentos *moderados* da massa molar, é razoável considerar que a formação de estruturas complexas é reduzida e que, se algumas foram formadas, serão relativamente simples (com poucas ramificações e virtualmente sem reticulação) e afetarão minimamente os parâmetros em questão.

A constância dos parâmetros é, portanto, uma suposição razoável. Porém é necessário provar que seja verdadeira. O estudo experimental da estrutura molecular do PBAT com cadeia estendida poderá ser considerado em pesquisas futuras, para fundamentar o modelo apresentado sobre bases mais sólidas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Reprodutibilidade

Foram realizados testes preliminares de reprodutibilidade com PBAT puro e aditivado. A reprodutibilidade foi estimada através de duplicatas, comparando os valores de temperatura e de torque no intervalo de 12 a 15 min de tempo de processamento, quando o material está substancialmente fundido.

A Figura 8 apresenta os resultados para PBAT puro processado a 60 rpm com a temperatura da parede da câmara mantida a 190°C.

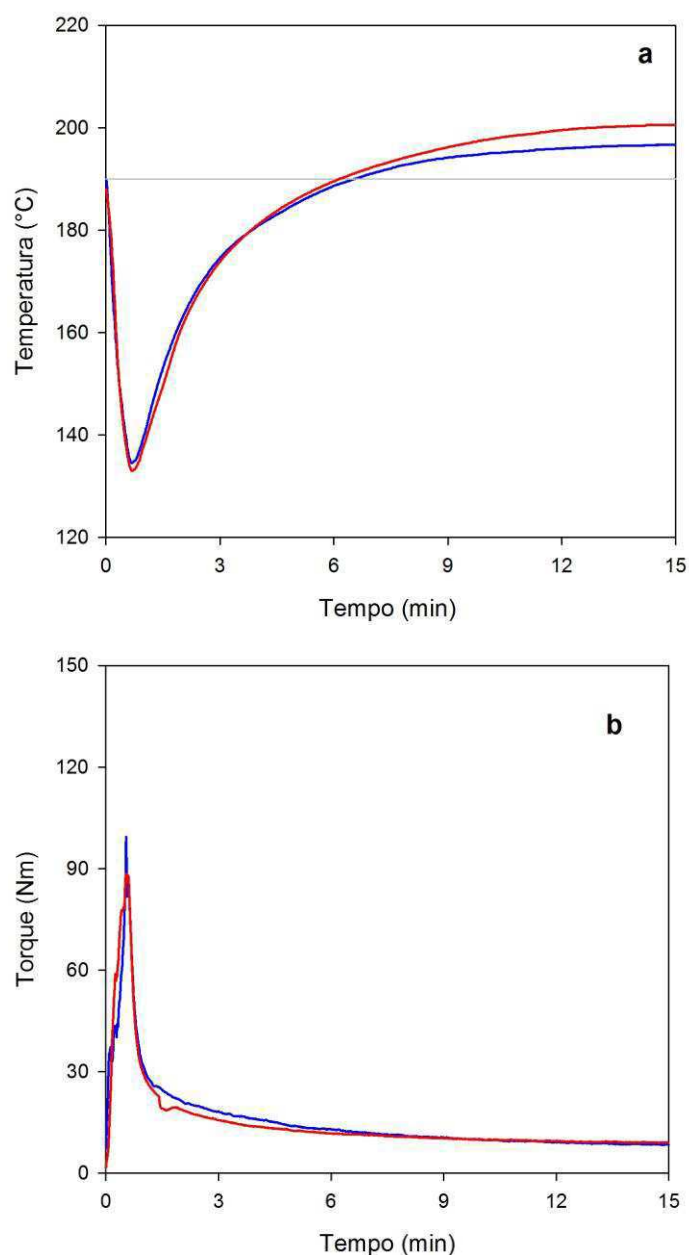


Figura 7. Teste de reprodutibilidade: temperatura (a) e torque (b) versus tempo para testes duplicados com PBAT puro a 190°C.



A Figura 9 apresenta os resultados para PBAT com 3% de aditivo extensor de cadeia introduzido aos 8 min, processado a 60 rpm com a temperatura da parede câmara mantida a 170°C.

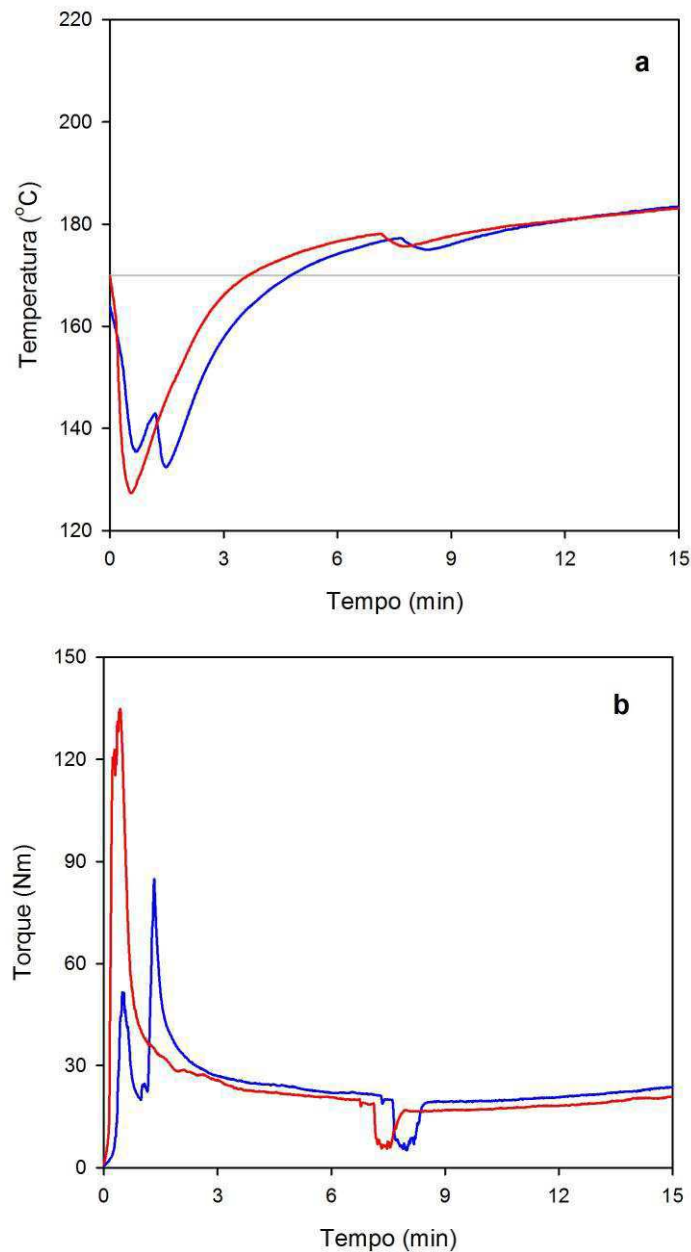


Figura 8. Teste de reprodutibilidade: temperatura (a) e torque (b) versus tempo para testes duplicados com PBAT/3% aditivo a 170°C.

Para o teste com 3% de aditivo no intervalo 10-12 min a diferença nos torques é de 2,3 Nm. Estes valores correspondem à diferenças relativas de aproximadamente 12%. As curvas de torque versus tempo para as duplicatas são paralelas nos intervalos de interesse; a reprodutibilidade da taxa de

variação da temperatura com o tempo é excelente; a diferença na inclinação das curvas duplicatas é menor do que 1°C.

#### 4.2. Processamento de PBAT puro

Os testes foram conduzidos em primeiro lugar com resina PBAT pura, processadas a 60 rpm durante 15 minutos com as temperaturas da parede da câmara, entre 150 ° C e 230 ° C , como ilustrada na Figura 10.

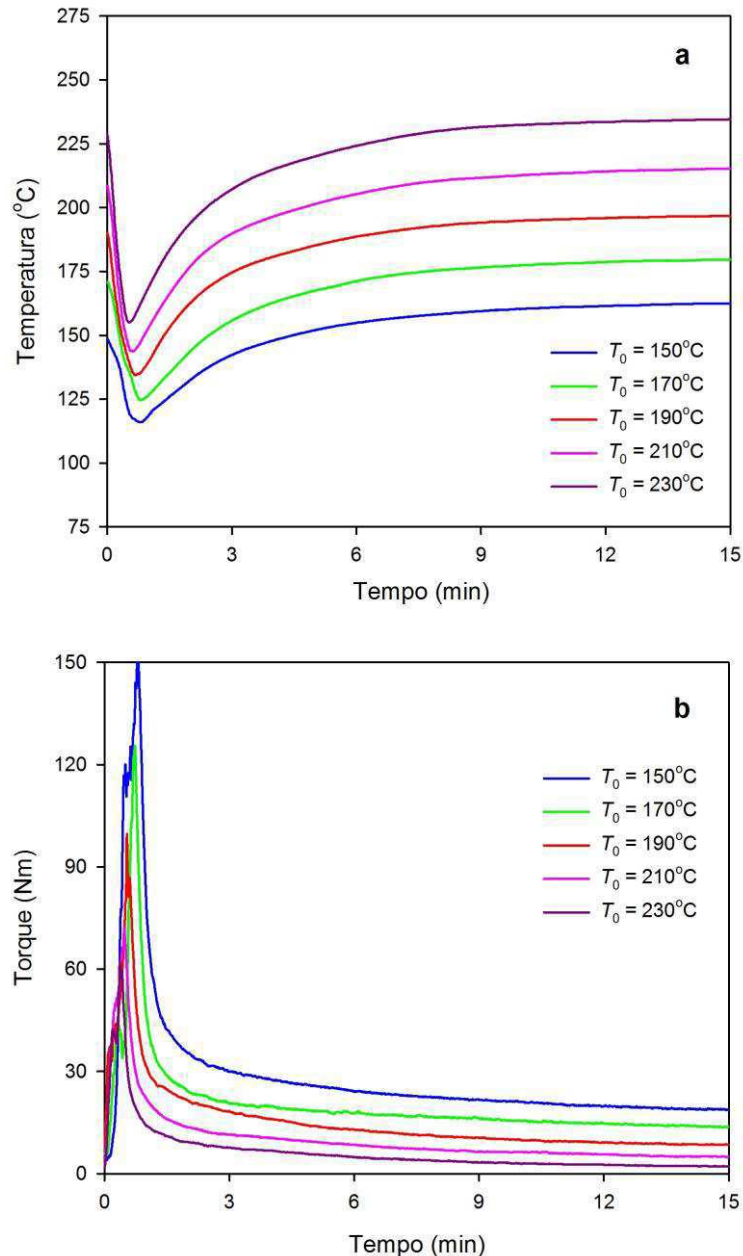


Figura 9. Testes de processamento do PBAT puro: temperatura (a) e torque (b) versus tempo às temperaturas da parede da câmara indicadas.

Os resultados foram usados para comparar com os testes realizados com o extensor de cadeia e para estimar a dependência da temperatura com a viscosidade.

A partir de 3 a 5 min de processamento o material aparentemente está substancialmente fundido e o processamento entra no seu último estágio. Como esperado, nesse estágio de processamento a temperatura média aumenta e o torque diminui com o aumento da temperatura da parede.

Observa-se também o aumento da temperatura e diminuição do torque em função do tempo, que não atingem completamente o estado estacionário (platô) nos 15 min de processamento.

Um valor do coeficiente de temperatura  $\beta = 0,029 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  foi obtido a partir das temperaturas médias e torques no intervalo de 12 a 15 min de processamento, de acordo com o coeficiente de temperatura calculado a partir dos dados de viscosidade obtidos na literatura.

Os resultados mostram uma ligeira, mas significativa, degradação durante o processamento. O valor estimado para a taxa de diminuição do torque no intervalo de 10 a 15 min de processamento está entre 0,1 e 0,3 Nm/°C; verifica-se que a taxa de degradação aumenta com a temperatura, especialmente para temperaturas superiores 200°C.

### **4.3. Processamento de PBAT aditivado**

Os testes com PBAT aditivado foram realizadas com temperaturas de parede da câmara a 170°C, 190°C, 210°C e 230°C, seguindo o procedimento descrito na seção experimental, com aditivo extensor de cadeia incorporado em aproximadamente 8 min de tempo de processamento, em quantidades que resultam em concentrações de massa entre 0,5% e 8%. Os materiais foram processados durante 15 min. As Figuras 11 a 14 apresentam uma amostra representativa das curvas obtidas de temperatura e torque versus tempo.

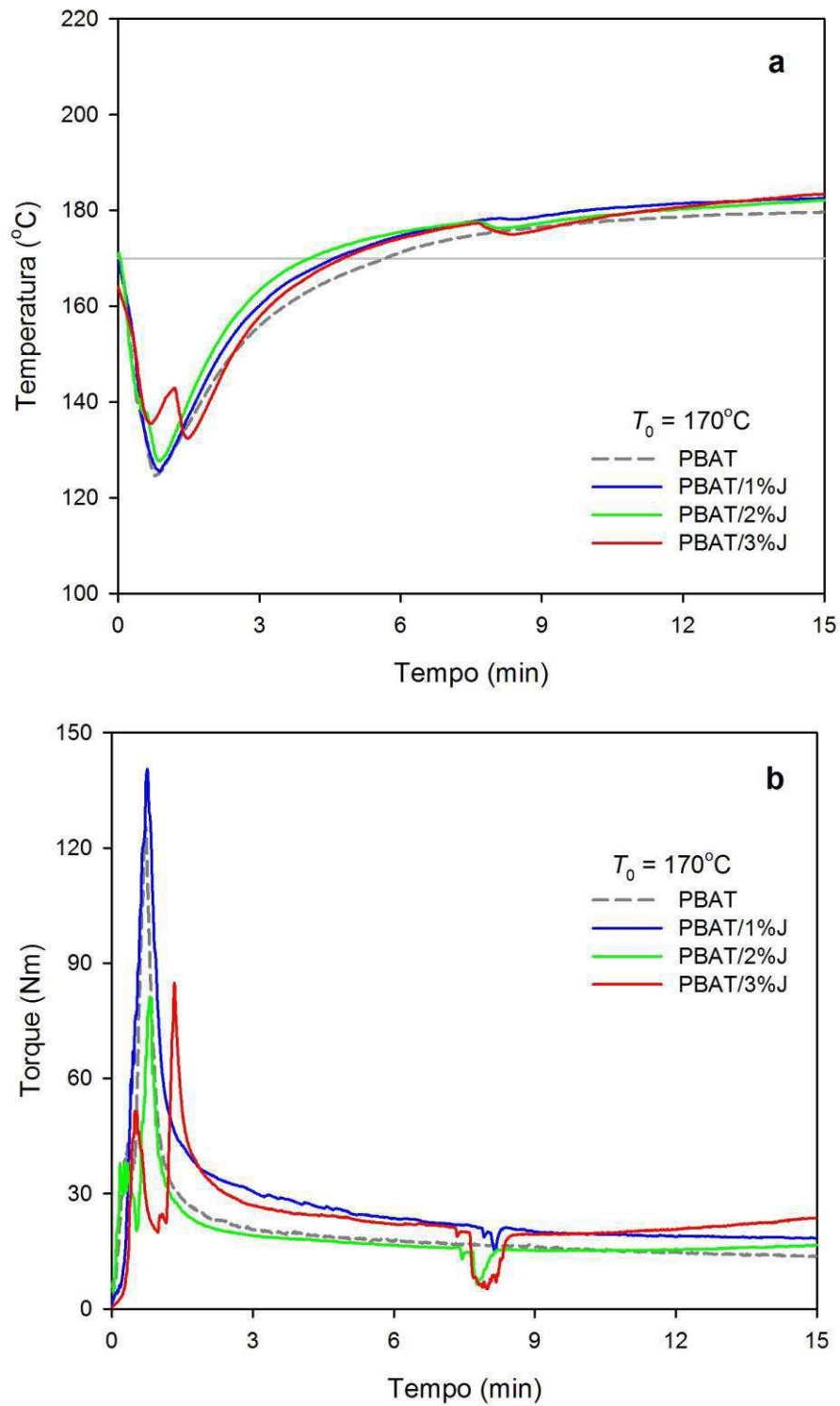


Figura 10. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de  $170^\circ\text{C}$ . A linha cinza corresponde aos resultados obtidos com PBAT puro nas mesmas condições.

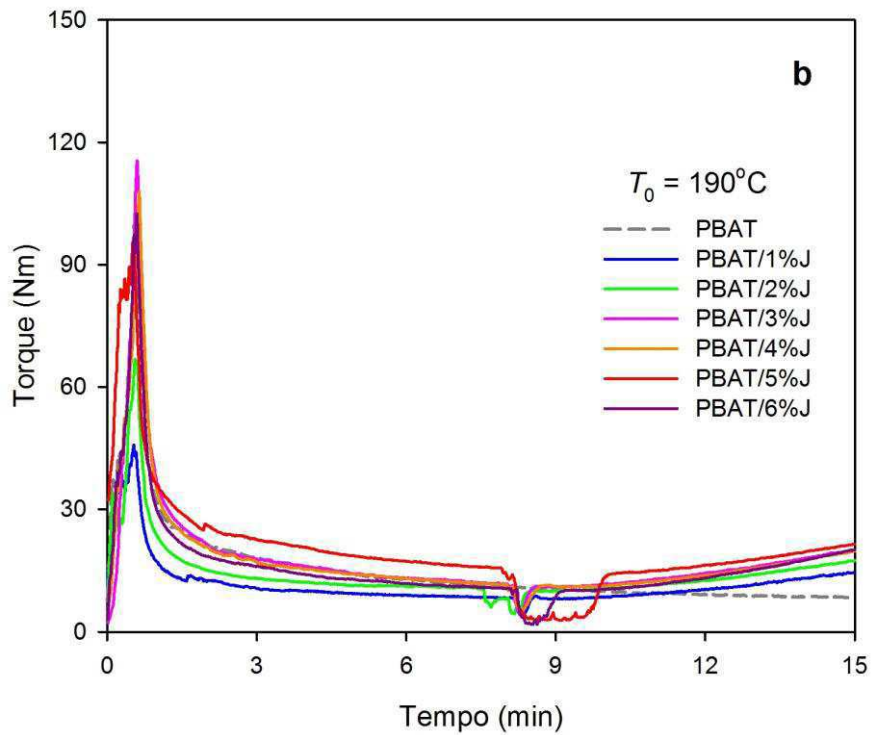
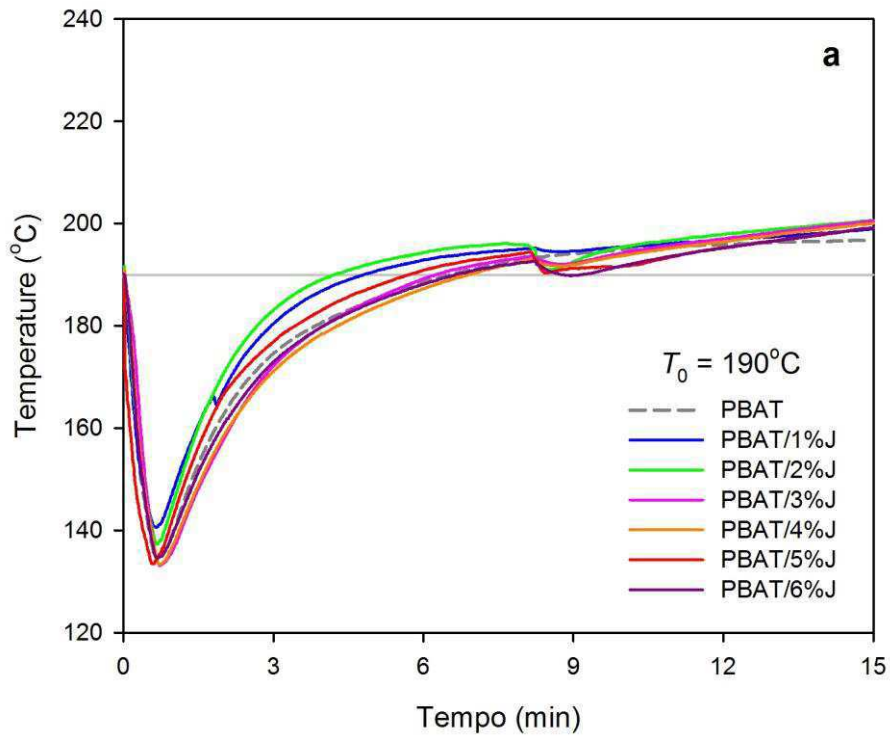


Figura 11. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de  $190^\circ\text{C}$ . A linha cinza corresponde aos resultados obtidos com PBAT puro nas mesmas condições.

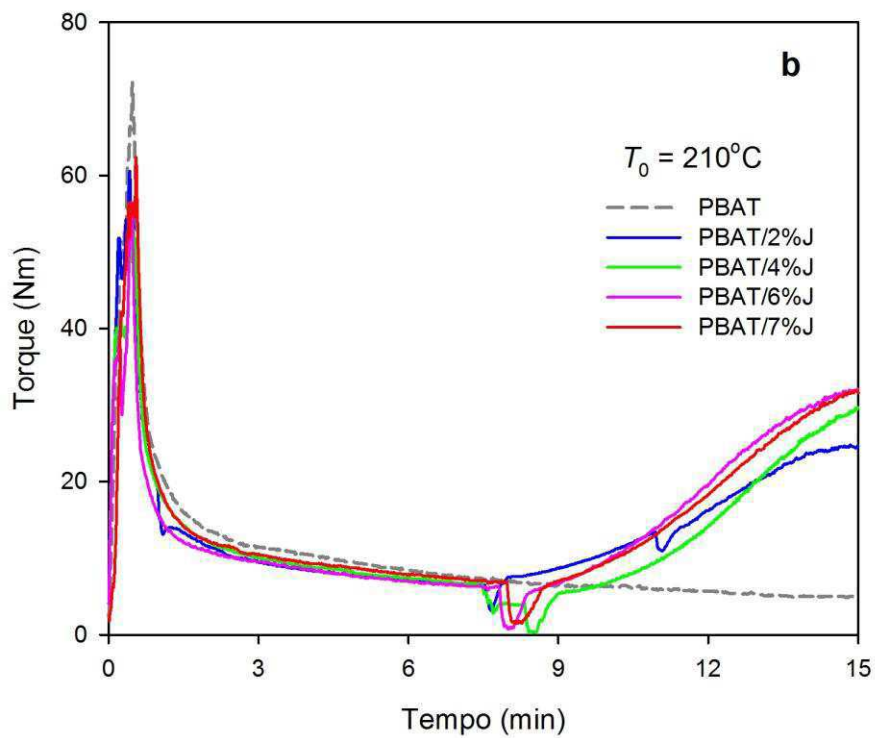
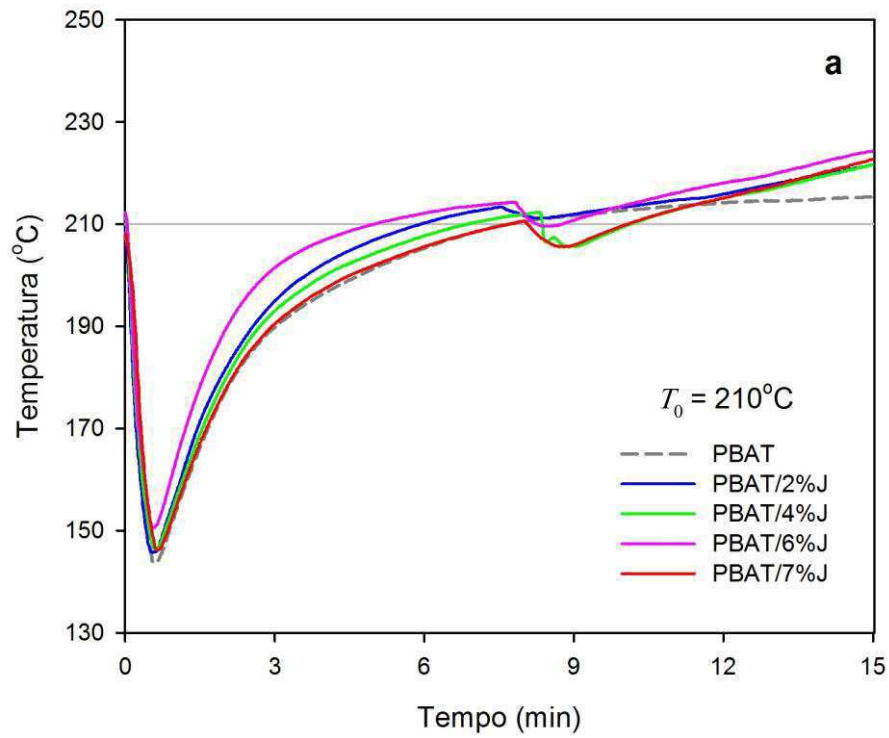


Figura 12. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de  $210^\circ\text{C}$ . A linha cinza corresponde aos resultados obtidos com PBAT puro nas mesmas condições.

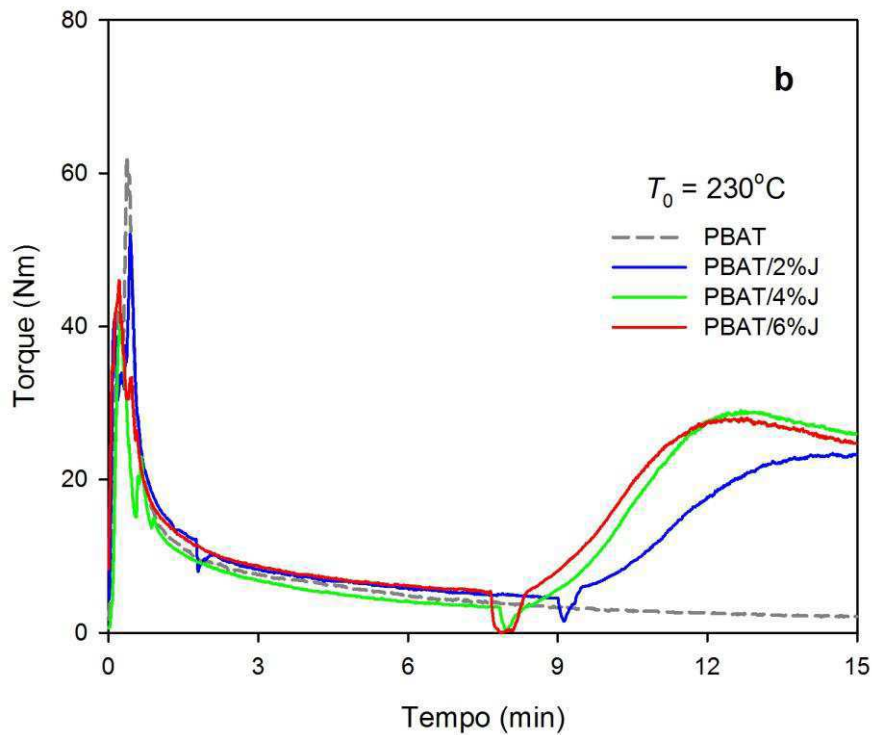
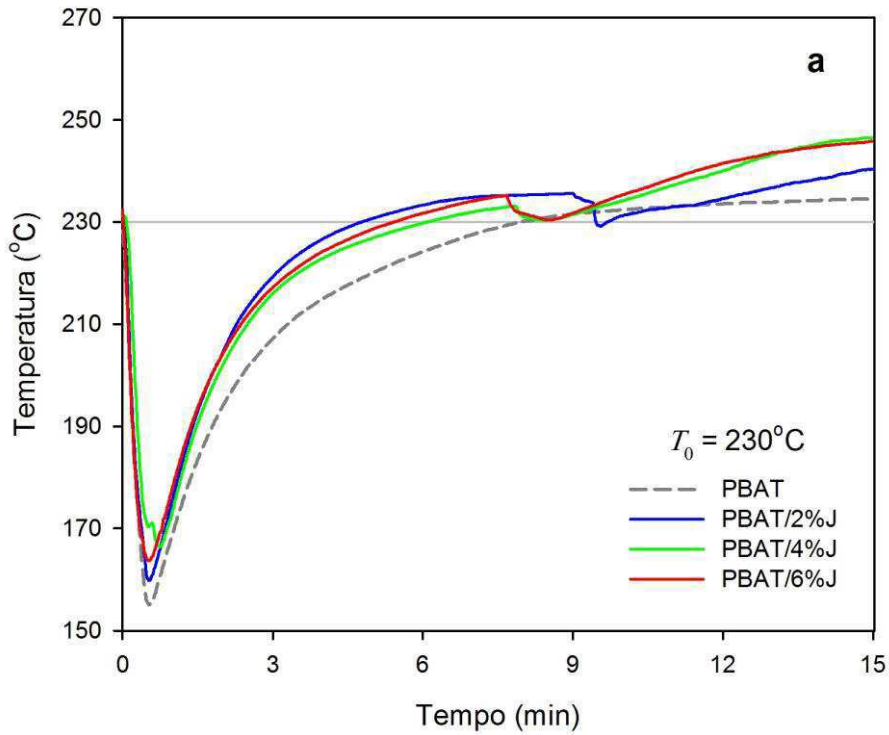


Figura 13. Temperatura (a) e de torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas, com a temperatura da parede da câmara de processamento de 230°C. A linha cinza corresponde aos resultados obtidos com PBAT puro nas mesmas condições.

Observa-se uma queda no torque e na temperatura após a adição do extensor de cadeia, que se recupera depois de 20 a 60 s, e depois aumenta, revelando um aumento da viscosidade (massa molar) resultante da reação de extensão da cadeia.

O processo de degradação/extensão de cadeia é um processo dinâmico, em que ocorre simultaneamente a quebra ou cisão das cadeias de PBAT (diminuição da massa molar) e a formação de pontes de aditivo entre as cadeias (aumento da massa molar). Se, na presença de aditivo, a primeira delas predomina ocorre uma diminuição líquida da massa molar; no caso oposto haverá um aumento líquido da massa molar ( $\alpha > 1$ ). O aumento relativo na massa molar, parâmetro  $\alpha$ , calculado com a Eq. (12) para todos os testes é representado na Figura 15 como uma função da concentração de aditivo para diversos valores de temperatura da parede da câmara de processamento.

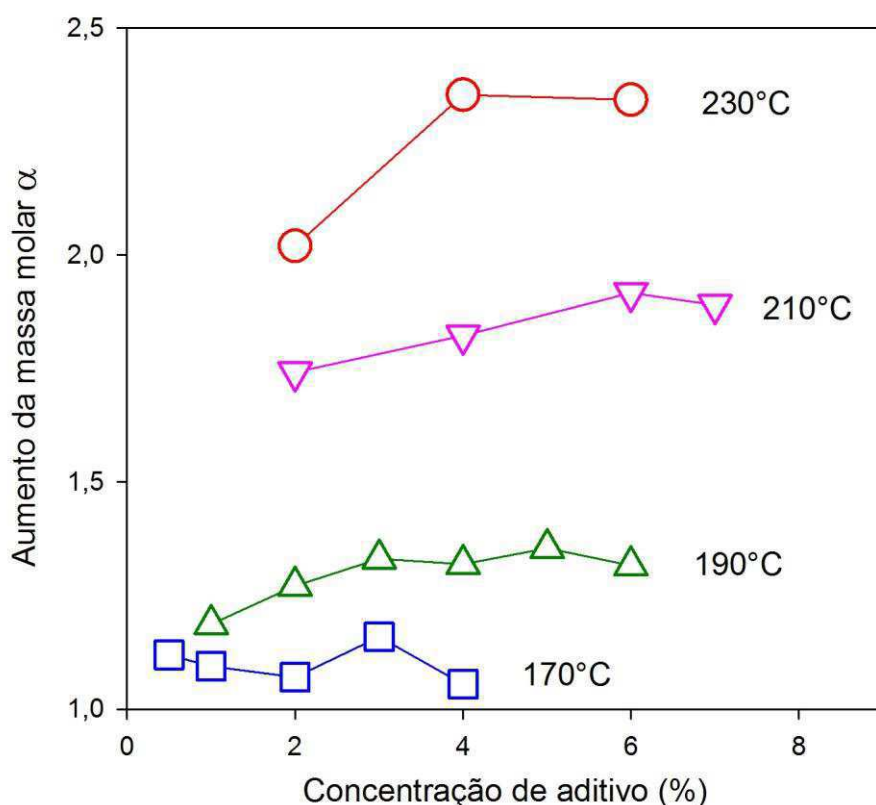


Figura 14. O aumento relativo da massa molar do PBAT em termos da concentração de aditivo, para o polímero processado em diversas temperaturas da parede da câmara.

Tabela 4. Temperatura média de processamento e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 170°C.



$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$T$ (°C)	$\alpha$ -
170,0	0,5	182,4	1,119 ± 0,003
170,0	1,0	180,4	1,094 ± 0,004
170,0	2,0	181,9	1,070 ± 0,006
170,0	3,0	183,1	1,209 ± 0,011
170,0	3,0	182,8	1,159 ± 0,006
170,0	3,5	180,2	1,055 ± 0,008

Tabela 5. Temperatura média de processamento e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 190°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$T$ (°C)	$\alpha$ -
190,0	1,0	198,5	1,187 ± 0,015
190,0	2,0	200,2	1,271 ± 0,017
190,0	3,0	200,0	1,331 ± 0,018
190,0	3,5	198,8	1,205 ± 0,020
190,0	4,0	199,5	1,319 ± 0,018
190,0	5,0	198,6	1,354 ± 0,017
190,0	6,0	198,6	1,316 ± 0,022

Tabela 6. Temperatura média de processamento e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 210°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$T$ (°C)	$\alpha$ -
210,0	2,0	220,7	1,742 ± 0,015
210,0	4,0	220,5	1,823 ± 0,033
210,0	6,0	223,3	1,917 ± 0,023
210,0	7,0	221,4	1,890 ± 0,029

Tabela 7. Temperatura média de processamento média e aumento relativo da massa molar (parâmetro alfa) no intervalo de 10 a 15 min de processamento a 230°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$T$ (°C)	$\alpha$ -
<b>230,0</b>	2,0	235,7	2,020± 0,061
<b>230,0</b>	4,0	241,7	2,353± 0,040
<b>230,0</b>	6,0	242,5	2,342± 0,028

O aumento da massa molar depende fortemente da temperatura de processamento e mostra apenas uma moderada dependência da concentração do extensor de cadeia, especialmente nas temperaturas mais elevadas. A 230 ° C, a incorporação de 2% de aditivo duplica a massa molar do PBAT (isto corresponde a uma ordem de magnitude de diminuição na taxa de fluxo de fusão).

O parâmetro  $\alpha$  é uma função linear da temperatura de processamento (temperatura média no interior da câmara misturadora), como mostrado na Figura 16.

Em todos os casos, a aditivação durante o processamento do fundido, nos níveis testados, não somente compensou a discreta degradação da resina durante o processamento no misturador interno, mas resultou no aumento líquido da massa molar. O parâmetro  $\alpha$ , razão entre a massa molar do polímero aditivado em relação à massa molar do polímero não aditivado, foi escolhido para quantificar a eficiência do aditivo no aumento da massa molar da resina.

O parâmetro  $\alpha$  depende exponencialmente da temperatura, mas é independente do teor de aditivo. Esta é uma importante característica do sistema Ecoflex/Joncryl, que permite atingir aumentos expressivos da massa molar com mínima aditivação.

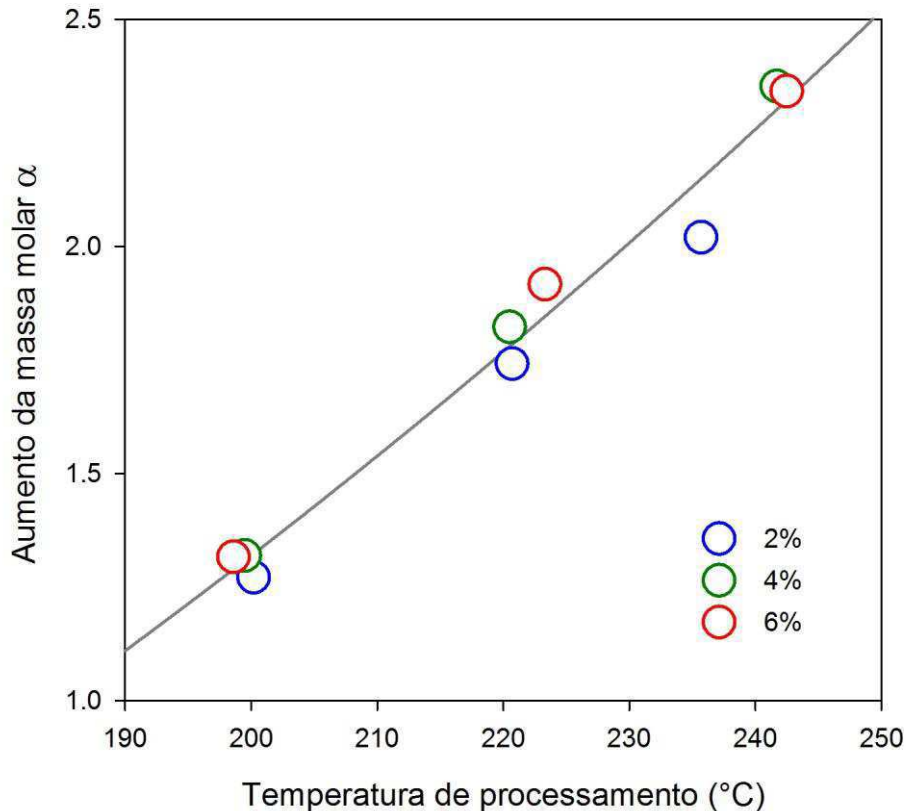


Figura 15. Aumento da massa molar relativa ao PBAT aditivado em função da temperatura de processamento, para várias concentrações de extensor de cadeia(indicada).

Ao contrário do parâmetro  $\alpha$ , a constante cinética de primeira ordem  $k$  para a evolução do torque, corrigido em temperatura, pode ser calculada de forma independente para PBAT puro e para PBAT aditivado. A Figura 17 mostra os resultados obtidos quando  $k$  foi estimado no intervalo de tempo de 10 a 15 min de processamento (o aditivo extensor de cadeia foi incorporado no tempo de processamento 8 min).

Note-se que  $k < 0$  indica uma diminuição do torque com o tempo (degradação predominante) e  $k > 0$  um aumento no torque com o tempo (extensão da cadeia predominante). Para ensaios em temperatura relativamente baixa (170 ° C) com 1% ou menos de aditivo, obteve-se  $k < 0$ , o que indica que o aditivo não pode compensar a degradação completamente. A dependência da taxa de extensão de cadeia com a temperatura da cinética é exponencial.

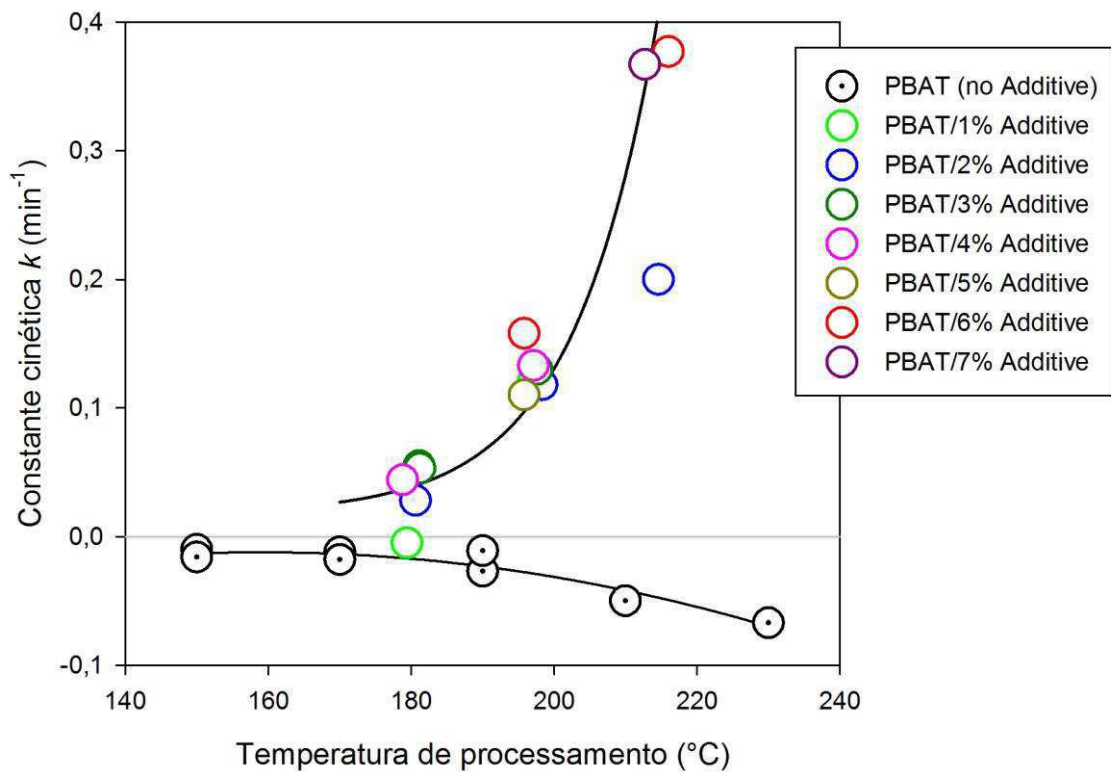


Figura 16. Constante cinética de primeira ordem para a evolução de torque em função do tempo para o PBAT puro e aditivado (concentrações do aditivo extensor de cadeia indicado) em função da temperatura de processamento.

Tabela 8. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 170°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$k$ (min <sup>-1</sup> )
<b>170,0</b>	0	187,6	10,65	-0,012
<b>170,0</b>	2,0	180,6	11,71	0,028
<b>170,0</b>	3,0	181,1	16,07	0,055
<b>170,0</b>	3,0	181,2	14,19	0,053
<b>170,0</b>	3,5	178,8	10,90	0,044

Tabela 9. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 190°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$k$ (min <sup>-1</sup> )
<b>190,0</b>	0	199,6	9,32	-0,011
<b>190,0</b>	2,0	198,3	13,25	0,118
<b>190,0</b>	3,0	197,6	14,93	0,130
<b>190,0</b>	3,5	196,2	11,38	0,152
<b>190,0</b>	4,0	197,1	14,41	0,133
<b>190,0</b>	5,0	195,8	16,28	0,110
<b>190,0</b>	6,0	195,8	13,75	0,158

Tabela 10. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 210°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$k$ (min <sup>-1</sup> )
<b>210,0</b>	0	214,3	6,82	-0,050
<b>210,0</b>	2,0	214,6	16,18	0,200
<b>210,0</b>	4,0	212,6	12,11	0,403
<b>210,0</b>	6,0	216,0	18,35	0,377
<b>210,0</b>	7,0	212,7	16,56	0,367

Tabela 11. Valores médios da temperatura, torque reduzido a 200°C e constante cinética, avaliadas no intervalo de 10 a 15 min; parede da câmara a 230°C.

$T_0$ (°C)	$w_A$ (%)	$\bar{T}$ (°C)	$\bar{Z}^*$ (Nm)	$k$ (min <sup>-1</sup> )
<b>230,0</b>	0	233,7	4,11	-0,067
<b>230,0</b>	2,0	232,9	9,54	2,099
<b>230,0</b>	4,0	237,1	15,56	2,324
<b>230,0</b>	6,0	238,5	13,12	3,070

Deve notar-se que algumas de nossas suposições podem ser questionadas. A relação assumidamente linear entre o tempo característico  $\lambda_0$  e a massa molar, a Eq. (8), torna "conservadoras" as estimativas, de aumento da massa molar  $\alpha$ . Estudos experimentais com polímeros monodispersos (PDMS, PS, PE) [23-25] sugerem um expoente maior para aquele previsto pela Eq. (8), o que corresponde a um coeficiente superior a 0,33 para a dependência do tempo característico com massa molar na Eq. (12).

Em temperaturas elevadas, a viscosidade do oligômero (aditivo) é muito baixa e é possível que ele atue como lubrificante, resultando no deslocamento em bloco do PBAT até ser disparado o mecanismo de extensão cadeia, quando então o aditivo passa a ser consumido e aumenta a viscosidade do sistema.

O fenômeno é visualizado nas curvas de torque-temperatura-tempo no misturador interno como um "tempo de indução", ilustradas nas Figuras 18 e 19.

Durante o intervalo de tempo de indução observa-se um platô de temperatura constante e uma queda do torque até valores próximos ou iguais a zero. Passado o período de indução a temperatura resume seu curso e torque aumenta rapidamente até se estabilizar num valor maior que torque previsto para o processamento do PBAT sem aditivar, o que indica um aumento da massa molar do PBAT como resultado de extensão de cadeia.

A duração do efeito plastificante-lubrificante é observada imediatamente depois da incorporação de aditivo em quantidades significativas. Em baixas temperaturas (170°C) o tempo de indução é de 1 a 1,5 min, com teores de aditivo entre 4 e 5%. Em temperaturas mais elevadas (190°C) o tempo de indução aumenta para 3,5 a 5,5 min quando o teor de aditivo é menor que 8%. Para 8% de aditivo incorporado o torque permanece em valores próximos de zero desde o momento da incorporação de aditivo (~7 min) até a conclusão do teste com 30 min de processamento. Finalmente, a 210°C se observa um tempo de indução de 1,5 min com 8% de aditivo e de 12,5 min com 8,5% de aditivo. Quando o teor de aditivo aumenta para 9% o comportamento é semelhante ao do processamento a 190°C com 8% de aditivo: temperatura constante e torque nulo até o fim do teste, o que sugere um período de indução de duração superior aos 23 min. Cabe assinalar que nos casos extremos, em que o teste termina com o torque ainda nulo, não é possível *assegurar* que a

queda do torque seja devido ao fenômeno *temporário* de plastificação-lubrificação.

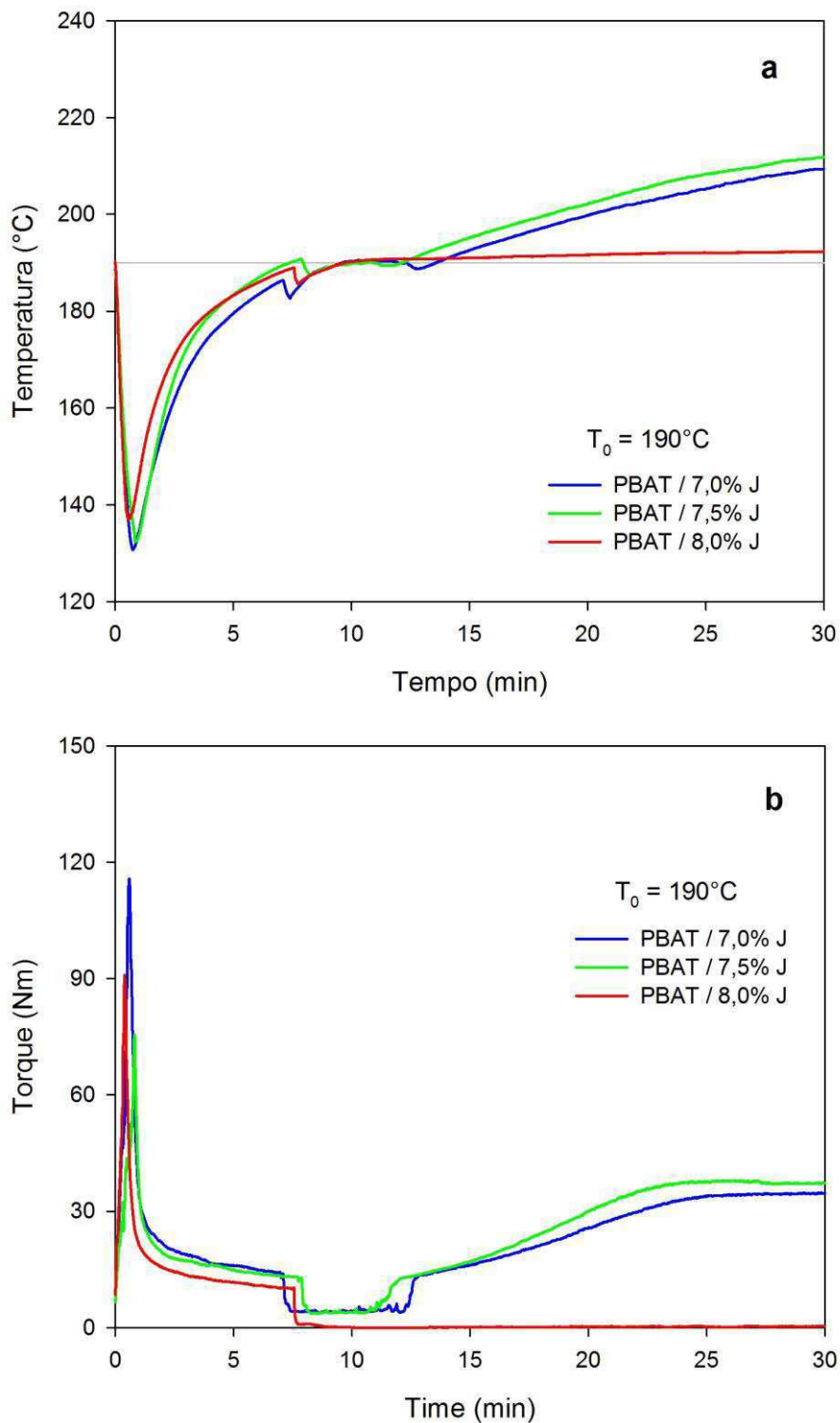


Figura 17. Temperatura (a) e torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas; temperatura da parede da câmara:  $190^\circ\text{C}$ ; processamento por 30 min

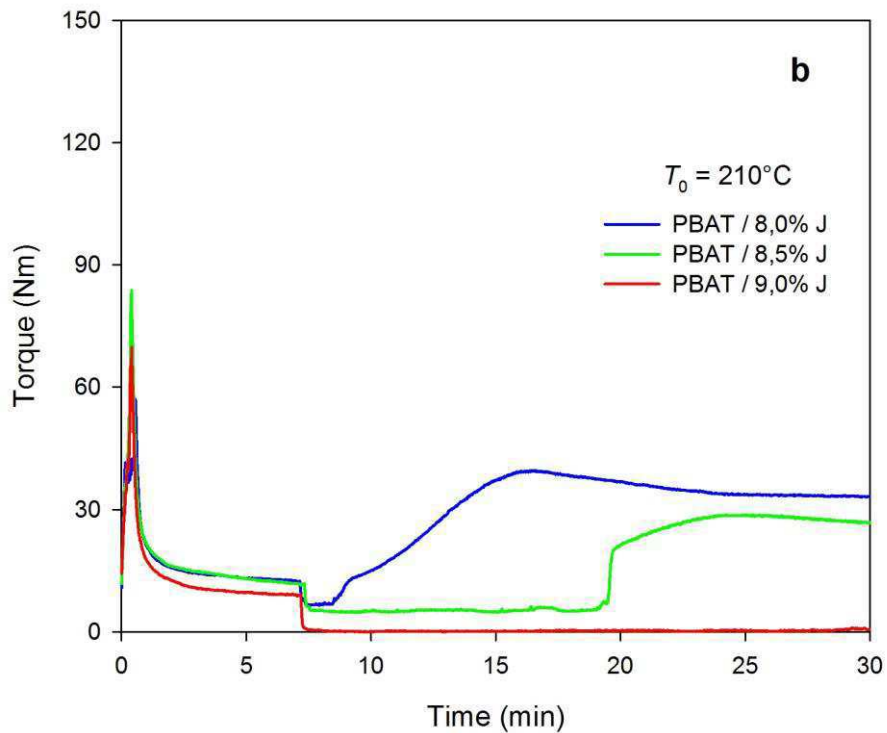
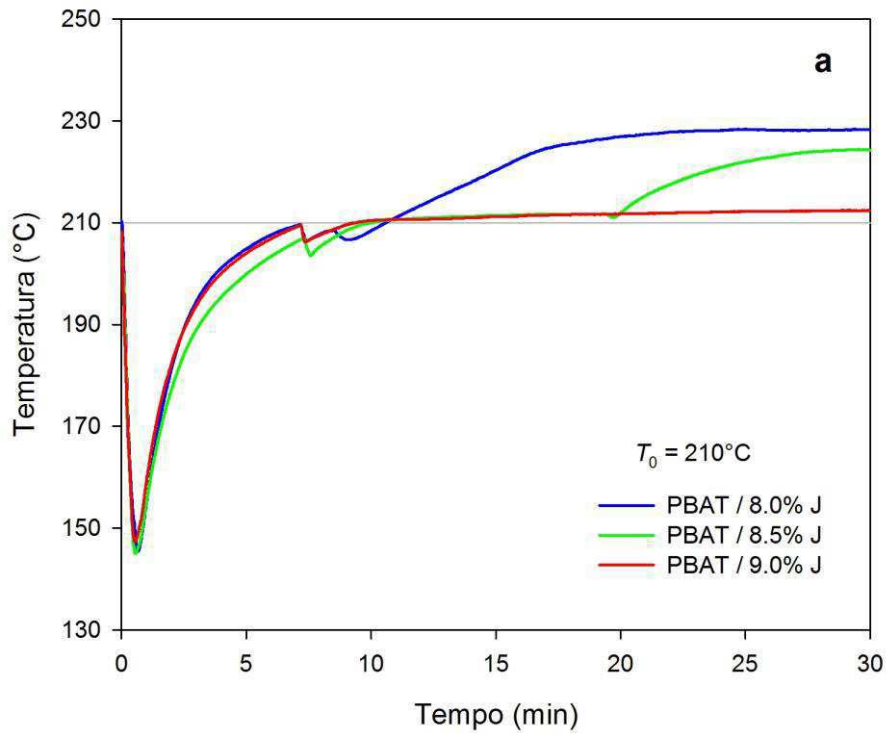


Figura 18. Temperatura (a) e torque (b) para o processamento de PBAT com o aditivo extensor de cadeia (Joncryl) incorporado nas concentrações indicadas; temperatura da parede da câmara: 210°C; processamento por 30 min



Os resultados obtidos nesta nova série de testes com elevados teores de aditivo confirmam os resultados anteriores, com pequenas diferenças:

(a) O teor crítico de aditivo para a queda total “prolongada” do torque nesta série de testes é maior que o teor crítico avaliado na série anterior, especialmente nos testes à baixa temperatura (170°C). Na série presente o fenômeno não foi observado para teores até 5% de aditivo; na série anterior um teor crítico entre 3,5% e 3,8% de aditivo foi confirmado em múltiplos testes.

Para temperaturas mais elevadas observou-se um deslocamento do teor crítico para valores mais elevados: de ~ 6,5% para 7,5-8,0% a 190°C e de ~7,5% para ~8,5-9,0% a 210°C.

É difícil explicar o motivo desta discrepância a partir dos dados disponíveis. Talvez possa ser atribuída ao “envelhecimento” (degradação) do PBAT e/ou do aditivo Joncryl no intervalo entre as duas séries (mais de seis meses).

(b) A queda do torque a elevados valores do teor de aditivo é atribuída a um fenômeno *temporário* de plastificação-lubrificação, observável nos testes com 30 min de processamento. Porém, não é possível confirmar a temporalidade do fenômeno em todos os casos. Anteriormente, a queda observada em condições supercríticas nos testes com 15 min de processamento, aparentava ser *permanente*. Sugerindo mudanças permanentes na resina. Acreditamos que interpretação dos resultados a partir de testes mais longos seja mais satisfatória, ainda que, em alguns casos, aguarde confirmação.

## 5. CONCLUSÕES

Concluimos que a aditivação durante o processamento do fundido nos níveis testados, não somente compensou a discreta degradação da resina durante o processamento no misturador interno, mas resultou no aumento líquido da massa molar.

Há uma forte dependência do aditivo com a temperatura, e uma fraca dependência com sua concentração, permitindo a utilização de quantidades mínimas de aditivos caros para de forma eficaz.

Em alguns testes de PBAT com alta concentração de extensor de cadeia foram observados "tempos de indução" mais longos entre a incorporação do aditivo e recuperação do torque. Este comportamento é devido a deficiência da mistura. O aditivo particular utilizado neste trabalho é um oligômero de baixa viscosidade, de solubilidade limitada no produto fundido PBAT. Quando adicionado em quantidade suficiente, pode atuar como um lubrificante, e dificultar o processo de dispersão. A reação química de extensão da cadeia não é disparada no sistema segregado, resultando na falha catastrófica observada nos testes. Esse fenômeno deve ser levado em consideração em sistemas automatizados de testes reais.

## 6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Algumas sugestões para continuar a pesquisa do presente trabalho:

- Caracterizar o PBAT com cadeia estendida, quando houver aumentos expressivos de massa molar, em particular determinar suas propriedades mecânicas;
- Estudar a estrutura química dos produtos com cadeia estendida, em particular a existência das ramificações ou reticulações;
- Testar outras condições de processamento, em particular em velocidades de rotores maiores e verificar se isso afeta os tempos de indução;
- Testar o processo em uma extrusora dupla rosca, onde o grau de mistura é significativamente maior, e o tempo de residência é menor.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Itry R., K. Lamnawar, A. Maazouz, Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polym. Degrad. Stabil.* 97, 1898-1914 (2012).

Al-Itry R., K. Lamnawar, A. Maazouz, Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties, *European Polymer Journal*, 58 (2014) 90-102.

Alves T. S., J. E. Silva, L. H. Carvalho, E.L. Canedo, Engineering modeling of laboratory internal mixer, 72th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2014), Las Vegas, 2014.

Avérous L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44 (2004) 231-274.

Azevedo J.B., Development and characterization of compounds PBAT-starch/rice husk, PhD Thesis, Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Campina Grande, Campina Grande, Brazil, 2013.

BASF - Ficha técnica do produto impressa, (2012).

Basf AG., Ecoflex : biodegradable plastic. Basf Plastics- aplicações, Range, Properties, Preprocessing, (2003).24 p.

BASF, Product Information: Ecoflex® F BX7011, (2004).

Bird R. B., R. C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics*, 2nd. Edition. Wiley, New York, 1987.

Bird R. B., W. E. Stewart, E. N. Lighthfoot, *Transport Phenomena*, 2nd. Edition. Wiley, New York, 2002.

Bird R.B., R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1: Fluid Mechanics*, Wiley-Interscience, New York, 1987.

Bittmann B., R. Bouza, L. Barral, M. V. González-Rodríguez, M.-J. Abad, Nanoclay-reinforced poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites for packaging applications. *Polym. Compos.* 33, 2022-2028 (2012).

Brandelero R. P. H., M. V. Grossmann, F. Yamashita, Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) adicionados de Tween 80 e óleo de soja. *Polimeros* 23, 270-275 (2013).

Brunel, D. G., Influência da incorporação de aditivos nas propriedades de poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) – PHBV. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos SP, (2008).

Casarin S. A., J. A. M. Agnelli, S. M. Malmonge, F. Rosário, Blendas PHB/copoli ésteres biodegradáveis – Biodegradação em solo. *Polímeros* 23, 115-122 (2013).

Chandra R., R. Rustgi, “Biodegradable polymers”, *Polymer Science*, **23**, 1273 (1998).

Coelho N. S., Y. M. B. Almeida, G. M. Vinhas, A biodegradabilidade da blenda de poli( $\beta$ -hidroxibutirato-co-valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos. *Polimeros* 18, 270-276 (2008)

DE PAOLI, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros. João Carlos de Andrade (ed) 2. versão online revisada 2008, p. 100-106.

Dealey J. M., R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers*. Hanser, Munich & Cincinnati, 2006.

Dealy J.M., R.G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers*, Hanser, Montreal, Quebec, 2006.

Doi M. , Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model. *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* 21 667-684 (1983).

Duarte I. S., D. S. Andrade, L. H. Carvalho, S. M. L. Silva, E. L. Canedo, Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate). 71st Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2013), Cincinnati OH (USA), 21-25 April, 2013.

Duarte S., D. S. Andrade, L. H. Carvalho, S. M. L. Silva, E.L. Canedo, Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate), 71st Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2013), Cincinnati, 2013.

Evstatiev M., S. Simenova, K. Friedrich, X.-Q. Pei, P. Formanek, MFC-structured biodegradable poly(L-lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends with improved mechanical and barrier properties. *J. Mater. Sci.* 48, 6312-6330 (2013).

Freitas, A.L.P., P.S. Calvão, A. M. C Souza. Compostos de PLA/PBAT contendo argila montmorilonita e/ou extensores de cadeia: propriedades térmicas. *Anais: 12ºCBPol, Brasil*, (2013).

Gan Z. H., K. Kuwabara, M. Yamamoto, H. Abe, Y. Doi. Solid-state structures and thermal properties of aliphatic– aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters. *Polym Degrad Stab*, 2004, 83(2): 289-300.

Georgiopoulos P., E. Kontou, M. Niaounakis, Thermomechanical properties and rheological behavior of biodegradable composites. *Polym. Compos.* 35, 1140-1149 (2014).

Grassie N., E. Murray, P. Holmes, The thermal degradation of poly (-(d)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 1—Identification and quantitative analysis of products, *Polymer Degradation and Stability*, 6 (1984) 47-61.

Grassie N., E. Murray, P. Holmes, The thermal degradation of poly (-(D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): part 2—changes in molecular weight, *Polymer Degradation and Stability*, 6 (1984) 95-103.

Gu S.-Y., Zhang K., Ren J., Zhan H., Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydrate Polymers* 74, 79-85 (2008).

Haralabakopoulos, A.; Tsiourvas D.; Paleos C. M. Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, p. 2121–2127, 1999.

Incarnato L., P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acierno. Estructure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, v.41 p.6825–6831, 2000

Javadi, A., Kramschuster, A.J., Pilla, S., Lee, J., Gong, S., Turng, L.S. Processing and characterization of microcellular PHBV/PBAT blends, *Polymer Engineering and Science*, 50 (2010) 1440-1448.

Kanzawa T., Tokumitsu, K., Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid)/polycarbonate/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing. *J. Appl. Polym. Sci.* 121, 2908-2918 (2011).

Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Measuring gel content of aromatic polyesters using FTIR spectrophotometry and DSC. *Polym. Test.* 27, 55-60 (2008).

Kopinke F.-D., M. Remmler, K. Mackenzie, Thermal decomposition of biodegradable polyesters - 1: Poly(  $\beta$ -hydroxybutyric acid). *Polym. Degrad. Stabil.* 52, 25-38 (1996).

Kumagai Y., Y. Doi, Enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate)-based blends: poly(3-hydroxybutyrate)/poly(ethylene oxide) blend. *Polym. Degrad. Stabil.* 35, 87-93 (1992).

Kumar M., S. Mohanty, S.K. Nayak, M. R. Parvaiz. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, 101 8406–8415(2010).

Kunioka M., Y. Doi, Thermal degradation of microbial copolyesters: poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxy-butyrate), *Macromolecules*, 23 (1990) 1933-1936.

Kuwabara K., Gan Z. H., Nakamura T., Abe H., Doi Y. Crystalline/amorphous phase structure and molecular mobility of biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and related polyesters. *Biomacromolecules*, 2002, 3(2): 390-396

Li, B.H. , M.C. Yang, Improvement of thermal and mechanical properties of poly (L-lactic acid) with 4, 4-methylene diphenyl diisocyanate, *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (2006) 439-443.

Madera-Santana T., M. Misra, L. Drzal, D. Robledo, Y. Freile-Pelegrin, Preparation and characterization of biodegradable agar/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites, *Polymer Engineering and Science*, 49 (2009) 1117-1126.

Martelli S. M., M. Pietrini, E. G. Fernandes, E. Chiellini, Poly[(R)-3-hydroxy butyrate] melt processing: strategy for prevention of degradation reactions. *J. Polym. Environ.* 21, 39-45 (2013).

Martelli S.M., Pietrini M., Fernandes E.G., Chiellini E., Poly [(R)-3-hydroxy butyrate] melt processing: Strategy for prevention of degradation reactions, *Journal of Polymers and the Environment*, 21 (2013) 39-45.

Mohanty S., S. K. Nayak, Aromatic-aliphatic poly(butylene adipate-co-terephthalate) bionanocomposite: Influence of organic modification on structure and properties. *Polym. Compos.* 31, 1194-1204 (2010).

Pachekoski W. M., C. Dalmolin, J. A. M. Agnelli, The influence of the industrial processing on the degradation of poly(hydroxybutyrate) – PHB. *Mater. Res.* 16, 327-332 (2013).

Pacia, Plastics and Chemicals Industries Association. Biodegradable plastics – developments and environmental impacts. Environment Austrália. Austrália, 2002. 66 p.

Pellicano M., W. Pachekoski, J. A. M. Agnelli, Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex<sup>®</sup>. Polímeros 19, 212-217 (2009).

Pilla S., S. G. Kim, G. K. Auer, S. Gong, C. B. Park. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. Materials Science and Engineering, 30 255–262(2010).

Rabello M., Aditivação de polímeros. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2000. 242p.

Roa J. P. B., V. Mano, P. B. Faustino, E. B. Felix, M. E. S. Ribeiro e Silva, J. D. Souza Filho, Síntese e caracterização do copolímero poli(3-hidroxiobutirato-co-ε-caprolactona) a partir de poli(3-hidroxiobutirato) e poli(ε-caprolactona). Polímeros 20, 221-226 (2010).

Romão W., M.A.S. Spinacé, M.A DE Paoli. PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

Rosa D. S., Q. S. H. Chui, R. P. Filho, J. A. M. Agnelli, Avaliação da biodegradação de poli-(hidroxiobutirato), poli-(hidroxiobutirato-co-valerato) e poli-(caprolactona) em solo compostado. Polimeros 12, 311-317 (2002).

Ruthardt, A. (Haake-Büchler), Comunicação pessoal, (2012).

Scheirs J., J. Additives for the modification of poly (ethylene terephthalate) to produce engineering-grade polymers. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, 2003.

Schreiber H., E. Bagley, D. West, Viscosity/molecular weight relation in bulk polymers. Polymer 4, 355-364 (1963).

Shahlari M., S. Lee, Mechanical and morphological properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly (lactic acid) blended with organically modified silicate layers, Polymer Engineering and Science, 52 (2012) 1420-1428.

Shi X.Q., H. Ito, T. Kikutani. Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers. Polymer 46 11442–11450(2005).



Signori F., M.-B. Coltelli, S. Bronco, Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability* 94, 74-82 (2009).

Sokolowski, A., Basf Corporation, USA - Enhancing Properties of Recycled PET with Multi-Functional Polymeric Epoxy Additives. In: SAPET (South America PET Packaging Markets & Technologies) p. 10-11(2010).

Stratton R. A., The dependence of non-Newtonian viscosity on molecular weight for monodisperse polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 517-530 (1966).

Stratton R.A., The dependence of non-Newtonian viscosity on molecular weight for monodisperse polystyrene, *Journal of Colloid and Interface Science*, 22 (1966) 517-530.

Tachibana Y., T. Maeda, O. Ito, Y. Maeda, M. Kunioka, Utilization of a biodegradable mulch sheet produced from poly(lactic acid)/Ecoflex<sup>®</sup>/modified starch in mandarin orange groves. *Int. J. Mol. Sci.* 10, 3599-3615 (2009).

Tadmor Z., C. G. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, 2nd. Edition. Wiley-Interscience, New York, 2006.

Talamoni J. R., Síntese, caracterização e biodegradação de um poliéster uretano, Tese de Mestrado, Unicamp, 2003.

Tan F. T., D. G. Cooper. Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms. *Polymer degradation and stability*. Vol 93, p. 1479-1485, (2008).

Villalobos M., A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, G. Deeter, Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics, *Energy*, 31 (2006) 3227-3234.

Vogelsanger N., M.C. Formolo, A. P. T. Pezzin, A. L. S. Schneider, S. A. Furlan, H. P. Bernardo, S. H. Pezzin, A. T. N. Pires, E. A. R. Duek, Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ε-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. *Mater. Res.* 6, 359-365 (2003).

Wang X., J. Shi, Y. Chen, Y. Shi, Z. Fu, Nonisothermal crystallization behavior of biodegradable poly(butylene terephthalate-co-butylene adipate-co-ethylene terephthalate-co-ethylene adipate) copolyester. *Polym. Eng. Sci.* 51, 2535-2541 (2011).

Witt U., T. Einig. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*. Vol 44, p. 289-299, 2001.

Yamamoto M., U. Witt, G. Skupin, D. Beimborn, R. J. Müller, Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: Ecoflex<sup>®</sup>, in: Y. D. A. Steinbüchel (editor) *Biopolymers - Polyesters III – Applications and Commercial Products*. Wiley-VCH, New York, 2002.

Yuan H., Z. Liu, J. Ren, Preparation, characterization, and foaming behavior of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blend. *Polym. Eng. Sci.* 49, 1004-1012 (2009).

Zehetmeyer G., J.M Scheibel., R.V.B. Oliveira. Nanocompósitos biodegradáveis de PBAT / nanopartículas de prata: caracterização das propriedades mecânicas. **Anais**: 12<sup>o</sup>CBPol, Brasil, (2013).