



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



ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA EM PROCESSAMENTO DE PHB  
ADITIVADO

André Luís Simões Andrade

Campina Grande  
Fevereiro/2014

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

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA EM PROCESSAMENTO DE PHB  
ADITIVADO**

André Luís Simões Andrade



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

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo

Campina Grande

Fevereiro /2014



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

A553e      Andrade, André Luís Simões.  
              Estudo da estabilidade térmica em processamento de PHB aditivado /  
              André Luis Simões Andrade. – Campina Grande, 2014.  
              68 f. Color.

              Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –  
              Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

              "Orientação: Profª. Drª. Laura Hecker de Carvalho, Prof. Dr. Eduardo  
              Luís Canedo".  
              Referências.

              1. PHB.    2. Degradação Térmica.    3. Aditivos. I. Carvalho, Laura  
              Hecker de. II. Canedo, Eduardo Luís. III. Título.

CDU 678.7(043)

*Dedico esse trabalho á minha amada esposa, Daniela e meus maravilhosos filhos Júlia e Lucas, que são os meus motivadores a sempre buscar ser um homem melhor.*

## VITAE DO CANDIDATO

- Especialista em Segurança do Trabalho pelas Faculdades Anglo Americano (2013)
- Técnico Profissional em Meteorologia pela UNIVAP (2013)
- Especialista em Gestão Ambiental na Indústria pela UEPB/SENAI (2012)
- Licenciado em Matemática pela UFPB (2011)
- Engenheira de Materiais pela UFCG (2009).
- Profissional Meteorologista da INFRAERO - Empresa Brasileira de Infraestrutura Aeroportuária, com a qual mantém vínculo empregatício desde 1996.

**ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA EM PROCESSAMENTO DO PHB  
ADITIVADO.**

**André Luis Simões Andrade**

Dissertação Aprovada em 27/02/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



---

Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho  
(Orientadora)  
UAEMa/UFCG



---

Dr. Eduardo Luis Canedo  
(Co-orientador)  
UFCG



---

Dr<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva  
(Examinadora Interna)  
UAEMa/UFCG



---

Dr<sup>a</sup>. Wilma Sales Cavalcanti  
(Examinadora Externa)  
UFCG

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, por seu infinito amor.*

*À minha família por todos os momentos maravilhosos que me proporcionaram, e que foram meus norteadores, fontes de conforto, amor incondicional e paz.*

*Aos Professores Laura Hecker de Carvalho, Eduardo Luís Canedo agradeço pela orientação, **paciência**, atenção, amizade e confiança em mim depositada.*

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

*A Márcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção que sempre me dispensou.*

*A Maria do Bom Conselho pelo tempo disponibilizado na realização das análises de DSC e pela contribuição no desenvolvimento da parte experimental.*

*A Sérgio, por todas as ajudas com os equipamentos do laboratório.*

*A PHB Industrial, Brüggemann Chemical e a Basf pela doação do polímero e dos aditivos, respectivamente.*

*A Universidade Federal de Campina Grande e ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Materiais pela oportunidade de capacitação.*

*E a Infraero e a todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.*

## ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA EM PROCESSAMENTO DE PHB ADITIVADO

### RESUMO

Neste estudo, a estabilidade térmica em processamento do polímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) PHBV (Biocycle 1000) em presença do aditivo estabilizante térmico para poliésteres BRUGGOLEN® H10 foi avaliado, bem como o efeito de um oligômero multifuncional estirênico-acrílico-epóxi (Joncryn - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para polímeros de condensação, visando compensar a redução da massa molar destes polímeros durante o processamento foram avaliados. O PHB aditivado e não aditivado foram processados em misturador interno Haake, com rotores tipo Roller. A influência da temperatura e do teor de aditivo na massa molar do PHB foi determinada com base nas medidas de torque. As misturas (PHB e aditivo) também foram caracterizadas pela Taxa de Escoamento do Fundido relativo (MFR) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi comprovada a instabilidade térmica do polímero (PHB) nas temperaturas de processamento. A aditivação do PHB com o BRUGGOLEN resultou na diminuição da sua massa molar. Por outro lado, a adição do Joncryn promoveu um leve aumento na massa molar deste polímero durante o processamento, sendo os maiores valores obtidos quando o mesmo foi processado a 160 °C.



## STUDY OF THERMAL STABILITY IN PROCESSING OF ADDITIVED PHB

### ABSTRACT

In this study the thermal stability in processing of the poly (3-hydroxybutyrate- co-3- hydroxyvalerate ) PHBV ( Biocycle 1000) in the presence of the thermal stabilizing for polyesters additive BRUGGOLEN ® H10 and the effect of a styrenic - acrylic multifunctional epoxy oligomer ( Joncryl - POLYAD PR 002) marketed as chain extender for condensation polymers, intended to compensate the reduction of these polymers molar mass during processing were evaluated. The additived PHB and without additive were processed in a Haake internal mixer with roller type rotors. The influence of the temperature of the process and amount of additive in the molar mass of PHB was determined based on the measurements of torque. Mixtures (PHB and additive) were also characterized by fluid index rate (MFR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The thermal instability of the polymer (PHB) in processing temperatures was demonstrated. The BRUGGOLEN addition on PHB resulted in the decrease of its molar mass. On the other hand, the addition of Joncryl promoted a slight increase in the molar mass of the polymer during processing, with the highest values obtained when the same was processed at 160 °C.

## PUBLICAÇÕES

CIPRIANO, P. B.; SIMÕES ANDRADE, A. L.; HECKER DE CARVALHO, L. H., CANEDO E. L. Thermal Stability of Poly(3-Hydroxybutyrate)/Vegetable Fiber Composites. **30<sup>st</sup> International Conference of the Polymer Processing Society** (PPS 2014). In: Proceeding of PPS 2014, pp. Cleveland, Ohio (USA) de 08 a 12 de Junho de 2014.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.2 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.2 Polímeros Biodegradáveis .....	4
3.3 Poli ( $\beta$ -hidroxi butirato) - (PHB).....	8
3.4 Aditivos .....	15
3.4.1 Aditivos Estabilizantes e Modificadores.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.2 Materiais .....	22
4.2.1 Polímero .....	22
4.2.2 Aditivos.....	22
4.3 Métodos .....	24
4.4 Caracterização.....	25
4.4.1 Análise do Processamento.....	25
4.4.2 Taxa de Escoamento do Fundido (MFR).....	25
4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.2 Reometria de Torque .....	35
5.3 Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) .....	41
5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
6. CONCLUSÃO .....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	60

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Propriedades do PHB Biocycle 1000. ....	22
Tabela 5.1 - Composição e codificação das amostras preparadas. ....	34
Tabela 5.2 – Imagens ilustrativas das cores das amostras após processamento em suas respectivas temperaturas e trituradas em moinho de facas. ....	35
Tabela 5.3 - Resultados Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) e pseudoplasticidade. ....	44
Tabela 5.4 - Resultados da Taxa de Escoamento do Fundido (MFR)e pseudoplasticidade. ....	44
Tabela 5.5 - Comparação dos valores de MFR. ....	45
Tabela 5.6 - Parâmetros de cristalização obtidos por DSC para o PHB sem e com aditivos (Processados a 160, 170 e 180°C), no resfriamento. ....	56
Tabela 5.7 - Parâmetros de fusão obtidos por DSC para o PHB sem e com aditivos (Processados a 160, 170 e 180°C), no segundo aquecimento. ....	57

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis.....	5
Figura 3.2 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis quanto a sua origem.....	6
Figura 3.3 - Classificação geral de alguns poliésteres quanto a biodegradabilidade.....	8
Figura 3.4 - Ciclo de vida do PHB.....	9
Figura 3.5 - Micrografia eletrônica de Transmissão de corte fino de células bacterianas ( <i>R.eutropha</i> ) contendo PHB.....	9
Figura 3.6 - Cadeia linear do polímero do ácido 3-hidroxidobutírico (PHB).....	11
Figura 3.7 - Estrutura química em 3D dos polímeros biodegradáveis poli(hidroxibutirano) (PHB) e poli(hidroxivarelato) (PHV).....	11
Figura 3.8 - Esquema do mecanismo de cisão aleatório sofrido pelo PHB.....	13
Figura 3.9 – Esquema do mecanismo de reação de extensão de cadeia.....	18
Figura 4.1 - Estrutura Molecular do Bruggolen H10.....	23
Figura 4.2 - Estrutura química geral do extensor oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi. Onde R1-R5 são H, CH <sub>3</sub> , um cadeia alifática, ou combinações deles; R6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20. Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z diferentes grades de Joncryl são possíveis.....	24
Figura 4.3 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.....	25
Figura 4.4 - Plastômetro modelo MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda....	26
Figura 4.5 – Equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	27
Figura 5.1 - Torque versus Tempo - PHB 160°C (sem e com aditivação).....	36
Figura 5.2 - Temperatura versus Tempo - PHB 160°C (sem e com aditivação) ...	37
Figura 5.3 - Torque e Temperatura versus Tempo para o PHB Puro processado na temperatura de 160°C.....	38
Figura 5.4 - Torque e Temperatura versus Tempo do PHB aditivado com Joncryl e processado na temperatura de 160°C.....	38
Figura 5.5 - Torque e Temperatura versus Tempo - PHB 160°C (sem e com aditivação).....	39
Figura 5.6 - Torque e Temperatura versus Tempo - PHB 170°C (sem e com aditivação).....	40
Figura 5.7 - Torque e Temperatura versus Tempo - PHB 180°C (sem e com aditivação).....	40

Figura 5.8 - Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) do PHB sem e com os aditivos nas três temperaturas de processamento empregadas.....	43
Figura 5.9 - DSC - PHB Puro Processado a 160°C, sob sob taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, fluxo de N <sub>2</sub> de 50 ml/min.....	45
Figura 5.10 - DSC - PHB Puro Processado a 170°C, sob sob taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, fluxo de N <sub>2</sub> de 50 ml/min.....	46
Figura 5.11 - DSC - PHB Puro Processado a 180°C, sob taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, fluxo de N <sub>2</sub> de 50 ml/min.....	47
Figura 5.12 – PHB Puro - Segunda fusão.....	49
Figura 5.13 – PHB + Joncryl - Segunda fusão.....	50
Figura 5.14 – PHB + Bruggolen - Segunda fusão.....	51
Figura 5.15 - Fluxo de calor por unidade de massa versus temperatura para a cristalização a partir do fundido de três amostras de PHB processadas a 160°C, mostrando a reprodutibilidade dos resultados de DSC.....	52
Figura 5.16 - Fluxo de calor por unidade de massa versus temperatura para a cristalização a partir do fundido de amostras de PHB puro, PHB/0,3% Bruggolen e PHB/1% Joncryl processadas a 160°C (a), 170 °C(b) e 180 °C (c). .....	54

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\eta$  - Índice de Pseudoplasticidade

$\bar{X}$  - média das pesagens das amostras válidas

$\dot{\gamma}$  - Taxa de cisalhamento

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

$b, k$  - constantes que dependem das condições de processamento

$B_x$  - Amostra de PHB aditivado com Bruggolen H10

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

$J_x$  - Amostra de PHB aditivado com Joncryl (Polyad PR 002)

$m$  - massa de batelada

$m$  - Massa de material na câmara de processamento

$M$  - Massa molar

MFR - Taxa de Escoamento do Fundido

$M_n$  - Massa molar numérica média

$m_s$  é a massa de amostra

$M_w$  - Massa molar ponderal média

$N$  - Velocidade de rotação

PCL - policaprolactonas

PHA - Polihidroxiálcanoatos

PHB - Poli ( $\beta$ -hidroxi butirato)

PHBV - poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato)

PLA - Poli (ácido láctico)

PP - Polipropileno

$P_x$  - Amostra de PHB puro

rpm - Rotações por minuto

$t$  - Tempo que o pistão percorre o comprimento da haste

$t_1$  - Tempo inicial

$t_2$  - Tempo final

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

$T_m$  - Temperatura de transição vítrea

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

$V$  - volume de polímero na câmara de processamento

$V_F$  - é o volume livre da câmara de processamento

$w_P$  - fração mássica

$Z$  - torque

$\Delta H_c$  - calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero  
cristalizável

$\Delta X_c$  - mudança de cristalinidade durante o evento

$\Phi$  - torque normalizado

$\rho$  - Densidade



## 1. INTRODUÇÃO

A viabilidade industrial do uso de plásticos de fontes renováveis e que sejam também biodegradáveis é de suma importância para atender as demandas sociais/ambientais atuais e futuras (Bordes *et al.*, 2009). Com este intuito, pesquisadores de diversas partes do mundo (Mendes; Casarin, 2004; De Moraes, 2004; Mohanty *et al.*, 2005; Pellicano, 2008; Mendes, 2009; Praphulla e Praphulla, 2012), investigam e desenvolvem polímeros ecologicamente corretos para os processos industriais através de várias frentes de pesquisas, como a sintetização de monômeros a partir de fontes renováveis, compatibilização e estabilização de blendas biodegradáveis.

Estas classes de materiais, polímeros biodegradáveis e biopolímeros, tem gerado um número significativo de pesquisas e tem sido uma alternativa complementar a outros materiais utilizados, principalmente para atender demandas específicas, por exemplo, na agricultura e indústrias de embalagens (Abou-Zeid *et al.*, 2004).

Algumas indústrias brasileiras já fornecem esses materiais considerados ecologicamente corretos, são elas: Cargill (PLA); Biomater (amido); PHB Industrial (PHB, PHB-HV); Basf (Ecoflex®, blenda de Ecoflex®/Amido – Ecobras® e blenda de Ecoflex®/PLA – Ecovio®); Corn Products (amido e Ecobras®); e, Perstorp (PCL) (Brito *et al.*, 2011).

O crescimento do mercado de resinas biodegradáveis e ecologicamente corretas é confirmado com o aumento dos números apresentados no setor em que estão inseridos estes materiais. Estima-se que na Europa a produção de polímeros biodegradáveis deve crescer a uma taxa média anual de 31% até 2016 (European Bio-Plastics, 2013). A longo prazo, segundo estudo realizado por Kaiser (2012), o consumo de polímeros biodegradáveis deve aumentar dos atuais 10-15% para 25-30% até 2020. É crescente o número de empresas investindo neste mercado e novas aplicações e inovações tem utilizado estes polímeros, principalmente na indústria eletrônica e automobilística.

No Brasil essa realidade não é diferente, é um dos maiores recicladores do mundo e também lidera os movimentos de inovação na indústria de plásticos, principalmente no desenvolvimento de resinas feitas a partir de fontes

renováveis e na busca de novas aplicações utilizando polímeros biodegradáveis (Azevedo, 2013), mesmo comparativamente requisitando menor número de patentes sobre o PHB do que outros países (Costa *et al.*, 2013).

Alguns poliésteres são considerados polímeros biodegradáveis por apresentarem uma estrutura que favorece o ataque por fungos através da hidrólise (Smith, 2005; Vieira, 2010). Os poliésteres são divididos em duas grandes classes: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos.

O PHB por ser um termoplástico que possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do PP isotático é tido como um provável substituto para este. Porém o este polímero possui baixa estabilidade térmica e elevada fragilidade, além disso, tal como outros polímeros biodegradáveis, o PHB possui como principal desvantagem o custo de produção, ainda muito elevado devido à complexidade do processo produtivo.

Wang *et al.*(2008) realizou estudo sobre formas de se melhorar e/ou otimizar as propriedades de polímeros biodegradáveis tais como o PHB, das três linhas de pesquisa principais que ele apontou (modificação na síntese bacteriana dos PHA, preparação de blendas com o uso de aditivos e a síntese de copolímeros de PHB através de copolimerização com outros monômeros), optou-se pela temática de aditivação neste trabalho.

Buscando na literatura trabalhos que avaliassem a influência de aditivos no processamento do PHB, não foram encontrados estudos sobre a influência do aditivo estabilizante térmico BRUGGOLIN® H10, nem do extensor de cadeia POLYAD PR 002, comercializados processamentos de poliésteres, assim estes dois aditivos foram selecionados neste estudo, buscando contribuir de alguma forma com o estado da arte.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Visando contribuir para a redução da problemática da degradação do poli (hidroxi butirato) – PHB - em temperaturas de processamento e ampliar a viabilidade de seu uso em escala industrial, este trabalho teve como objetivo estudar a estabilidade térmica em processamento deste polímero quando aditivado com Bruggolen H10 e POLYAD PR 002.

### 2.2 Objetivos Específicos

Avaliar o efeito dos aditivos (0,3% de Bruggolen H10 e 1,0% de POLYAD PR 002) no processamento (curvas de torque e temperatura versus tempo) do PHB.

Comparar diferentes temperaturas de processamento da parede da câmara do misturador para os sistemas (PHB Puro e PHB aditivado).

Avaliar o efeito da aditivação na estabilidade térmica do PHB através de medidas de Taxa de Escoamento do Fundido (MFR).

Avaliar a pseudoplasticidade do PHB puro processado em diferentes temperaturas da parede da câmara do misturador.

Comparar a influência dos aditivos quanto as alterações na cristalinidade e as temperaturas das transições térmicas através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polímeros Biodegradáveis

Nos últimos anos, devido a crescente preocupação com o meio ambiente, vem se tentando desenvolver alternativas que reduzam o impacto gerado pelo descarte inadequado de artefatos plásticos, especialmente embalagens, nos lixões, aterros sanitários e oceanos. Mais de 90% das embalagens plásticas produzidas atualmente são obtidas a partir de resinas derivadas de fontes fósseis, recursos não renováveis e de baixa biodegradabilidade, cujo descarte inadequado pode resultar em riscos ao meio ambiente. Uma alternativa viável para minimizar essa problemática é a substituição total ou parcial dos polímeros sintéticos, derivados do petróleo e que apresentam elevada resistência à degradação, por polímeros biodegradáveis (Coutinho *et al.*, 2004; Singh *et al.*, 2007; Sorrentino *et al.*, 2007; Singh *et al.*, 2008; Bordes *et al.*, 2009; De Faria e Martins-Franchetti, 2010; Kumar *et al.*, 2010; González *et al.*, 2011).

O termo biodegradável se refere aos materiais orgânicos capazes de sofrer degradação biológica, ou seja, se decompor em um curto espaço de tempo, em ambientes microbiologicamente ativos, sob a ação enzimática de bactérias, fungos e algas<sup>1</sup>. Segundo Rosa e colaboradores (2003) em geral, resultam desse processo CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, componentes celulares microbianos e outros produtos. Sob condições favoráveis (temperatura, umidade, pH e quantidade de oxigênio) esses microrganismos, que estão presentes nos ecossistemas e são responsáveis pela manutenção dos ciclos biogeoquímicos, podem romper as ligações químicas da cadeia principal do polímero e em seguida consumi-lo como alimento, reduzindo assim o ciclo de vida dos mesmos

---

<sup>1</sup> De acordo com a definição da American Society Testing and Materials (ASTM), biodegradável é o material "capaz de sofrer degradação em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa no qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de microrganismos, que pode ser medida por testes padronizados, em um período especificado de tempo...". Há diferentes classes de plásticos degradáveis: a) os biodegradáveis, em que a degradação resulta da ação de microrganismos que ocorrem naturalmente, como bactérias, fungos e algas; b) os hidro e fotodegradáveis, em que a degradação resulta da ação da água e da luz natural; e c) os compostáveis, que experimentam degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo dióxido de carbono, água, componentes inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e sem deixar resíduos visualmente distinguíveis ou tóxicos (Bastos, 2007).

(Bastioli, 2005; Mohanty *et al.*, 2005; De Paoli, 2009; De Faria e Martins-Franchetti, 2010; Vieira, 2010; Brito *et al.*, 2011; Roy *et al.*, 2012).

A Figura 3.1 apresenta um esquema do ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis no meio ambiente.

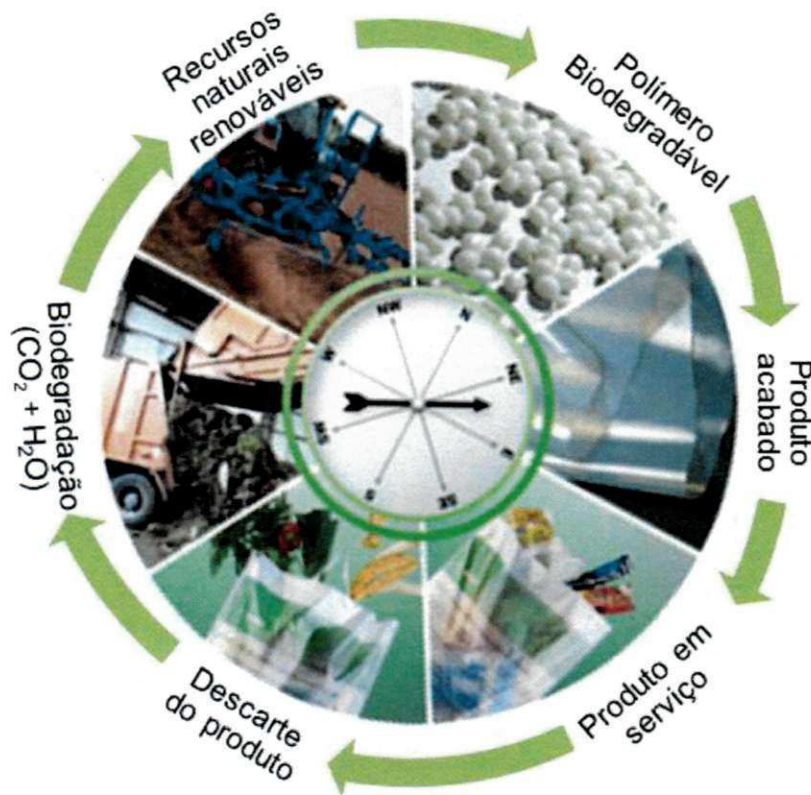


Figura 3.1 - Ciclo de vida dos polímeros biodegradáveis oriundos de fontes renováveis  
Fonte: Adaptado de Basf (2013).

Esses polímeros biodegradáveis também são chamados de biopolímeros e podem ser definidos como qualquer polímero (proteína, ácido nucléico, polissacarídeo) produzido por um organismo vivo cuja matéria-prima principal para a sua manufatura é uma fonte de carbono renovável. Essas fontes de carbono são em geral um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou de outra planta oleaginosa (Borschiver *et al.*,

2008). Em suma, os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis (policaprolactonas – PCL, poliesteramidas, copoliésteres alifáticos e copoliésteres aromáticos) oriundos do petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo (Del Nobile *et al.*, 2009) e de fontes naturais renováveis (milho, celulose, batata, cana-de-açúcar), sintetizados por bactérias a partir de açúcares ou outras fontes de carbono (polihidroxibutirato – PHB) ou serem ainda derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (Casarin, 2010; Brito *et al.*, 2011; Cipriano, 2012). Dentre os polímeros biodegradáveis, os obtidos a partir de fontes renováveis tem recebido especial destaque nos últimos anos pelo reduzido impacto ambiental causado em função da sua origem. O fluxograma apresentado na Figura 3.2 ilustra a classificação de alguns polímeros biodegradáveis quanto a sua origem.

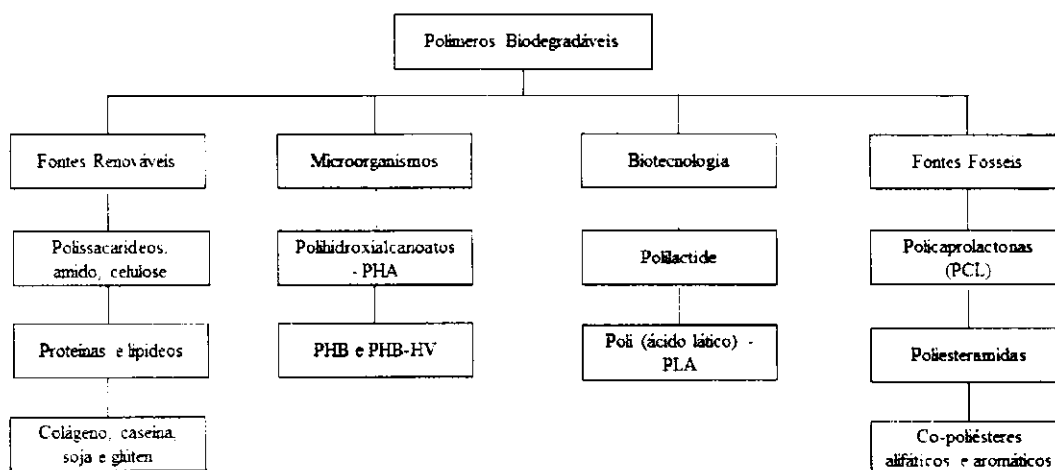


Figura 3.2 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis quanto a sua origem.

Fonte: Adaptado de (Brito *et al.*, 2011)

A viabilidade industrial do uso de plásticos de fontes renováveis e que sejam também biodegradáveis é de suma importância para atender as demandas sociais/ambientais atuais e futuras (Bordes *et al.*, 2009). Com este intuito pesquisadores de diversas partes do mundo, Casarin (2004), De Moraes (2004), Mohanty e colaboradores (2005), Pellicano (2008), Mendes (2009), Praphulla e Praphulla (2012), investigam e desenvolvem polímeros

ecologicamente corretos para os processos industriais através de várias frentes de pesquisas, como a sintetização de monômeros a partir de fontes renováveis, compatibilização e estabilização de blendas biodegradáveis.

O crescimento do mercado de resinas biodegradáveis e ecologicamente corretas vem crescendo significativamente nos últimos anos, impulsionado principalmente pelas indústrias automobilística e eletrônica. Segundo Kaiser (2012), o consumo de polímeros biodegradáveis deve aumentar para 25-30% até 2020, contra os atuais 10-15%. Além disso, a European Bioplastics (associação que representa os interesses da indústria bioplástica europeia) estima que a produção de polímeros biodegradáveis deva crescer a uma taxa média anual de 31% até 2016 (European Bio-Plastics, 2013).

No Brasil, algumas indústrias já fornecem esses materiais considerados ecologicamente corretos, são elas: Cargill (PLA); Biomater (amido); Basf (Ecoflex®, blenda de Ecoflex®/Amido – Ecobras® e blenda de Ecoflex®/PLA – Ecovio®); Corn Products (amido e Ecobras®); Perstorp (PCL) e PHB Industrial (PHB, PHB-HV) (Brito *et al.*, 2011). Além disso, o país está à frente de movimentos de inovação na indústria de plásticos, principalmente no desenvolvimento de resinas biodegradáveis oriundas de fontes renováveis e de novas aplicações para estas (Harada e Manosso, 2011).

Alguns poliésteres são considerados polímeros biodegradáveis por apresentarem uma estrutura que favorece o ataque por fungos através da hidrólise (Smith, 2005; Vieira, 2010). Os poliésteres são divididos em duas grandes classes: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. Os polihidroxicanoatos (PHA) constitui uma família de poliésteres alifáticos produzidos por bactérias através de biossíntese direta de carboidratos de cana-de-açúcar ou de milho, ou de óleos vegetais extraídos principalmente de soja e palma (Borschiver *et al.*, 2008). Segundo Franchetti e Marconato (2006), diversos tipos de microrganismos têm sintetizado estes poliésteres tais como: *Alcaligenes eutrophus*, *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes lótus*, *Comamonas acidovorans* e *Pseudomonas putida* em meios apropriados, como material de

reserva de energia e têm como principais vantagens sua biocompatibilidade e biodegradabilidade.

A Figura 3.3 apresenta um organograma da classificação geral de alguns poliésteres quanto a sua biodegradabilidade, dentre elas pode-se observar que da família dos polihidroxicanoatos (PHA), o poli (hidroxi butirato) – PHB e o poli (hidroxibutirato-co-hidroxivarelato) – PHBV são os principais representantes

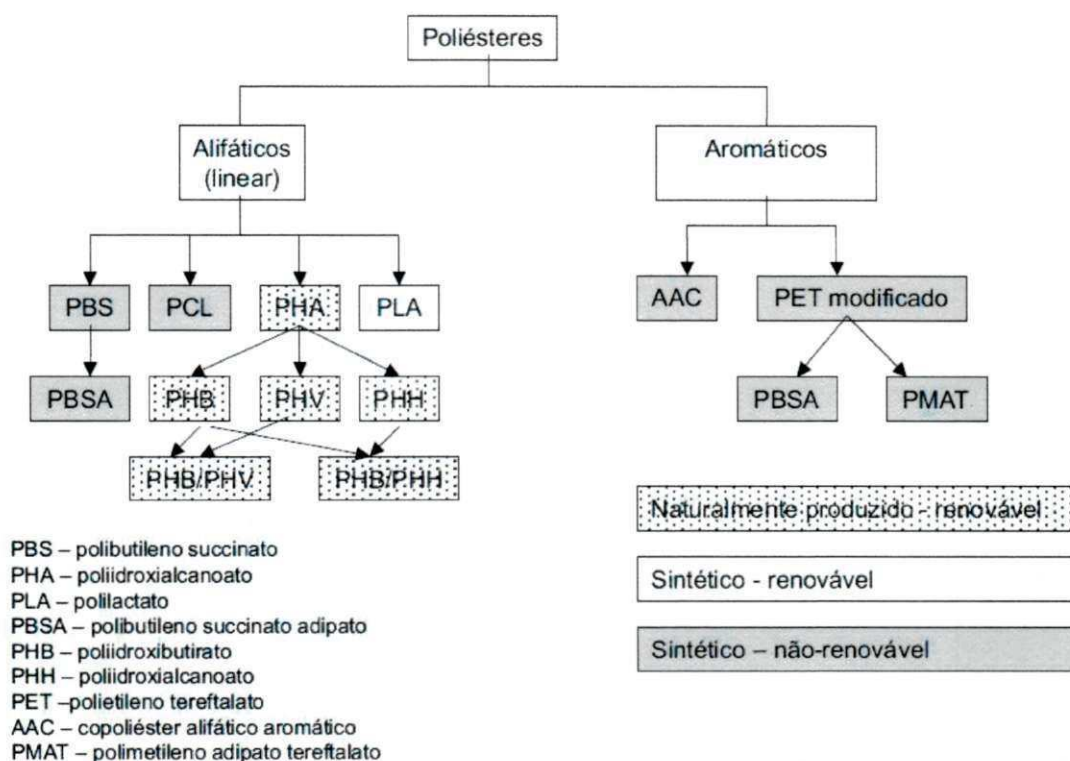


Figura 3.3 - Classificação geral de alguns poliésteres quanto a biodegradabilidade. Fonte: Mesquita (2014).

### 3.2 Poli ( $\beta$ -hidroxi butirato) - (PHB)

O Poli (hidroxi butirato) - PHB - é um polímero pertencente à família dos poliésteres alifáticos biodegradáveis que pode ser sintetizado por fermentação bacteriana empregando matérias-primas renováveis a exemplo da cana-de-açúcar (Melo *et al.*, 2012) e a partir de plantas modificadas geneticamente como a batata (*Solanum tuberosum*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*) (Coutinho *et al.*, 2004). A Figura 3.4 apresenta o ciclo de vida do PHB.





Figura 3.4 - Ciclo de vida do PHB.  
 Fonte: Biocycle (2014).

O PHB pode ser acumulado por diversas bactérias, na forma de grânulos intracelulares (Figura 3.5) e sob condições apropriadas (quando há excesso de fonte de carbono - glicose, frutose, sucrose, etc.; e a restrição de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células - N, P, Mg, Fe etc.) (Duarte, 2004; Silva *et al.*, 2009).

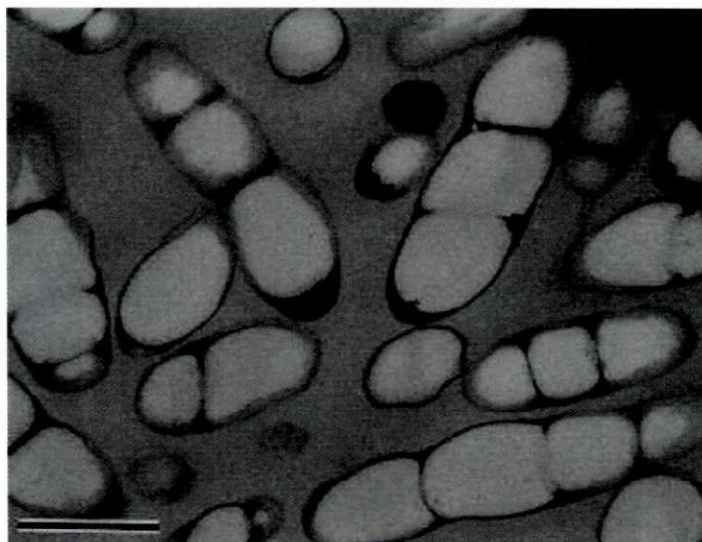


Figura 3.5 - Micrografia eletrônica de Transmissão de corte fino de células bacterianas (*R.eutropha*) contendo PHB.  
 Fonte: Sudesh, Abe e Doi.(2000), Lemes (2005).

A produção do PHB se inicia na etapa de fermentação com o cultivo de bactérias em biorreatores. Inicialmente é fornecida uma alimentação balanceada para que estas se reproduzam, em seguida alguns nutrientes (por exemplo, fósforo e nitrogênio) são retirados e é fornecido açúcar. Com a limitação de nutrientes (e meio com carbono em excesso) as bactérias passam a se alimentar desse açúcar. Como consequência sua reprodução cessa e estas começam a crescer, acumulando grânulos de PHB que servirão como fontes de reserva energética (Tada, 2009; Mesquita, 2014). Quando estas bactérias acumulam até 80% da massa em forma de grânulos, são mortas (por exemplo, por aquecimento) e suas paredes celulares são quebradas (por extração por solventes, por digestão enzimática ou por digestão por hipoclorito de sódio). Por fim, a resina polimérica é separada dos demais constituintes das células, precipitada e purificada. O produto final é obtido na forma de um pó com vários graus de purificação (Mesquita, 2014).

De acordo com Casarin (2004) a massa molar final do PHB obtido é determinada na etapa de fermentação; propriedades como flexibilidade são definidas na etapa de extração e a pureza na purificação, como o próprio nome diz.

De acordo com Brunel (2008) o PHB pode apresentar configuração molecular dos três tipos: atática, sindiotática e isotática, sendo esta última a mais comumente obtida por fermentação bacteriana estereoseletiva o que produz um PHB totalmente biodegradável.

O PHB é um polímero que apresenta elevada cristalinidade, em função da sua síntese se dar por bactérias, e hidrofobicidade, sendo 100% biodegradável. Além disso, sua temperatura de cristalização está muito próxima da temperatura ambiente, fazendo com que o seu grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo a mobilidade da fase amorfa tornando-o quebradiço (Quental *et al.*, 2010).

Além disso, como a maioria dos termoplásticos, pode ser processado por equipamentos convencionais de transformação tais como extrusoras e injetoras. No entanto, este polímero apresenta estabilidade limitada em altas temperaturas necessárias para o processo de fusão além de sofrer degradação

térmica, o que afeta as suas propriedades físicas e mecânicas e limita sua aplicabilidade na indústria (Pachekoski *et al.*, 2013). Além disso, tal como outros polímeros biodegradáveis, o PHB possui ainda como desvantagem o custo de produção, ainda muito elevado devido à complexidade do processo produtivo. No entanto, desenvolvimentos no processo produtivo têm diminuído esses custos, que devem cair também à medida em que a demanda por este polímero aumentar

Segundo a PHB Industrial S/A o Poli (hidroxi butirato) é um termoplástico que possui propriedades físicas e mecânicas comparáveis às do polipropileno (PP) isotático. É um material duro e quebradiço que escoa facilmente durante o processamento, é insolúvel em água e pouco permeável a O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. O PHB é totalmente isotático com cristalinidade na faixa de 55-80%. A temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do PHB é de aproximadamente 5 °C e a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>), de 175 °C (Casarin *et al.*, 2013). Na Figura 3.6 está apresentada a estrutura química planar do PHB e na Figura 3.7 estão apresentadas as estruturas químicas espaciais do PHB e do PHB-V.

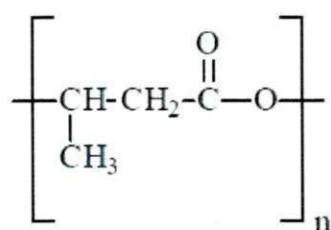


Figura 3.6 - Cadeia linear do polímero do ácido 3-hidroxidobutírico (PHB).  
Fonte: Byocycle (2014).

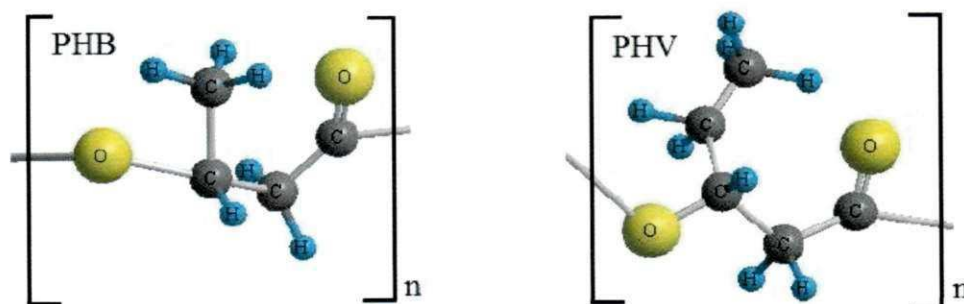


Figura 3.7 - Estrutura química em 3D dos polímeros biodegradáveis poli(hidroxibutirano) (PHB) e poli(hidroxivarelato) (PHV).  
Fonte: Fleming *et al.* (2012).

Aplicações para o PHB envolvem: a fabricação de embalagens para produtos de limpeza e de higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos. Além disso, por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médico-farmacêutica, prestando-se à fabricação de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea (Coutinho *et al.*, 2004; Borschiver *et al.*, 2008).

Como já mencionado, as duas maiores desvantagens do PHB são sua baixa estabilidade térmica (Lenz e Marchessault, 2005) e sua elevada dureza e fragilidade, consequências do processo de cristalização progressiva que o mesmo sofre, segundo Holmes (1985), e grau de cristalinidade elevado, conforme Barcellos *et al.* (2013). Acima de 170 °C ocorre significativa diminuição na massa molecular (proporcional ao tempo de exposição) e, por conseguinte, de suas propriedades mecânicas (Casarin, 2010; Casarin *et al.*, 2013). Muitos estudos sobre a degradação térmica sofrida por este polímero já foram realizados (Grassie *et al.*, 1984a; b; Gonzalez *et al.*, 2005; Ariffin *et al.*, 2008; Hablot *et al.*, 2008; Ariffin *et al.*, 2009). Em um destes, Hablot e colaboradores (2008), mostraram que a degradação térmica e termomecânica do PHB puro e PHBV ocorrem rapidamente e em temperaturas próximas ao ponto de fusão (170-200°C), principalmente pelo mecanismo de cisão aleatória de cadeia (Figura 3.8).

Morikawa e Marchessault (1981) sugeriram que a degradação térmica do P(3HB) ocorre quase que exclusivamente por uma reação de cisão aleatória não-radicalar das cadeias (eliminação-cis), através de um estado de transição envolvendo um anel de seis membros para formar ácido crotônico, e seus oligômeros. Quental e Felisberti (2000) estudaram a degradação térmica do P(3HB) por TGA em atmosfera de argônio e ar sintético e concluíram que a atmosfera não influencia no mecanismo de degradação, ou seja, a degradação ocorre sem qualquer participação do oxigênio atmosférico, e que a perda de massa ocorre em um único processo.

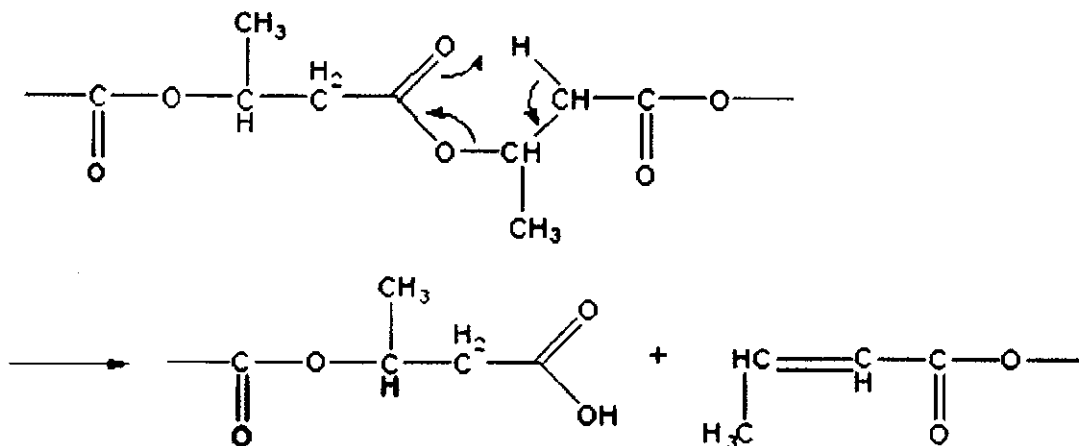


Figura 3.8 - Esquema do mecanismo de cisão aleatório sofrido pelo PHB.  
 Fonte: Hablot *et al.* (2008).

De acordo com Quental *et al.* (2010) a degradação do PHB em temperaturas próximas a fusão produz principalmente oligômeros. Além disso, a degradação térmica resulta na diminuição da massa molar desse polímero e consequentemente em alterações das suas propriedades físicas (redução da temperatura de fusão, do grau de cristalinidade e da viscosidade) e mecânicas (alta fragilidade). Todos esses efeitos mostram a dificuldade de se processar esses poliésteres em equipamentos como extrusoras e injetoras sendo necessário, para evitar o fenômeno da degradação, otimização dos parâmetros de processamento e que isto ocorra em condições restritas de temperatura (janela de processabilidade reduzida).

Em estudo sobre formas de se melhorar e/ou otimizar as propriedades de polímeros biodegradáveis tais como o PHB, Wang *et al.* (2008), aponta para três linhas de pesquisa principais:

A primeira é através de modificações na síntese bacteriana de polihidroxicanoatos. O autor sugere, além do uso de outros tipos de bactérias, que a composição do polímero resultante seja controlada através da mistura de distintas fontes de carbono no meio de cultura, como meio de se alterar a composição e, por conseguinte as propriedades físicas e mecânicas dos produtos. Além disso, o desenvolvimento de novas rotas sintéticas e processos poderá levar a uma redução do custo final do produto.

A segunda maneira é preparar blends de PHB com outros polímeros, de fonte petroquímica ou natural, empregando diversos tipos de aditivos:

compatibilizantes, estabilizantes, plastificantes, etc. (Verhoogt *et al.*, 1994; Avella *et al.*, 2000; Maiti *et al.*, 2007; Bordes *et al.*, 2008; Bordes *et al.*, 2009; Calvão *et al.*, 2010). Esta é uma das rotas mais populares por utilizar produtos e equipamentos disponíveis no mercado. Exemplos são: o poli(ácido láctico), xylogen e mesmo oligômeros de poliéster dendrítico que têm sido utilizados para este fim, ou misturando PHB com componentes de alta ou de baixa massa molecular sendo um meio relativamente barato e simples para melhorar algumas propriedades físicas e reduzir o custo de produção dos artigos de plástico.

A terceira forma é a síntese de copolímeros de PHB através de copolimerização com outros monômeros. Vários copolímeros em bloco foram sintetizados e utilizados como compatibilizantes de polímero de mistura para melhorar a propriedades mecânicas (Verhoogt *et al.*, 1994; Alata *et al.*, 2006).

Portanto, para se promover melhores propriedades em materiais poliméricos e/ou blendas poliméricas, é comum o uso de compatibilizantes, alterações de condições de síntese para controle de massa molar e distribuição de massa molar, cristalinidade e composição (copolímeros) e, no caso de sistemas termosensíveis, do uso de auxiliares de processamento (lubrificantes ou plastificantes) e/ou estabilizantes térmicos para reduzir a degradação térmica ocorrida durante o processamento.

Em estudo realizado por Machado (2010) sobre a degradação do PHB o autor verificou em análises termogravimétricas que a degradação total deste polímero ocorre em um único estágio entre 225 e 300 °C, correspondendo à conversão quantitativa do polímero em ácido crotônico. Uma estratégia possível para reduzir a degradação térmica do PHB, durante o processamento, é a adoção de perfil de temperatura invertido na extrusão: o polímero é fundido em temperatura alta e, a seguir, conduzido ao molde através de zonas mais frias, não recristalizando antes de ser resfriado. Segundo os autores, a adição de plastificantes, que diminuem tanto a T<sub>g</sub> quanto a T<sub>m</sub> e aumentam a estabilidade térmica e a janela de processamento e é uma estratégia que vem sendo adotada. Além disso, agentes aditivos específicos podem ser adicionados tanto para minimizar o tempo do ciclo durante o processo de injeção, quanto para melhorar as propriedades mecânicas desse polímero.

### 3.3 Aditivos

Segundo Rabello e De Paoli (2013) a aditivação é, na atualidade, a forma mais empregada de adequar os polímeros existentes no mercado a uma nova aplicação permitindo ajustes nas suas propriedades e ampliando suas aplicações. Os aditivos são materiais adicionados como componentes auxiliares dos plásticos e/ou das borrachas adicionados nas formulações com objetivos específicos tais como: reduzir custos, pigmentar (colorir), facilitar o processamento, modificar e/ou melhorar propriedades, etc.

Existem basicamente duas razões para a necessidade de se introduzir aditivos na massa polimérica. A primeira é que os aditivos são algumas vezes necessários para alterar as propriedades do material, tornando-o mais rígido, por exemplo, ou mais flexível, ou até mais barato. O segundo aspecto é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o serviço e/ou durante o processamento. Os tipos e quantidades de aditivos adicionados dependem do polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto.

Os aditivos podem ser líquidos, líquidos altamente viscosos ou sólidos, orgânicos ou inorgânicos, os aditivos são geralmente adicionados ao polímero (não sempre) em pequenas quantidades, com as mais diversas finalidades (Rabello e De Paoli, 2013).

De forma geral os aditivos devem atender a requisitos tais como: ser eficientes em sua função; ser estáveis nas condições de processamento empregadas e estáveis nas condições de serviço; apresentar fácil dispersão; não migrar; ser atóxicos, inodoro e insípido; não afetar de forma negativa as propriedades dos polímeros e ser de baixo custo.

Pode-se dizer que todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja na síntese, no processamento ou na etapa de mistura. Rabello e De Paoli (2013), em sua obra, classificam os aditivos nas seguintes classes gerais: aditivos protetores, de processamento e modificadores.

- a) Aditivos protetores são aqueles que atuam diretamente no controle da durabilidade do produto, seja pela ação de intempéries ou agentes

externos. Compreendem os estabilizantes, antiácidos, biocidas e retardantes de chama;

- b) Aditivos de processamento são aqueles que atuam na fase de transformação do plástico, seja como acelerador do processo, como modificador das propriedades reológicas ou no controle de propriedades específicas de processamento. Exemplos desses aditivos são: os plastificantes, lubrificantes e auxiliares de fluxo, etc.
- c) Aditivos modificadores são aqueles empregados com o objetivo de promover alterações controladas em propriedades para aplicações específicas. Exemplos desse tipo de aditivo são os pigmentos, agentes nucleantes, modificadores de impacto, etc.

### 3.3.1 Aditivos Estabilizantes e Modificadores

Muitos polímeros termoplásticos podem sofrer degradação térmica, mecânica e oxidativa durante processamento com a cisão das cadeias e formação de grupos reativos que podem catalisar a degradação e levar a formação de ramificações, reticulações, a redução da massa molar e até mesmo a despolimerização (Brunel, 2008), fatores que podem afetar as propriedades destes polímeros. O uso de estabilizantes podem minimizar estes fatores.

Aditivos estabilizantes comumente utilizados durante o processamento, segundo Agnelli (2002), são os compostos orgânicos contendo fósforo (fosfitos e fosfonitos).

Segundo De Paoli (2009) o termo estabilizante é usado para descrever uma ampla gama de compostos químicos capazes de inibir processos degradativos em polímeros, independentemente do tipo de processo de iniciação. A função dos estabilizantes é aumentar a vida útil do material (resina ou produto acabado) também pode ser empregado para aumentar a resistência da resina ao processamento (estabilizante do processo). A estabilização de um polímero depende do seu tipo e da aplicação específica do produto final, isto significa que muitas vezes estratégias apropriadas para inibir a degradação devem ser empregadas de acordo com estes parâmetros.



Alguns estudos foram desenvolvidos no sentido de buscar alternativas para estabilização térmica do PHB.

Wang e colaboradores (2008) estudaram a modificação do processamento do Poli (3-hidroxi-butanato) (PHB) pelo uso de aditivos plastificantes (dioctil (o-) ftalato (DOP), dioctyl sebacato (DOS) e acetil tributil citrato ATBC), obtenção de blendas e o uso de um estabilizante. O antioxidante empregado no estudo foi o Irganox® 1010. Duas blendas foram estudadas: PHB com poli (3-hidroxi-butanato-co-hidroxi-hexanoato) (PHBHHx) e PHB com e poli (3-hidroxi-butanato-co-4-hidroxi-butanato) [P (3/4HB)]. Filmes das amostras foram obtidos via solução empregando clorofórmio como solvente e caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), propriedades mecânicas e medida do Índice de Fluidez (MFI). Segundo os autores, com base nas medições de DSC, pode-se concluir que apenas a adição do ATBC resultou num declínio evidente na Tg e melhoramento de outras características térmicas. No entanto, ele foi pouco eficiente em promover o aumento das propriedades mecânicas. Os resultados de Taxa de Escoamento do Fundido revelaram que a adição de estabilizador antioxidante 1010 e a adição de PHBHHx e P (3/4HB) melhorou a estabilidade térmica do PHB e estabilizou o valor de MFI. Os autores concluíram que a combinação de ATBC, antioxidante 1010, e PHBHHx ou P (3/4HB) pode alargar a janela de processamento de PHB.

Brunel (2008) estudou o efeito do estabilizante Irganox L®115 (teor de 0,1%) nas propriedades do PHBV aditivado (com dois tipos de plastificantes e dois nucleantes). O PHBV puro e as formulações aditivadas foram processados em extrusora dupla rosca cor-rotacional Imacon modelo DRC 30:40 IF (diâmetro de rosca de 30mm e razão L/D de 40), empregando perfis de temperatura variados para garantir a extrusão adequada das formulações. Posteriormente as misturas foram injetadas na forma de corpos de prova de tração e impacto. As amostras foram caracterizadas mecanicamente (resistência à tração e ao impacto IZOD), por Taxa de Escoamento do Fundido, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). De acordo com a autora a adição do estabilizante resultou no aumento do Taxa de Escoamento do Fundido, ou seja, o uso do Irganox L®115 não reduziu a degradação térmica, resultado esse

insatisfatório que demonstrou a ineficiência desse aditivo em promover a estabilidade térmica do polímero, além disso, teve pouco efeito nas propriedades mecânicas sendo, portanto, totalmente dispensável.

Hong e colaboradores (2008) avaliaram a cristalização e o comportamentos de degradação térmica do polihidroxibutirato (PHB), enxertado com diferentes teores de anidrido maleico (MA). Três diferentes rotas foram adotadas no processo de enxertia: via solução em presença de clorofórmio; por fusão em brabender empregando temperatura de 175°C a 1000 rpm por 10 min; e por enxertia mecânica do PHB, MA e e BPO (iniciador peróxido de benzoíla) a 300 rpm durante 10 h à temperatura ambiente. As amostras obtidas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TG), e cromatografia de permeação em gel (GPC). Segundo os autores os resultados de DSC, TG e GPC indicaram que o método de enxertia pode afetar a taxa de cristalização, cristalinidade, e estabilidade térmica de PHB por causa de alterações no peso molecular do PHB e a quantidade de MA enxertado durante a reação. Todos os três métodos de enxertia melhoraram significativamente a estabilidade térmica do PHB, aumentaram a taxa de cristalização e a temperatura de fusão deste poliéster, mostrando que pequenos teores de MA (cerca de 0,07 % em peso) pode resultar em melhoria significativa na estabilidade térmica e cristalização do PHB.

Os extensores de cadeia são aditivos modificadores, estáveis termicamente, normalmente compostos por moléculas de baixa massa molar capazes de reagir com os grupos terminais de cadeia de polímeros de condensação, promovendo a ligação entre cadeias (Dias e Silva, 2001). A extensão (ligação entre cadeias) resulta no aumento da massa molar e da viscosidade do polímero como mostrado esquematicamente na Figura 3.9 (Incarnato *et al.*, 2000; Bimestre e Saron, 2012).

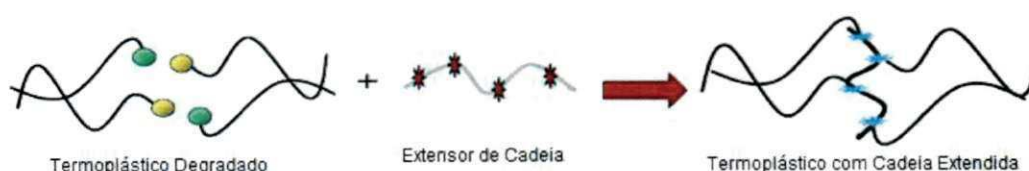


Figura 3.9 – Esquema do mecanismo de reação de extensão de cadeia.  
Fonte: Adaptado de Villalobos *et al.* (2006).

A utilização destes aditivos, compostos químicos di ou multi funcionais, se constitui no principal método químico utilizado na reconstrução da massa molar e propriedades físicas dos termoplásticos degradados retomando a funcionalidade terminal das cadeias através de uma reação conhecida como extensão de cadeia.

De acordo com Scheirs (2003) o uso dos extensores de cadeia, também conhecidos como agentes de acoplamento, pode 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 instantaneamente a resistência e viscosidade do fundido, dependendo do tipo e rapidez da reação de extensão. O processo ocorre geralmente em temperaturas, onde o material encontra-se no estado fundido e pode ser conduzido em reatores de fusão, ou em extrusora de mono ou dupla rosca, operando em condições normais (Haralabakopoulos *et al.*, 1999; Awaja *et al.*, 2004).

As principais vantagens do uso de aditivos de extensão de cadeia 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 (Duarte, 2013).

Não foram encontrados durante o desenvolvimento desse trabalho referência do uso de aditivos extensores para o PHB, especificamente o Joncryn. Entretanto, esses aditivos vêm sendo empregados de forma satisfatória para outras resinas poliésteres.

Duarte (2013) em seus estudos avaliou o uso oligômero multifuncional estirenico-acrílico-epóxi (Joncryn - POLYAD PR 002), como extensor de cadeia para dois tipos de PET - poli (tereftalato de etileno), um virgem (PET-V) e um pós-consumo (PET-PC). O PET-V e PET-PC não aditivados e aditivados com o extensor de cadeia foram processados em misturador interno Haake, com rotores tipo *roller*. A influência da velocidade dos rotores, do teor de extensor de cadeia na viscosidade e massa molar dos referidos polímeros foi avaliada com base nas medidas de torque e de viscosidade intrínseca. A aditivação do PET-V e do PET-PC resultou no aumento da viscosidade e da massa molar destes

polímeros, sendo os maiores valores obtidos quando os mesmos foram processados a 60 rpm e na presença de 1,5 % do extensor de cadeia, indicando que o extensor de cadeia foi eficiente em compensar a redução da massa molar desse poliéster durante o processamento.

Villalobos e colaboradores (2006) avaliaram o efeito da adição do oligômero funcional de estireno-acrílico-epóxi, Joncryl-ADR-4368 em promover reações de extensão de cadeia no polietileno tereftalato (PET) – virgem, pós-consumo e precursor para repolimerização no estado sólido (SSP). As misturas foram realizadas em extrusora dupla rosca corrotativa Werner e Pfliederer ZKS-25 mm operando na velocidade de 150 rpm. A alimentação do PET e do aditivo foi realizada de forma simultânea diretamente na primeira zona da extrusora. As amostras foram processados com temperaturas das zonas ajustadas para atingir temperaturas de fusão do PET -  $T_m = 280$  °C. As amostras do PET aditivas, em teores que variaram de 0 a 2%, foram caracterizadas por viscosidade intrínseca (IV). De acordo com os resultados obtidos, o Joncryl-ADR-4368 foi eficiente em promover a extensão das cadeias do PET revertendo a perda na massa molar decorrente de processos de degradação, mesmo em níveis muito pequenos de uso (inferior a 1,5%).

Ghanbari e colaboradores (2013) estudaram uma nova abordagem para controlar a degradação térmica em nanocompósitos de PET/argila organofílica pelo emprego do extensor de cadeia Joncryl ADR-4368F. Nesse estudo foram empregadas amostras de PET grau garrafa carregadas com as argilas montmorilonitas organofílicas comerciais C30B e a N28E. As amostras foram processadas em extrusora dupla corrotativa onde se obteve masterbatches. Em seguida, os masterbatches foram diluídos no PET puro e aditivados, de modo a se obter amostras contendo 5% de argila organofílica e 1% em peso do Joncryl. As amostras foram caracterizadas por: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), propriedades reológicas, propriedades mecânicas e permeação ao gás oxigênio (OTR). Não foi observada nos espectros de FTIR variações das bandas características dos segmentos do PET após a adição do

extensor de cadeia. Os autores sugerem que tal fato ocorreu em função de possíveis reações químicas entre os grupos epóxi do aditivo com os grupos terminais do PET, grupos carboxílicos e hidroxílicos. A presença do aditivo Joncryn afetou a temperatura de cristalização e reduziu a cristalinidade do PET. Os autores observaram ainda que o uso do extensor promoveu a melhoria nas propriedades viscoelásticas além de auxiliar na esfoliação da argila, de acordo com os dados de DRX e MET, o que resultou em melhores propriedades mecânicas e de barreira.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

#### 4.1.1 Polímero

Neste estudo foi utilizado como matriz polimérica o PHB, de nome comercial Biocycle 1000, um copolímero de poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) PHBV com um teor nominal de 4,14 % de 3-hidroxi-valerato (3HV). O PHB foi fornecido na forma de pó pela PHB Industrial S/A (Serrana, SP) e segundo informações do fabricante este polímero é indicado para a produção de peças injetadas e extrudadas (Biocycle, 2014). Algumas das principais características desse polímero estão mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades do PHB Biocycle 1000.

Propriedade	Valor	Método
Densidade	1,20 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Taxa de Escoamento do Fundido	6,5 g/10min	ASTM D1238 (190°C, 2,16Kg)
Temperatura de fusão cristalina	170-175°C	D3418
Cristalinidade	70%	-
Massa Molar	600.000 g/mol	-

Fonte: [http://www.biocycle.com.br/images/propriedades\\_1000.pdf](http://www.biocycle.com.br/images/propriedades_1000.pdf).

#### 4.1.2 Aditivos

No desenvolvimento deste estudo foram utilizados dois diferentes aditivos, um estabilizante térmico e um extensor de cadeia, ambos indicados para resinas poliésteres.

O aditivo estabilizante foi o BRUGGOLEN<sup>®</sup> H10 fornecido pela Brüggemann-Group Chemical. Segundo o fabricante este aditivo é um agente de proteção muito eficiente contra a degradação térmica do polímero durante o processamento, sendo indicado principalmente para poliamidas e poliésteres. Algumas aplicações típicas do BRUGGOLEN<sup>®</sup> H10 incluem: estabilizar o

polímero durante o processamento contra a descoloração e degradação; co-estabilizante para antioxidantes; prolongar a vida útil de polímeros sob condições de envelhecimento de calor; estabilizar grupos terminais de modo a evitar a despolimerização. Além disso, o BRUGGOLEN<sup>®</sup> H10 apresenta como vantagem volatilidade muito baixa e estabilidade ao calor em temperaturas mais elevadas de processamento. O nível recomendado de adição de BRUGGOLEN<sup>®</sup> H10 é de aproximadamente 0,1 - 0,3%, de acordo com as propriedades desejadas das peças poliméricas acabadas (Bruggemann-Chemical, 2007).

O Bruggolen é um fosfito e sua fórmula molecular é H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P.xNa, a sua estrutura química geral está apresentada na Figura 4.1.

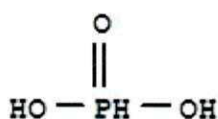


Figura 4.1 - Estrutura Molecular do Bruggolen H10.

Fonte: <http://www.guidechem.com/dictionary/15475-67-9.html>

O aditivo extensor de cadeia empregado nesse estudo foi o POLYAD PR 002. Trata-se de uma blenda composta pelos aditivos Joncryl 4368 e Joncryl 4370, ambos fornecido pela BASF, na forma de grânulos. Segundo o fabricante, esta mistura de aditivos maximiza a viscosidade do fundido pela formação de ramificações onde elevada resistência do fundido é necessária, a exemplo da moldagem por sopro e da fabricação de espumas (Sokolowski, 2010). Nesse estudo para simplificar a compreensão adotaremos a nomenclatura Joncryl para designar o POLYAD PR 002.

De acordo com Sokolowski (2010) o Joncryl é composto de três classes de monômeros em composições patenteadas: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epoxi). Na Figura 4.2 está apresentada a estrutura química geral deste aditivo extensor.

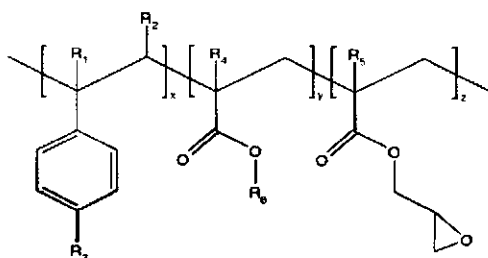


Figura 4.2 - Estrutura química geral do extensor oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi. Onde R1-R5 são H, CH<sub>3</sub>, um cadeia alifática, ou combinações deles; R6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20. Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z diferentes grades de Joncryl são possíveis.  
Fonte: Villalobos et al. (2006); Sokolowski (2010).

Segundo o fornecedor o POLYAD PR 002, apresenta massa molar (Mw) de 6800 g/mol; transição vítrea de 54°C; massa de Epóxi equivalente a 285 g/mol; funcionalidade de 4; faixa de temperatura de uso compreendida entre 170 a 300°C e dosagem de aplicação recomendada entre 0,1 a 2,0% (BASF, 2012).

#### 4.2 Métodos

Antes da etapa de processamento o polímero (PHB) foi seco em estufa à vácuo a 30°C por um período de 24 h<sup>2</sup>, em alguns estudos (Botana *et al.*, 2007 e 2010) os polímeros foram secos a temperaturas de 60 e 80°C, porém acredita-se que como o PHB possui massa molar de 600.000 g/mol e por ser hidrofóbico a variação da temperatura não tenha influência quanto a evitar que a umidade do ambiente difunda para o polímero quando retirado da estufa, fato corroborado pelo estudo de Mendes (2009), que mesmo não utilizando o PHB Biocycle 1000, obteve valores de 1% em testes de teor de umidade para o PHB e para o PHBV (com 3 a 12% de Hidroxivarelato).

Quanto aos aditivos, estes foram administrados *in natura* para evitar alterações das suas propriedades, pois em estufa o Bruggolen apresentou aumento de massa e derretimento parcial e o Joncryl apresentou alteração de cor, sugerindo degradação dos mesmos. Em seguida, amostras de PHB, sem e

<sup>2</sup> A seleção da temperatura de 30°C em estufa a vácuo foi devido a necessidade de não expor o material a temperatura acima da temperatura ambiente antes do processamento, fins evitar qualquer alteração em suas propriedades.



com os aditivos (Bruggolen e Joncryn), foram preparadas em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC, utilizando rotores do tipo *roller* operando a uma velocidade de 60 rpm por 20 min. Foram avaliadas três temperaturas da parede da câmara de processamento (160, 170 e 180 °C). As quantidades de Bruggolen e Joncryn empregadas neste estudo foram de 0,3% e 1,0% respectivamente, de acordo com sugestão de seus respectivos fabricantes.

### 4.3 Caracterização

#### 4.3.1 Análise do Processamento

As medidas reológicas foram determinadas através das curvas de torque e temperatura versus o tempo, obtidas no misturador interno Figura 4.3.



Figura 4.3 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.

Fonte: Própria

#### 4.3.2 Taxa de Escoamento do Fundido (MFR)

As medidas do Taxa de Escoamento do Fundido das amostras foram conduzidas de acordo com a norma ASTM D1238, em plastômetro de extrusão modelo MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda (Figura 4.4). As amostras do branco (PHB puro) e do PHB aditivado (contendo Bruggolen ou Joncryn) foram secas em estufa a 30°C durante 24 horas antes da realização dos ensaios. Utilizou-se inicialmente a condição sugerida para o polietileno 2,160 Kg e 190°C, por inexistir uma condição específica para o PHB. Entretanto, de acordo com

observação de Cipriano (2012) devido a elevada degradação térmica deste polímero, ocorrida sob essas condições operacionais, a temperatura foi reduzida para 180°C; e o peso de 1,2 Kg e tempo de residência de 5 minutos. Para o PHB puro também foi testada a condição empregando carga de 2,16 Kg e 180°C.

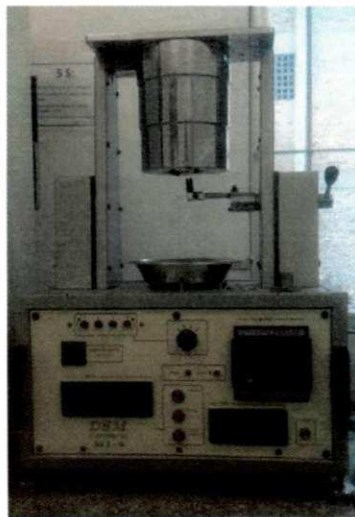


Figura 4.4 - Plastômetro modelo MI-3 da DSM Instrumentação Científica Ltda.  
Fonte: Própria

O Taxa de Escoamento do Fundido (MFR), em gramas por minuto, foi calculado de acordo com Eq. (4.1) contida no manual de operação do equipamento.

$$\text{MFR} = 600 \cdot \frac{\bar{X}}{t} \quad (4.1)$$

onde:

$\bar{X}$  = média das pesagens das amostras válidas

$t$  = Tempo que o pistão percorre o comprimento nesse caso  $t = 10$  min

#### 4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras de PHB puro e aditivado foram realizadas em equipamento da marca TA Instrumentos, modelo Q20 (Figura 4.5), utilizando cadinho de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa aproximada das amostras de 5 mg. Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25°C a 185°C, resfriamento até 25°C, e reaquecimento até 185°C. A taxa de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10 °C/min em todas as rampas.



Figura 4.5 – Equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).  
Fonte: Própria

Os resultados apresentados neste estudo foram obtidos a partir da tabela numérica com a tríade tempo-temperatura-fluxo de energia fornecida pelo software do equipamento de DSC, para cada teste.

A cristalinidade relativa ou fração do polímero cristalizada – em relação ao total cristalizado durante o evento – ( $x$ ) foi avaliada em função do tempo ( $t$ ) determinando-se a área entre a curva ( $J$ ) e uma linha de base virtual ( $J_0$ ), definida como a reta entre os pontos inicial e final Eq.(4.2):

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (4.2)$$

Onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (4.3)$$

O parâmetro  $E_0$  – a área entre o pico  $J$  e a linha de base  $J_0$  – é a energia total liberada durante o evento exotérmico de cristalização Eq. (4.3). O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável ( $\Delta H_c$ ) foi avaliado de acordo com a Eq. (4.4):

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{w_P m_S} \quad (4.4)$$

Onde:  $m_S$  é a massa de amostra e  $w_P$  é a fração mássica de PHB cristalizável.

Como neste caso para o PHB temos que  $w_P \equiv 1$  a Eq. (4.4) se reduz a:

$$\Delta H_x = \frac{E_0}{m_S} \quad (4.5)$$

A mudança de cristalinidade durante o evento ( $\Delta X_c$ ) foi estimada de acordo com Eq. (4.6) como:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H_x}{\Delta H_m^0} \quad (4.6)$$

Onde  $\Delta H_m^0 = 146$  J/g corresponde ao calor de fusão do PHB 100% cristalino (Barham *et al.*, 1984).

Para testes não isotérmicos a taxa de aquecimento  $\phi$  constante a temperatura ( $T$ ) é uma função linear do tempo ( $t$ ) como mostrada pela Eq. (4.7):

$$T = T_0 + \phi(t - t_0) \quad (4.7)$$

Onde  $T_0 = T(t_0)$ , corresponde a um ponto de localização arbitrária.

O tempo desde o início do evento também foi definido Eq. (4.8):

$$\tau = t - t_1 \quad (4.8)$$

Agora definindo  $\tau$  pela equação anterior e depois reconhecer que  $T$  é uma função linear de  $\tau$ :

$$T = T_1 + \phi\tau$$

onde  $T_1 = T(t_1)$ . É necessário também definir  $\phi = dT/d\tau$ .

No gráfico  $x$  versus  $T$  são determinadas as temperaturas inicial ( $T_1$ ) e final ( $T_2$ ) do evento como sendo aquelas em que transformação atinge 1% e 99% do total, respectivamente. O intervalo de cristalização foi então definido de acordo com Eq. (4.9) como:

$$\Delta T_c = |T_2 - T_1| \quad (4.9)$$

No mesmo gráfico foi avaliada a temperatura média  $T_{\frac{1}{2}}$  no ponto em que a transformação atinge 50% do total.

No gráfico  $x$  versus  $t$  os tempos em que a transformação atingiu diferentes valores de  $x$  puderam ser estimados. Taxas médias de cristalização puderam ser avaliadas a partir dos mesmos; em particular, através das Eqs. (4.10) e (4.11):

$$c_{1-99\%} = \frac{0.98}{t_{99\%} - t_{1\%}} \quad (4.10)$$

$$c_{20-80\%} = \frac{0.6}{t_{80\%} - t_{20\%}} \quad (4.11)$$

A primeira foi denominada de média global e a segunda de média central. Podendo obviamente outras médias serem definidas e avaliadas.

O tempo necessário para que 50% do material cristalize  $\tau_{\frac{1}{2}}$  foi obtido como a diferença entre o tempo  $x = 50\%$  e a  $x = 0.1\%$ ;  $\tau_{\frac{1}{2}}$  é inversamente proporcional à taxa de cristalização durante a primeira metade do evento.

O fluxo de energia normalizado foi avaliado dividindo a "altura" do pico  $|J - J_0|$  pela área total do mesmo, o que resulta ser igual à taxa pontual de cristalização  $c$  na Eq.(4.11); obtida a partir da Eq. (4.12):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (4.12)$$

A taxa máxima de cristalização ( $c_{max}$ ) foi determinada pelo pico do gráfico  $c$  versus  $t$  ou  $T$ .

No gráfico  $c$  versus  $T$  foi determinada a temperatura (pico) de cristalização  $T_c$ . Para eventos de fusão, a temperatura pico é simbolizada  $T_p$ . Em caso de picos duplos – explícitos ou ocultos (ombros) –  $T_c$  corresponde ao pico maior ou principal; a temperatura do pico menor ou secundário é simbolizada  $T'_c$  ou  $T_s$ .

No presente estudo, a assimetria dos picos foi caracterizada através da diferença entre a temperatura do pico é a temperatura da média, Eq.(4.13):

$$\Delta T_{1/2} = T_c - T_{1/2} \quad (4.13)$$

A assimetria positiva ( $T_c > T_{1/2}$ ) correspondeu a picos com cabeça maior que cauda, e a assimetria negativa ( $T_c < T_{1/2}$ ) a picos com cauda maior que a cabeça. Nos picos simétricos  $\Delta T_{1/2} = 0$ .

Todos os parâmetros – exceto os tempos inicial e final do evento, que são estimados visualmente – foram avaliados numericamente com o programa INTEGRAL<sup>3</sup> com o objetivo de assegurar a consistência dos valores obtidos para os diferentes testes.

---

<sup>3</sup> Programa INTEGRAL, © 2010 by Eduardo Luis Canedo. Versão 3 de 25-11-2012.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como descrito em Materiais e Métodos, as amostras do PHB, sem e com aditivos (estabilizante Bruggolen H10 e extensor de cadeia Joncryl, foram acondicionadas por períodos de 24 a 48 horas em estufa a vácuo a 30°C, para evitar influência de difusão de umidade do ambiente para o polímero, antes de serem processadas em um misturador interno operando a 60 rpm por 20 minutos em três temperaturas da parede da câmara (160°C, 170°C e 180°C).

Inicialmente foi avaliada a influência da presença dos aditivos e das temperaturas de processamento empregadas na estabilidade térmica do PHB através de medidas reológicas determinadas pelas curvas de torque e temperatura versus o tempo, extraídas do Haake Rheomix 3000QC através do software PolySoft.

Com a finalidade de confirmar os resultados obtidos pela reometria foram feitas medidas do Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) do PHB e do PHB em presença dos aditivos. Para este ensaio, inicialmente, fez-se o quarteamento manual<sup>4</sup> e em seguida as amostras foram mantidas em estufa a vácuo sob temperatura de 30°C, por um tempo médio de 24 horas. Passado este período, visando garantir a reprodutibilidade dos testes, as amostras foram retiradas da estufa e mantidas em um dessecador antes da realização dos ensaios mantendo-as, na medida do possível, em um ambiente experimental controlado, evitando que fatores ambientais, como a umidade, interferissem nos resultados.

Observou-se a necessidade de adaptar as condições de ensaio sugeridas pela norma ASTM D1238-04. Isso porque, a 190°C não foi possível obter amostras válidas com resultados mensuráveis. Brunel (2008) e Cipriano (2012) também tiveram dificuldades em realizar suas análises e, da mesma forma, adaptaram o ensaio para o PHB. Assim, nesse estudo, foram testadas as temperaturas de 160°C, 170°C e 180°C tendo sido esta última a ideal para as medições. O equipamento foi estabilizado nessa temperatura (180°C), e o ensaio iniciado após aproximadamente 5 minutos (300 s) de residência do polímero sob

---

<sup>4</sup> Quarteamento é o processo de redução da amostra a pequenas porções representativas da amostra inicial. Esta operação pode ser manual ou mecânica.

esta condição. A carga empregada foi de 1,2 Kg, entretanto, também foram realizados ensaios com 2,16 Kg para as amostras de PHB puro, com a finalidade de obter o valor da pseudoplasticidade do mesmo e assim poder avaliar se o lote de PHB estudado possuía este parâmetro próximo aos da literatura consultada. Testes com o PHB como recebido também foram realizados para comparar os valores com o apresentado na ficha técnica do produto e com os obtidos por Cipriano (2012) em estudo anterior.

Os polímeros fundidos são líquidos *viscoelásticos*, cujo comportamento reológico não pode ser descrito somente pela viscosidade. Na câmara de processamento do misturador interno o movimento do fundido é predominantemente um escoamento de cisalhamento<sup>5</sup>. De acordo com Canedo (2010) nos escoamentos de cisalhamento estacionários a viscoelasticidade do fluido se manifesta somente na pseudoplasticidade<sup>6</sup>. Além disso, nesse tipo de escoamento a componente viscosa do fluido determina a deformação dos elementos materiais e a dissipação de energia mecânica, fenômenos fundamentais para o processamento de sistemas poliméricos. Para taxas de cisalhamento suficientemente elevadas, a viscosidade de quase todos os polímeros fundidos é inversamente proporcional a uma potência da taxa de cisalhamento comportamento esse conhecido como lei da potência<sup>7</sup>. (Canedo, 2010; Canedo, 2013).

É possível estimar, a partir de expressões matemáticas, a viscosidade e a taxa de cisalhamento para o teste de Taxa de Escoamento do Fundido (MFR).

A taxa de cisalhamento (em  $s^{-1}$ ) na matriz do plastômetro padronizado (ASTM D1238) em um teste de Taxa de Escoamento do Fundido pode ser avaliada de acordo com a Eq. (5.1):

$$\dot{\gamma} = 1,845 \frac{MFR}{\rho} \quad (5.1)$$

---

<sup>5</sup> Para taxas de cisalhamento suficientemente baixas todos os polímeros fundidos se comportam como fluidos newtonianos, com viscosidade constante, independente da taxa de cisalhamento. Os fluidos em que a viscosidade não é constante e, portanto, não cumprem com a lei de Newton, são chamados fluidos não newtonianos. Os fluidos para os que o desvio do comportamento newtoniano consiste exclusivamente na dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento são chamados fluidos newtonianos generalizados (Canedo, 2013).

<sup>6</sup> Dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento

<sup>7</sup> O modelo da lei da potência, também conhecido como modelo de Ostwald-de-Waele, é modelo reológico mais simples para fluidos não newtonianos generalizados. Os materiais que se comportam de acordo com este modelo são conhecidos como "fluidos da lei da potência".



Onde:

MFR é o "Taxa de Escoamento do Fundido" (g/10min) e  $\rho$  é a densidade do fundido à temperatura do teste (g/cm<sup>3</sup>), e a viscosidade aparente (em Pas) correspondente a Eq.(5.2):

$$\eta \approx \frac{4,86\rho F_p}{\text{MFR}} \quad (5.2)$$

onde  $F_p$  é a massa do peso utilizado (g)(Rauwendaal, 2001).

Para  $\eta = 1$  a viscosidade independe da taxa de cisalhamento e a lei da potência se reduz a lei de Newton.

Para a maioria dos fluidos não newtonianos  $0 < \eta < 1$ , o que significa dizer que a viscosidade do fluido diminui com o aumento da taxa de cisalhamento.

Para  $\eta > 1$ , a viscosidade do fluido aumenta com a taxa de cisalhamento, os fluidos com esse comportamento são chamados de pseudoplásticos e dilatantes, respectivamente (Canedo, 2010).

De acordo com a literatura (Ellis e Smith, 2009) a densidade do PHB amorfo a temperatura ambiente é  $\rho_0 = 1,177 \text{ g/cm}^3$ , e o coeficiente de expansão térmica linear é  $b = 6,0 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . A densidade do fundido à temperatura  $T$  pode ser avaliada como mostrado na Eq.(5.3):

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + 3b(T - T_0)} \quad (5.3)$$

Assumindo  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ , a densidade a  $180^\circ\text{C}$  é  $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$ .

De acordo com Canedo (2010), uma estimativa aproximada do índice de pseudoplasticidade local  $n$  pode ser obtida a partir da Eq.(5.4):

$$n \approx 1 + \frac{\log(\eta_2) - \log(\eta_1)}{\log(\dot{\gamma}_2) - \log(\dot{\gamma}_1)} \quad (5.4)$$

Onde 1 e 2 correspondem aos índices determinados à mesma temperatura para 1,2 Kg e 2,16 Kg.

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas com o objetivo de determinar como as temperaturas de processamento


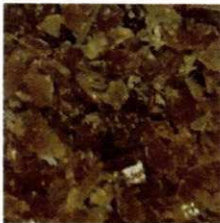
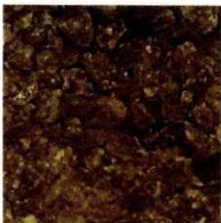


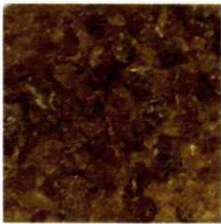

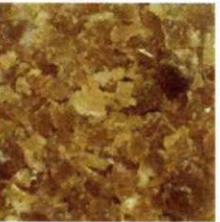
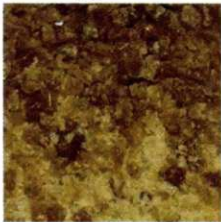
empregadas e a presença dos aditivos interferiram nas transições térmicas e na taxa de cristalinidade do PHB. Para esse ensaio não houve secagem prévia do polímero, entretanto teve-se o cuidado de manter as mesmas condições de ensaio bem como a mesma quantidade de amostra.

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as composições das amostras estudadas, bem como os parâmetros, condições de processamento e suas respectivas codificações. Ilustrativamente na Tabela 5.2 estão apresentadas as imagens das amostras após o processamento nas suas respectivas temperaturas de processamento. A escolha dos teores de aditivo utilizados (0,3% de Bruggollen e 1,0% de Joncryn) se deu em função da recomendação de seus respectivos fabricantes e de estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa de polímeros da UFCG.

Tabela 5.1 - Composição e codificação das amostras preparadas.

Temperatura (°C)	Composição	Massa Polímero/Aditivo (g)	Código
160	PHB	247,1	P1, P2
170	PHB	247,1	P3, P4
180	PHB	247,1	P5, P6
160	PHB+Bruggollen	247,1/0,741	B2
170	PHB+Bruggollen	247,1/0,741	B3, B4, B5
180	PHB+Bruggollen	247,1/0,741	B6, B7
160	PHB+Joncryn	247,1/2,471	J1, J2, J3, J4
170	PHB+Joncryn	247,1/2,472	J8, J9
180	PHB+Joncryn	247,1/2,471	J10, J11

Tabela 5.2 – Imagens ilustrativas das cores das amostras após processamento em suas respectivas temperaturas e trituradas em moinho de facas.

Amostra	Temperatura de processamento		
	160°C	170°C	180°C
PHB Puro	 P1	 P3	 P5
PHB com 0,3% de Brugollen	 B2	 B4	 B6
PHB com 1,0% de Joncryn	 J1	 J8	 J10

Imagens Fonte: Própria

Observa-se que quanto maior a temperatura de processamento mais escuras as amostras se tornam. Segundo Pecanto (2008), quando processou o PHBV purificado em extrusora, também observou o escurecimento do material e considerou que o fato possa ser oriundo de um processo termodegradativo do material, conforme literatura por ela consultada, porém outros pesquisadores, Sharma e Ray (1995) e Guillet *et al.* (1995), acreditam que o escurecimento pode ser resultado de resíduos de bactérias ou de solventes de extração, sendo necessário mais estudos para confirmar a razão do escurecimento.

### 5.1 Reometria de Torque

As composições foram dimensionadas em peso de polímero e aditivo para que o preenchimento de 80 a 90% da câmara fosse garantido quando o material estivesse totalmente fundido, para tal foi empregado o cálculo do fator de

preenchimento da câmara (Canedo, 2013) em que a massa de batelada ( $m$ ) necessária foi calculada a partir da Eq. (5.5):

$$m = \rho f V_F \quad (5.5)$$

onde  $\rho$  é a densidade do material processado,  $V_F$  é o volume livre da câmara de processamento com os rotores montados e a porta de alimentação fechada, e  $f \leq 1$  é fator de preenchimento da câmara, isto é, a fração do volume disponível  $V_F$  que é ocupada pelo material.

Como o volume do material, devido à densidade aparente do PHB, foi maior do que a capacidade da câmara de processamento, a alimentação do polímero foi realizada por um período de aproximadamente 1 minuto, tempo necessário para que o material iniciasse a uma certa compactação e amolecimento e assim se acomodasse no volume disponível sem que o torque máximo de segurança do misturador fosse ultrapassado, fator observável na variação do torque no período de até 1 minuto na Figura 5.1.

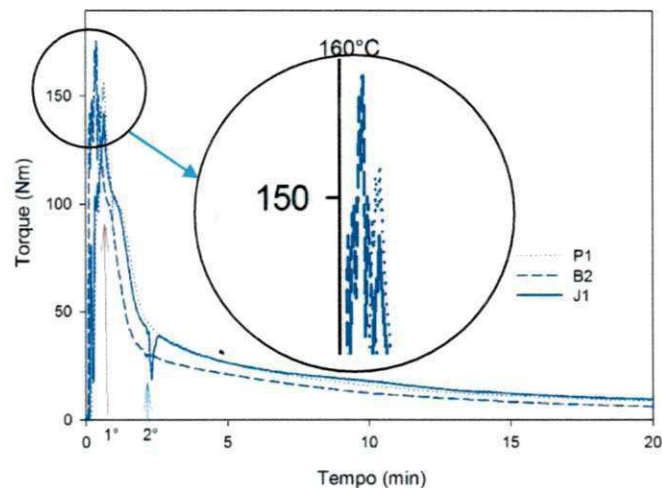


Figura 5.1 - Torque versus Tempo - PHB 160°C (sem e com aditivação).

Isso resultou na elevação do torque de forma não contínua no 1º evento destacado na Figura 5.1, até um valor máximo de aproximadamente 175 Nm; depois de  $t = 5$  min este valor foi reduzido para aproximadamente 25 Nm devido à fusão total do polímero e após este tempo foi diminuindo gradativamente até

um valor de aproximadamente 10 Nm para polímero puro no tempo total de processamento (20 min). Para as amostras aditivadas pode-se observar, no 2º evento destacado na mesma figura, que no tempo de aproximadamente 2,5 minutos, houve uma queda do torque devido à abertura da câmara para que o aditivo fosse incorporado à amostra. Este parâmetro foi definido de forma que se diferenciasse das condições definidas em outros estudos do grupo com a finalidade de se identificar e avaliar alguma influência nos resultados. Observou-se que, após a aditivação, houve a diminuição gradativa do torque até um valor de aproximadamente 6 Nm para o tempo total de processamento (20 min) para o sistema aditivado com Bruggolen e 10 Nm para aquele aditivado com Joncryl.

No que se refere à relação da temperatura do material em função do tempo (Figura 5.2), observa-se que inicialmente ocorre uma diminuição da mesma, atribuída às trocas de calor com o ambiente ocorrido durante a abertura da câmara para alimentação do polímero. Em seguida, a temperatura aumenta e atinge um platô em aproximadamente 10 min tanto para o PHB Puro como para os sistemas aditivados com Joncryl ou com Bruggollen.

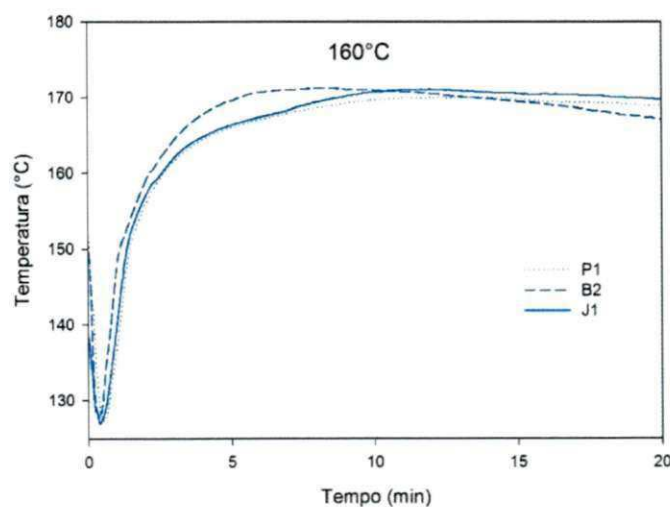


Figura 5.2 - Temperatura versus Tempo - PHB 160°C (sem e com aditivação)

Na Figura 5.3 estão apresentadas as curvas de torque e temperatura versus tempo obtidas para o PHB puro ( $P_n$ )<sup>8</sup>, processados em misturador interno

<sup>8</sup> O "n" se refere ao número de repetições das amostras processadas.

do reômetro de torque Haake operando a 160°C, com velocidade dos rotores de 60 rpm e durante 20 min. Na Figura 5.4 estão apresentados os mesmos resultados para a amostra do PHB aditivado com Joncryl (J<sub>n</sub>). A fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados, o PHB foi processado em duplicata e o sistema PHB/Joncryl em quadruplicada. Observa-se uma boa reprodutibilidade dos dados, sendo a diferença entre as curvas de torque e temperatura muito pequenas, especialmente para o PHB puro (Figura 5.5). Resultado semelhante foi observado para todas as outras formulações.

Em estudo realizado por Duarte (2013) empregando como matrizes poli (tereftalato de etileno) – PET, virgem e pós-consumo, a autora já havia demonstrado a boa reprodutibilidade das curvas de torque e temperatura versus tempo obtidas no misturador interno empregado neste trabalho.

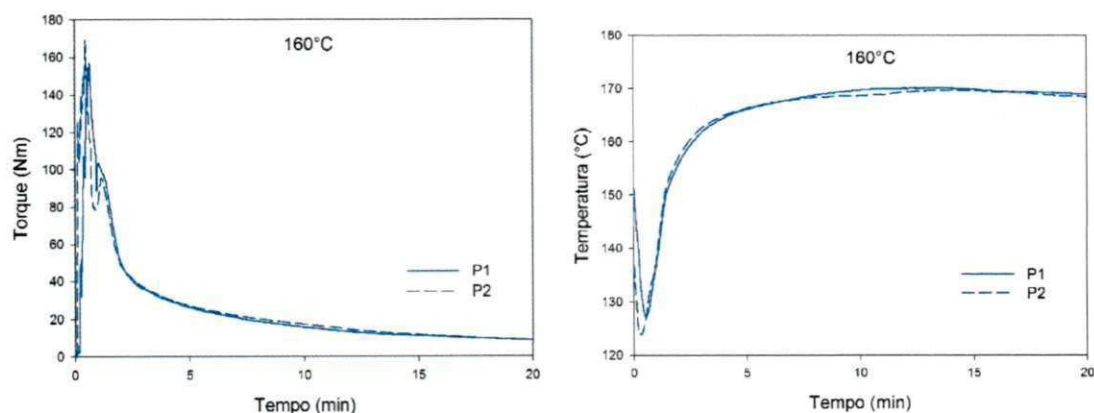


Figura 5.3 - Torque e Temperatura versus Tempo para o PHB Puro processado na temperatura de 160°C

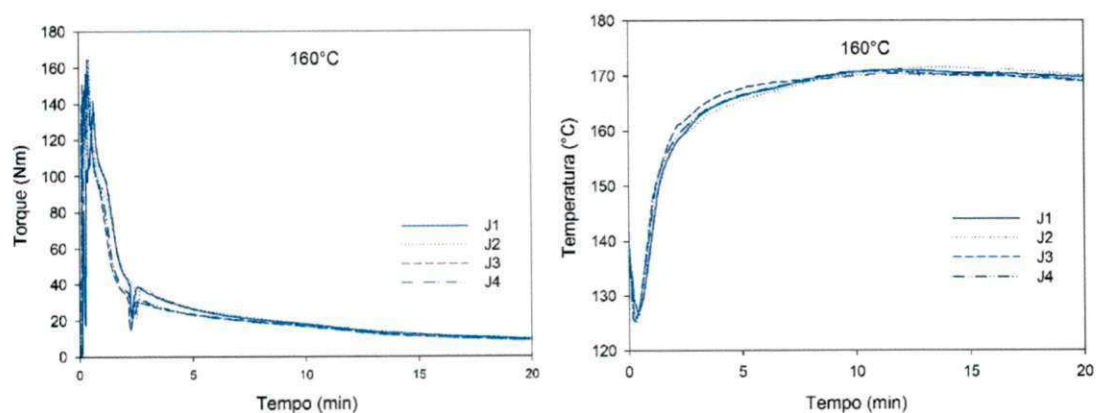


Figura 5.4 - Torque e Temperatura versus Tempo do PHB aditivado com Joncryl e processado na temperatura de 160°C

Nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 estão apresentados os resultados de Torque e Temperatura versus Tempo por faixa de temperatura de processamento das amostras sem e com aditivo. De acordo com os resultados, as amostras processadas a temperatura de 160°C, tanto as puras como as aditivadas apresentaram curvas de torque e de temperatura versus tempo, similares (Figura 5.5). Para a temperatura de processamento de 170°C houve diferenciações nos primeiros 10 minutos, porém após este tempo as curvas praticamente coincidiram (Figura 5.6). Observa-se que apenas para as amostras aditivadas com Joncryl na temperatura de 180°C (Figura 5.7) a partir do tempo de 10 minutos houve uma sutil influência deste aditivo na redução do platô de torque e de temperatura quando comparado com o PHB puro. A 180°C o processamento das composições, excetuando-se no tempo aproximado de 2,5 minutos, quando ocorria a abertura da câmara para aditivação do polímero, as curvas também praticamente não se distinguem.

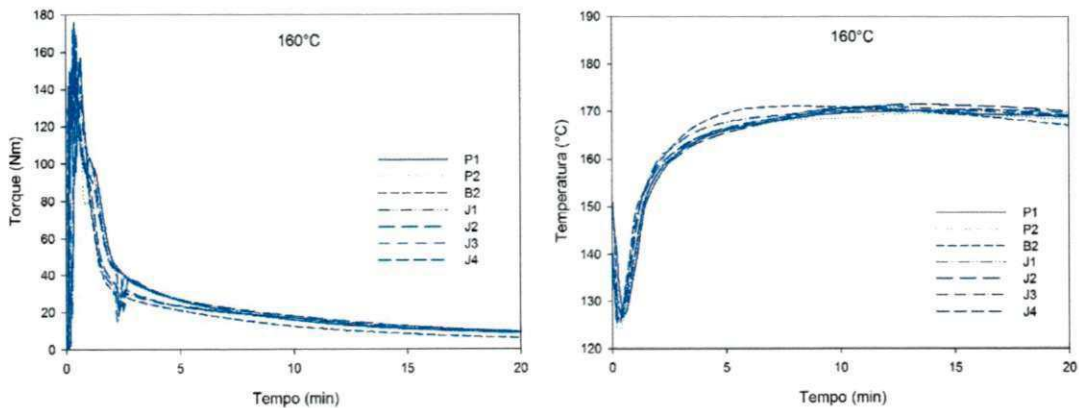


Figura 5.5 - Torque e Temperatura versus Tempo - PHB 160°C (sem e com aditivção)

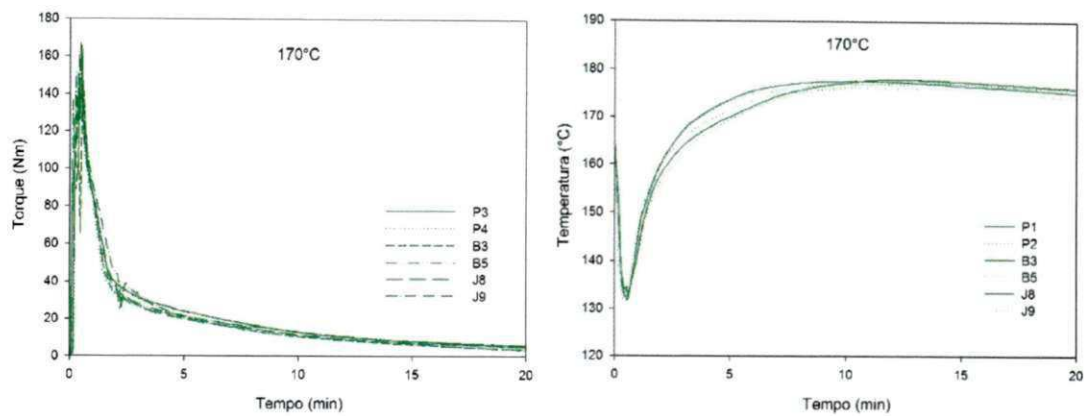


Figura 5.6 - Torque e Temperatura versus Tempo - PHB 170°C (sem e com aditivação)

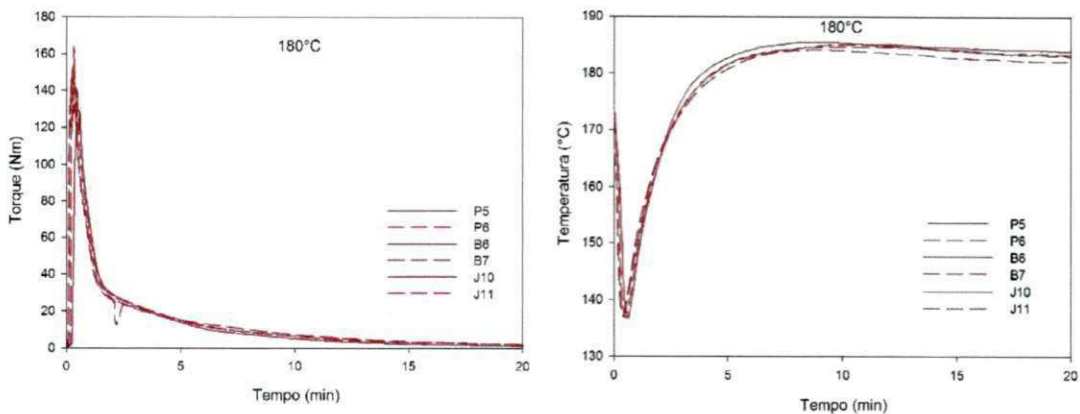


Figura 5.7 - Torque e Temperatura versus Tempo - PHB 180°C (sem e com aditivação)

Os valores de torque no tempo de 10 minutos para o PHB Puro processado nas temperaturas de 160, 170 e 180°C foram similares aos obtidos por Cipriano (2012), porém devido a degradação térmica do PHB a temperaturas acima da sua temperatura de fusão, observa-se que em todos os gráficos a partir do tempo de 10 minutos, quando atinge-se um platô praticamente estável na temperatura, as curvas de torque versus tempo apresentam coeficiente linear negativo, indicando que o processo degradativo permanece atuado sob o sistema independentemente de aditivado ou não. Outros estudos que também avaliaram a reometria de torque de PHB e PHBV puros, com velocidades de rotor, tempo e temperaturas diferentes do presente trabalho (em sua maiores com valores inferiores), também demonstraram o comportamento de suscetibilidade do PHB ao tempo e temperatura de processamento, encontrando



valores finais de torque na ordem de 6 a 0 Nm após um tempo médio de 10 minutos.

A quase ineficiência dos aditivos no processamento nas temperaturas estudadas necessita de aprofundamento, porém observado a estrutura química do PHB na Figura 3.8 após a cisão aleatória que ocorre com o mesmo, nota-se que um dos grupos reativos é um grupo vinílico e o outro um grupo carboxílico, assim quando comparado com a estrutura do Joncryl Figura 4.2, observa-se que apenas o segundo grupo irá se ligar, desta forma não sendo tão eficiente como foi no estudo de Duarte (2013) para o PET, onde todos os grupos reativos gerados no processo de degradação deste polímero se ligavam ao Joncryl. E quanto ao Bruggollen, observando sua classificação química como ésteres de ácido fosfórico, ou fosfito orgânico, normalmente empregado como estabilizante e extensor de cadeia para alguns poliésteres, da mesma forma que com o Joncryl todos os radicais gerados do PHB não se ligariam com os do Bruggollen, (amina, carboxila ou hidroxila) normalmente encontrados nos fosfitos.

## 5.2 Taxa de Escoamento do Fundido (MFR)

Na Tabela 5.3 e Figura 5.8 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio do Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) determinado na temperatura de 180°C. Os dados estão apresentados como uma média das determinações para todas as amostras: PHB virgem (como recebido, na forma de um pó branco); PHB puro e PHB aditivado (com 0,3% de Bruggollen e 1% de Joncryl) processados nas temperaturas de 160, 170 e 180 °C. Na Tabela 5.3 também estão apresentados os valores do erro onde nota-se que na medida do possível estes foram bem controlados (1% a 6%).

De acordo com os resultados, na temperatura de realização do ensaio definida (180 °C), o PHB virgem (como recebido) apresentou um Taxa de Escoamento do Fundido de 8,77 g/10 min (Figura 5.8a), valor um pouco superior ao descrito na ficha técnica do produto em anexo (6,5 g/10 min). Cipriano (2012) em seus estudos testou o PHB na mesma temperatura de ensaio e obteve valor semelhante (8,4 g/10min), enquanto o MFR do material realizado na temperatura de 190°C praticamente dobrou. Segundo a autora, tais resultados podem ser

atribuídos à baixa estabilidade térmica do PHB que possivelmente degradou durante o processamento, resultando numa drástica diminuição da viscosidade e, conseqüentemente, aumento do MFR.

De maneira geral, podemos observar que os valores de MFR das amostras seguiram um padrão semelhante, ou seja, aumentaram exponencialmente com o aumento da temperatura de processamento,  $160\text{ }^{\circ}\text{C} < 170\text{ }^{\circ}\text{C} < 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Figura 5.8b). Estes resultados sugerem uma possível degradação do PHB mesmo na presença dos aditivos (Bruggollen e Joncryl) indicando a diminuição da massa molar do polímero, visto que essa é proporcional à viscosidade e inversamente proporcional ao Taxa de Escoamento do Fundido (Barnes *et al.*, 1989; Cipriano, 2012). Observa-se também que, mesmo quando processado em temperatura inferior à de fusão ( $160^{\circ}\text{C}$ ), tanto o PHB puro quanto o aditivado, apresentaram aumento significativo do MFR o que pode indicar uma degradação parcial, confirmando a instabilidade térmica deste polímero.

Entretanto, ao compararmos os valores do Taxa de Escoamento do Fundido das amostras aditivadas (PHB/Joncryl e PHB/Bruggollen) com as amostras do PHB Puro, processadas a mesma temperatura, é possível perceber que a adição dos aditivos resultou em menores valores do Taxa de Escoamento do Fundido (Figura 5.8) o que significa dizer que estas apresentaram maior viscosidade e, conseqüentemente, maior massa molar. Esse comportamento sugere que os efeitos da temperatura de processamento na matriz do PHB foram atenuados pela presença dos aditivos, mesmo que de forma sutil. Esse efeito foi mais significativo para a amostra aditivada com Joncryl. Efeito semelhante foi observado por Brunel (2008) empregando aditivos nucleantes.

De acordo com os resultados de pseudoplasticidade  $n$  apresentados na Tabela 5.3 o PHB se comportou como um fluido não newtoniano, ou seja, a viscosidade do polímero foi reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento, nas três faixas de temperatura empregadas nesse estudo ( $160, 170$  e  $180^{\circ}\text{C}$ ).

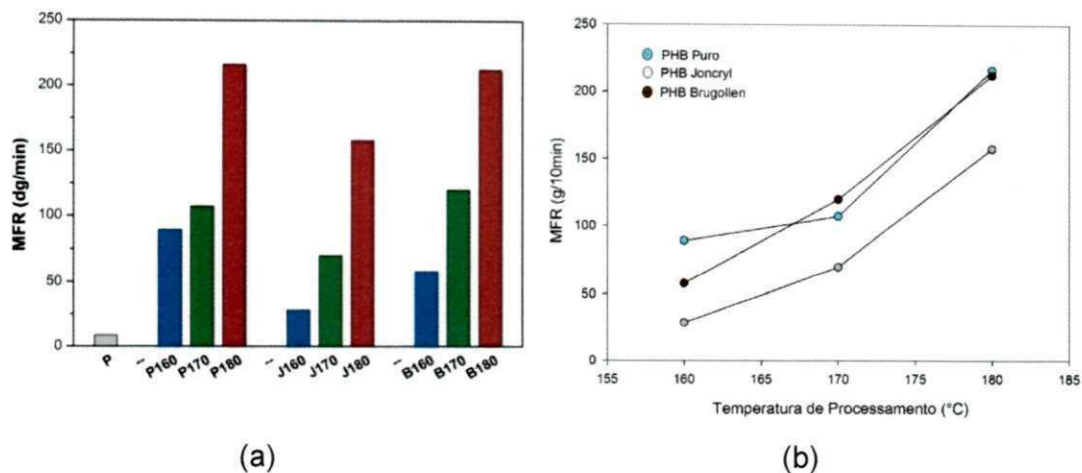


Figura 5.8 - Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) do PHB sem e com os aditivos nas três temperaturas de processamento empregadas.

Fica evidenciado na Figura 5.9b que, quando as amostras são sujeitas a um segundo processo térmico (teste MFR), na temperatura de 180°C, um efeito dos aditivos sobre o processo termodegradativo do PHB.

Todos os MFR das amostras processadas com Joncryl apresentam MFR inferior ao do PHB puro, enquanto que, para os processados com Bruggolen, esta redução em NFI só é manifestada na amostra processada a 160°C com pouco ou nenhum efeito nas processadas a 170 e 180°C. A redução do MFR foi mais acentuada para as amostras processadas com Joncryl..

Tabela 5.3 - Resultados Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) e pseudoplasticidade.

Formulação:	$T_p$	Peso: 1,2 Kg		
MFR	(°C)	MFR	$\sigma$	$\varepsilon$
PHB Puro	160	88,95	7,45	3,73
PHB Joncryn	160	28,13	3,15	0,76
PHB Brugollen	160	57,75	8,11	4,06
PHB Puro	170	106,99	7,21	2,95
PHB Joncryn	170	70,13	3,66	1,22
PHB Brugollen	170	119,64	15,98	7,15
PHB Puro	180	216,30	2,97	2,1
PHB Joncryn	180	157,60	16,45	9,50
PHB Brugollen	180	212,40	12,73	6,37

$T_p$  = Temperatura de processamento das amostras; MFR = Taxa de Escoamento do Fundido (valor médio) em g/10min;  $\sigma$  = desvio padrão do MFR, em g/10min;  $\varepsilon$  = "erro da média" do MFR, em g/10min

Tabela 5.4 - Resultados da Taxa de Escoamento do Fundido (MFR) e pseudoplasticidade.

Formulação:	$T_p$	Peso: 2.16 Kg		
MFR	(°C)	MFR	$\sigma$	$\varepsilon$
PHB Puro	160	22,96	2,76	0,63
PHB Puro	170	57,20	3,81	2,20
PHB Puro	180	200,40	6,35	3,67

$T_p$  = Temperatura de processamento das amostras; MFR = Taxa de Escoamento do Fundido (valor médio) em g/10min;  $\sigma$  = desvio padrão do MFR, em g/10min;  $\varepsilon$  = "erro da média" do MFR, em g/10min

Tomando-se os valores de MFR das tabelas 5.3 e 5.4 e aplicando-os na Eq. (5.4) obteve-se os seguintes valores de  $n$  (índice de pseudoplasticidade local) para o PHB puro processado a 160, 170 e 180°C respectivamente: 0,30, 0,48 e 0,89, o que demonstra que as temperaturas de processamento não alteraram a propriedade de viscoelasticidade do polímero.

A Tabela 5.5, apresenta a comparação dos valores de MFR das amostras aditivas com os das puras processadas nas mesmas faixas de temperatura, observa-se que as amostras processadas com Joncryn apresentaram menores valores de MFR do que as amostras puras e as

aditivadas com Bruggolen e desta última, na temperatura de processamento de 170°C o Bruggolen aparentemente promoveu uma leve degradação no sistema.

Tabela 5.5 - Comparação dos valores de MFR

Aditivo	160°C	170°C	180°C
J/P	0,68	0,34	0,27
B/P	0,35	-0,12	0,02
J/B	0,51	0,41	0,26

### 5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras de PHB, aditivadas e não aditivadas, foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), seguindo o procedimento descrito na seção 4.4.3.

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 ilustram o comportamento térmico do PHB processado nas temperaturas de 160, 170 e 180°C por 20 minutos.

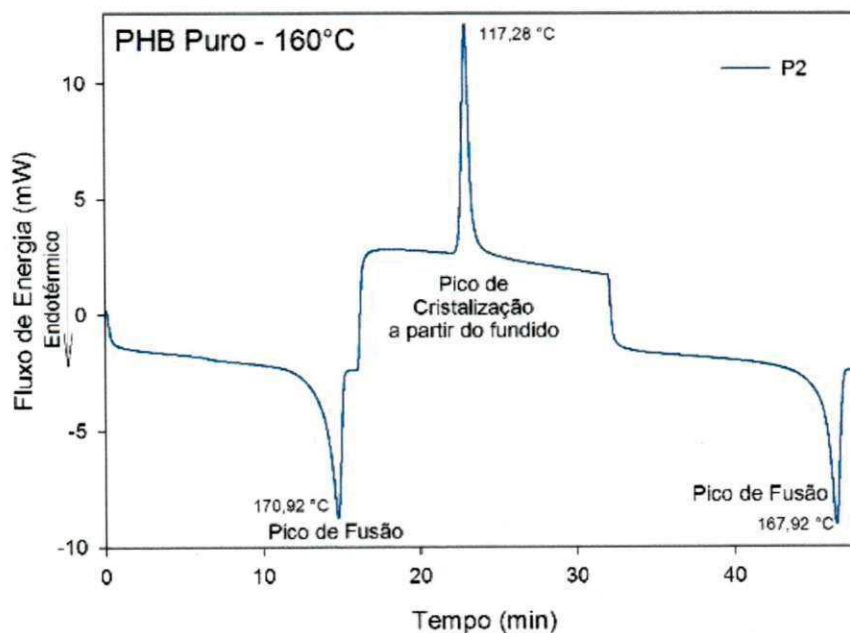


Figura 5.9 - DSC - PHB Puro Processado a 160°C, sob sob taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min.

Para uma amostra de PHB puro observa-se na Figura 5.9 que a primeira fusão resulta em um pico simples, um pouco assimétrico (com um “pé” antes do pico); o ponto de fusão é aproximadamente de 171,00 °C.

A cristalização ocorre em uma única e rápida etapa, com um pico assimétrico com “cauda” após o mesmo, simples, curto e alto, correspondente à “cristalização a partir do fundido” (*melt crystallization*) durante o resfriamento. O valor da temperatura de cristalização é de aproximadamente 117,00 °C.

Finalmente, a segunda fusão se apresenta na forma de um pico também simples, com um discreto ombro (ou pico “oculto”) no início do mesmo. O ponto de fusão durante a segunda fusão é bem próximo ao valor da primeira, aproximadamente de 168,00 °C. Perfil semelhante ao obtido por Brunel (2008), ao realizar DSC de uma amostra de PHB puro processada em uma extrusora com perfil médio de 160 °C de temperatura.

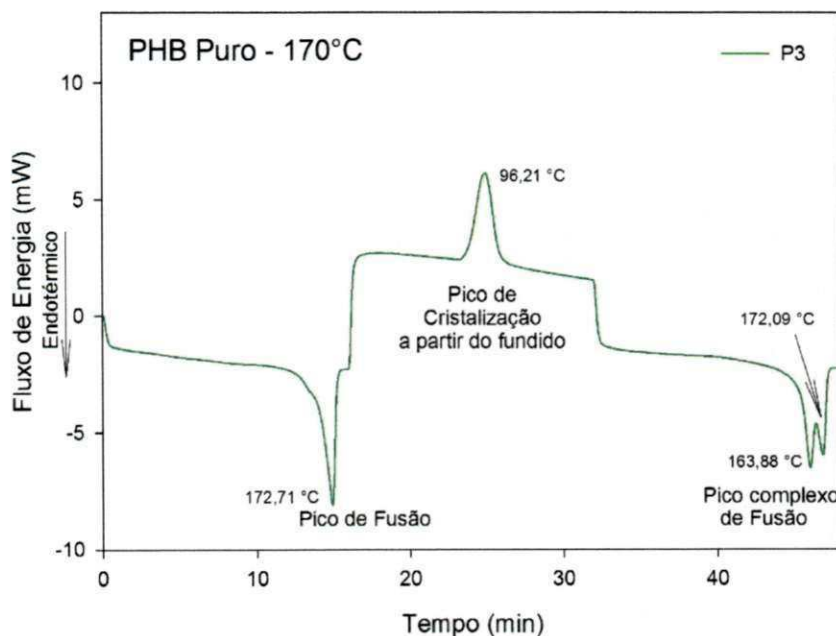


Figura 5.10 - DSC - PHB Puro Processado a 170°C, sob sob taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, fluxo de N<sub>2</sub> de 50 ml/min.

Para uma amostra processada na temperatura de 170°C, a primeira fusão resulta em um pico complexo (pico “oculto” antes do pico), assimétrico; o ponto de fusão é de aproximadamente 172,00 °C.

A cristalização apresenta um pico mais largo e raso do que o da amostra processada a 160°C. O pico de cristalização é simples e relativamente simétrico. O valor deste pico foi de 96,00 °C aproximadamente. A cinética de cristalização teve seu perfil alterado, não se compreende completamente a razão desta mudança, mas acredita-se que é atribuída ao processo termodegradativo do PHB.

Já a segunda fusão apresenta-se na forma de um pico complexo, com dois picos quase da mesma altura. O ponto de fusão durante a segunda fusão foram de aproximadamente 170°C (163,00 e 172,00 °C).

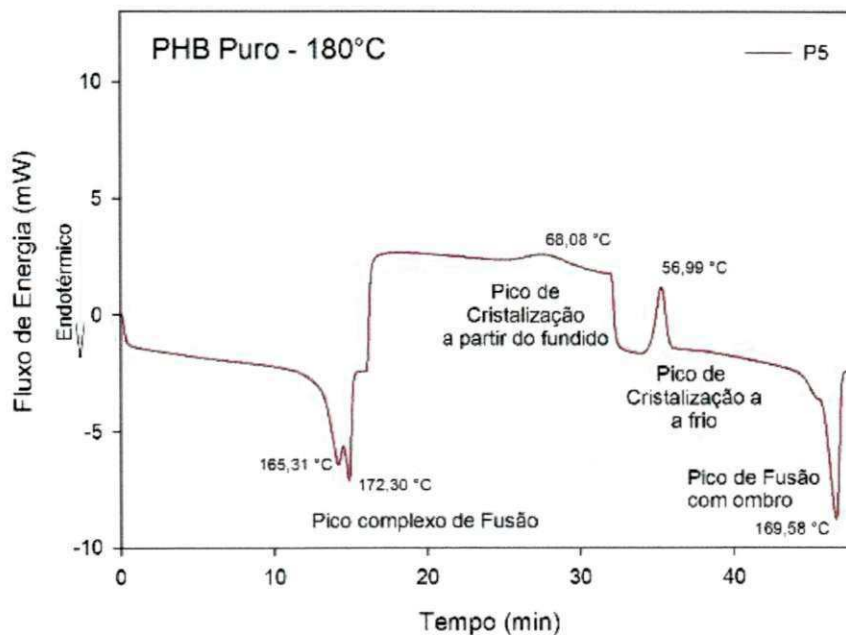


Figura 5.11 - DSC - PHB Puro Processado a 180°C, sob taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, fluxo de N2 de 50 ml/min.

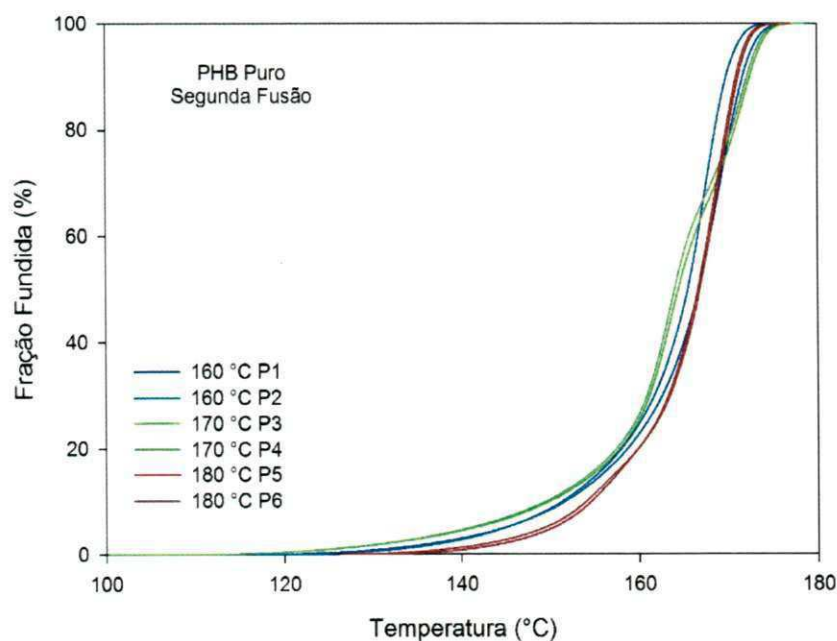
Para a amostra processada a 180°C a primeira fusão resulta em um pico complexo (pico duplo, menor-maior, mas de intensidade equivalente), bastante assimétrico (com um “pé” antes do pico); o ponto de fusão do maior pico é de 172,00 °C.

A cristalização apresenta-se dividida: se inicia com um pico largo e bastante raso quando comparado as dos processamentos anteriores, correspondente à “cristalização a partir do fundido” durante o resfriamento, e se completa com um pico estreito e agudo, correspondente à cristalização a partir

do estado sólido durante o reaquecimento. Os picos de cristalização são simples e relativamente simétricos na ordem de 68,00 e 57,00 °C respectivamente. A cristalização mais lenta para amostra processada a 180°C demonstra uma redução na cinética de cristalização do PHB, fato observado em outros estudos, Mendes (2009) e Rosário (2005), nos quais o PHB ou PHBV foi processado em temperaturas próximas a 180°C.

Finalmente, a segunda fusão se apresenta na forma de um pico também complexo, mas desta vez formado por um pico principal com um discreto ombro (ou pico “oculto”) no início do mesmo. O ponto de fusão durante a segunda fusão, 170°C, é similar ao da primeira.

Para verificar a reprodutibilidade dos dados, foram conduzidos testes com repetições a partir de amostras processadas em ocasiões distintas. Tomando-se como referência o segundo aquecimento, pode-se observar nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14 a invariabilidade tanto da taxa de fusão (mais de 80% entre 160 °C e 170°C), quanto nos formatos dos picos para cada faixa de temperatura em que as amostras foram de processadas, ou seja, pico simétrico e agudo para os processados a 160 °C, pico duplo para as processadas a 170 °C e pico assimétrico e complexo (com ombro) para as amostras processadas a 180°C.





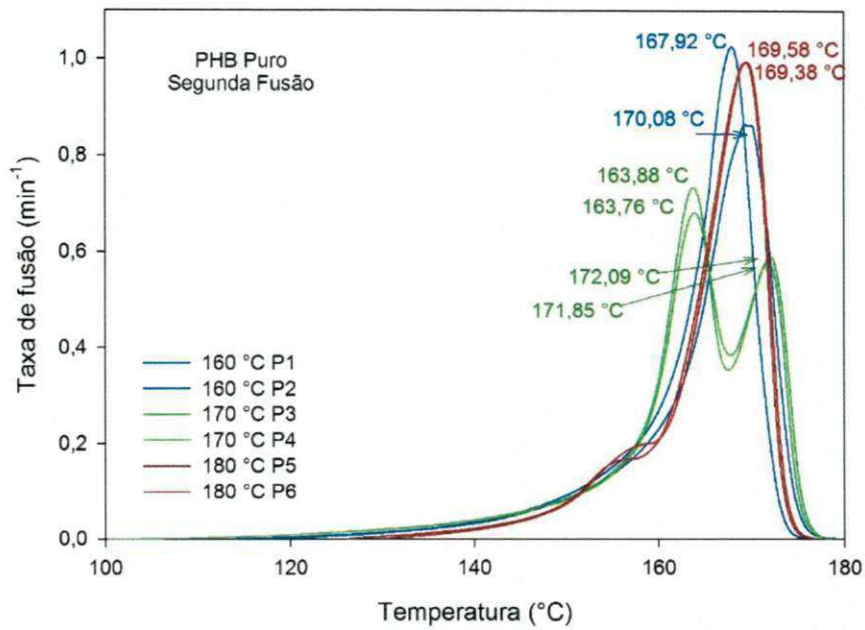
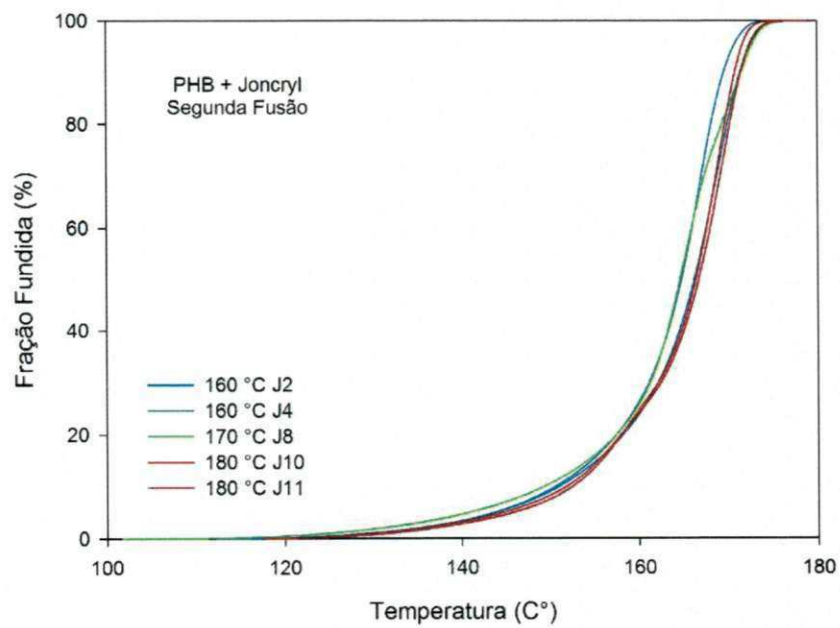


Figura 5.12 – PHB Puro - Segunda fusão



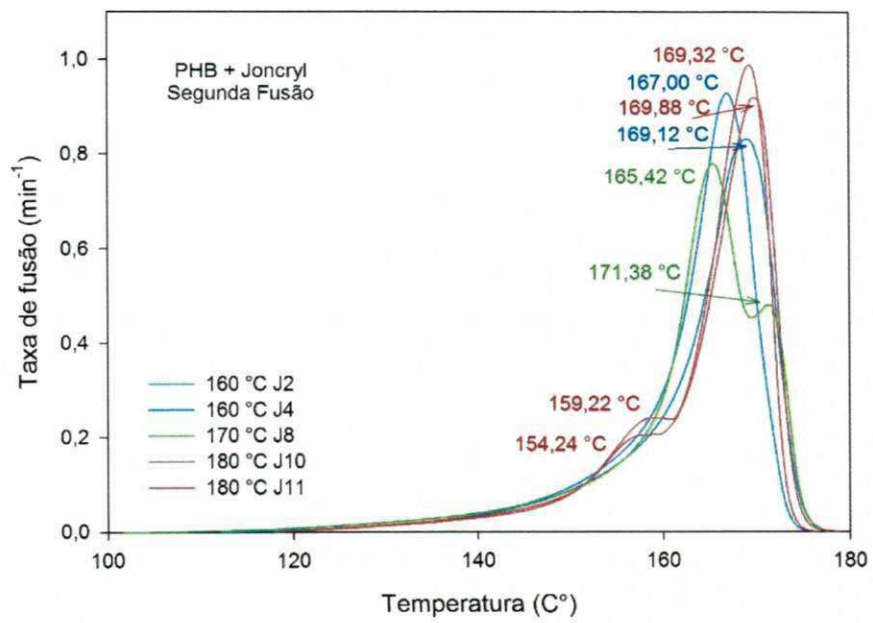
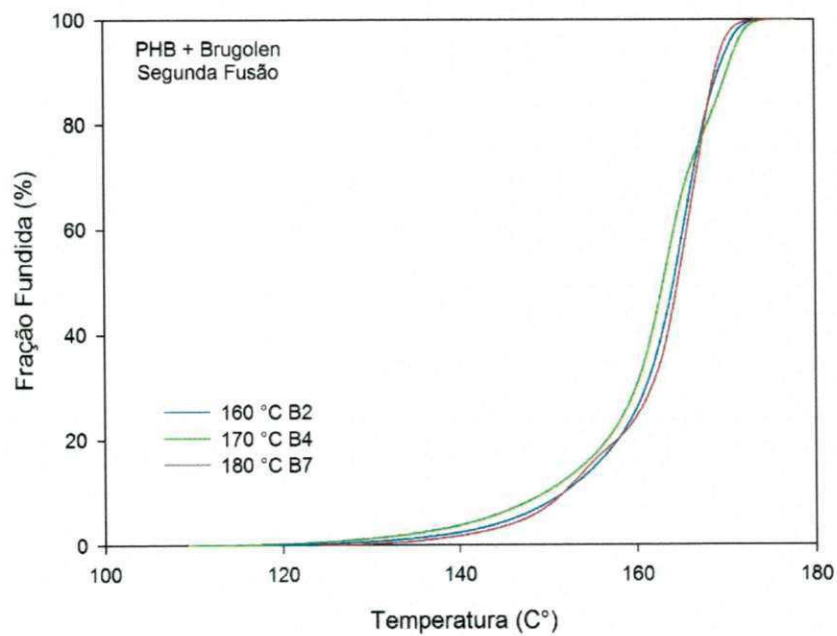


Figura 5.13 – PHB + Joncryn - Segunda fusão



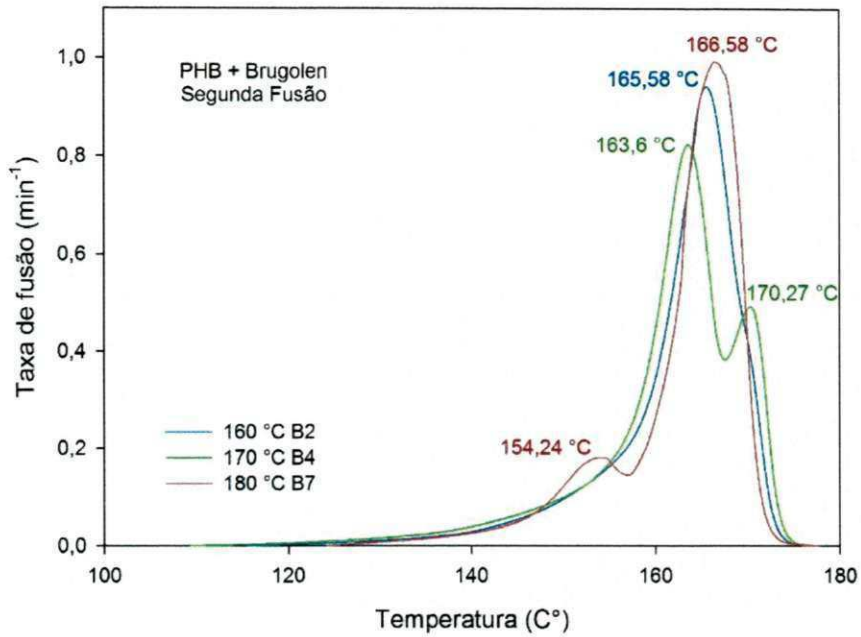


Figura 5.14 – PHB + Bruggolen - Segunda fusão

Continuando com os estudos de reprodutibilidade, agora avaliando também a influência dos aditivos nos eventos térmicos, nas figuras 5.15 e 5.16 foram isolados o evento de cristalização a partir do fundido e o fluxo de calor dividido pela massa da amostra (para obter um fluxo “específico”, independente do tamanho da amostra). As curvas foram deslocadas verticalmente para que o fluxo específico a 160 $^{\circ}\text{C}$  seja exatamente 0,5 W/g em todos os casos.

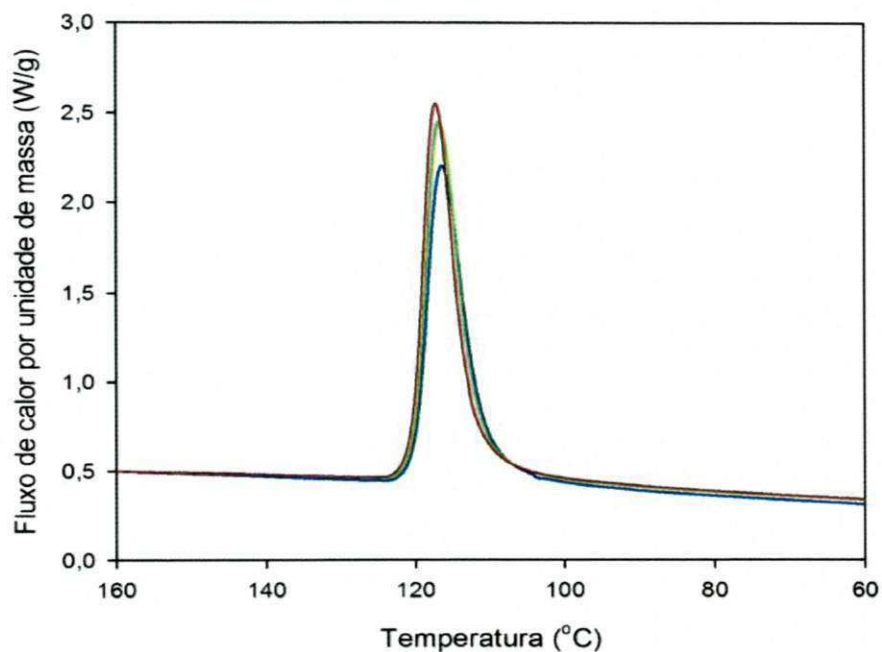
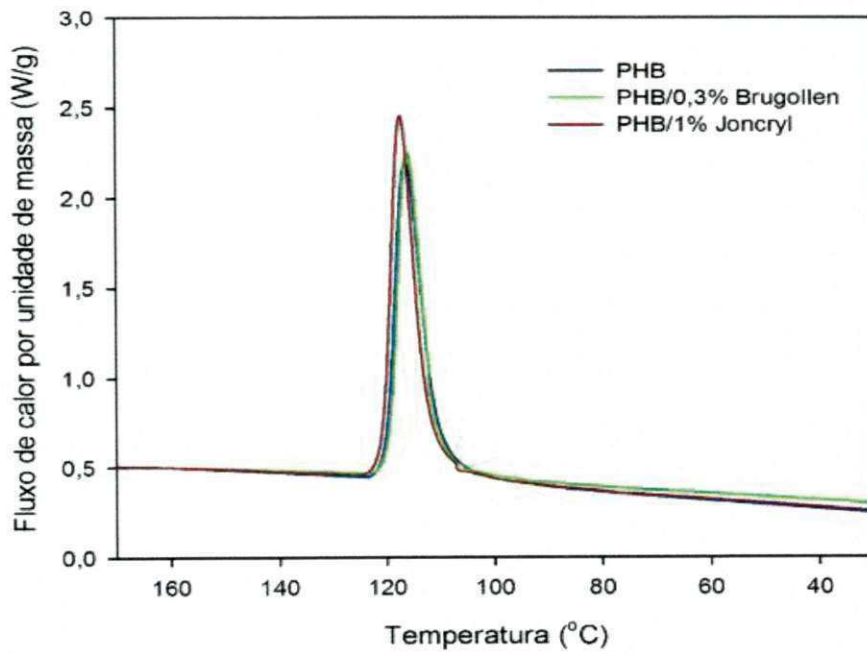
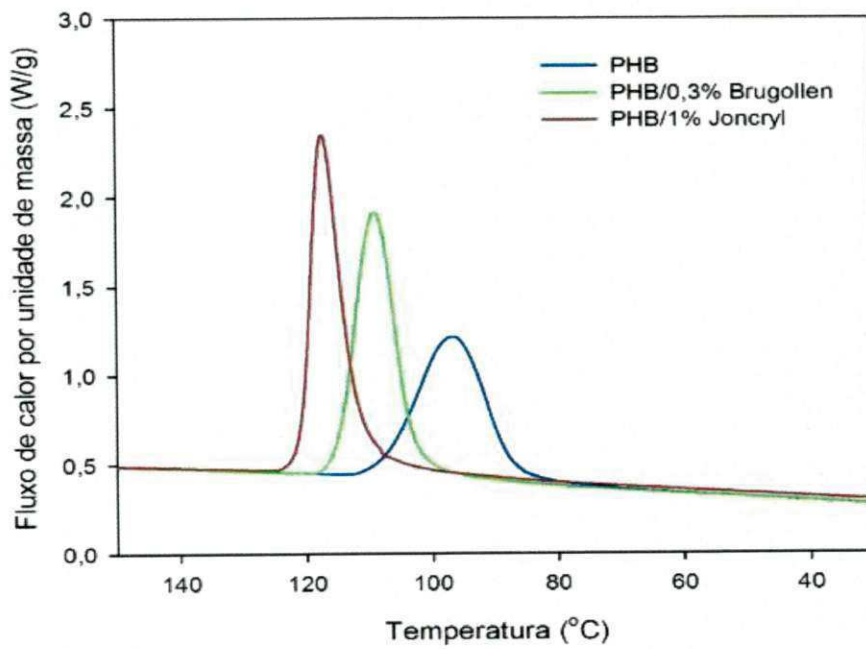


Figura 5.15 - Fluxo de calor por unidade de massa versus temperatura para a cristalização a partir do fundido de três amostras de PHB processadas a 160°C, mostrando a reprodutibilidade dos resultados de DSC.

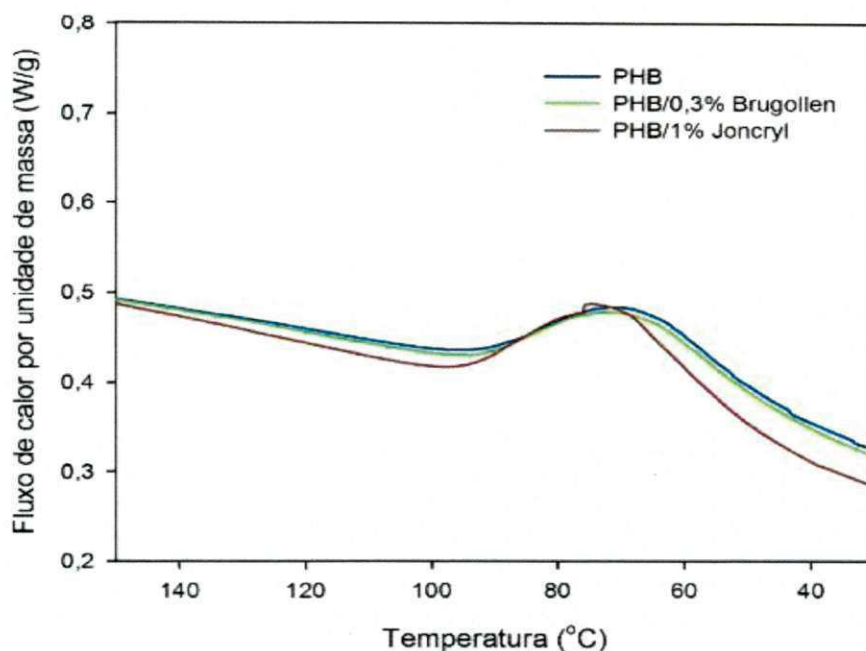
Dos três sistemas processados a 160°C (PHB Puro, PHB aditivado com Brugollen e Joncryl) observa-se que a assimetria, intensidade do pico e largura do mesmo são virtualmente similares, demonstrando que os resultados são reprodutíveis e que as influências dos aditivos foram mínimas.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.16 - Fluxo de calor por unidade de massa versus temperatura para a cristalização a partir do fundido de amostras de PHB puro, PHB/0,3% Bruggollen e PHB/1% Joncryl processadas a 160°C (a), 170 °C(b) e 180 °C (c).

Os dados indicam que as amostras de materiais processados em temperaturas mais baixa (160 °C) ou mais alta (180 °C), mostram pico de cristalização a partir de fundido bem diferentes e cujo formato é dependente da temperatura em que o material foi processado, mas virtualmente idênticos para as três composições (puro ou aditivado com Bruggollen ou com Joncryl). Isso indica que, a cristalização dos sistemas processados sob essas condições, não foi afetada significativamente pela composição e sim pela temperatura em que os materiais foram processados.

O comportamento dos sistemas processados a 170 °C foi distinto pois os dados indicam que a cristalização a partir do fundido das amostras de material processado a 170 °C depende fortemente da composição da amostra. O pico da amostra aditivada com Joncryl apresenta-se bem mais estreito e agudo do que o pico para o PHB puro, sendo semelhante aos picos obtidos para todos os materiais processados a 160 °C. Verifica-se também que a temperatura de pico de cristalização é significativamente maior na amostra aditivada com Joncryl do que a da resina pura. O comportamento da amostra aditivada com Bruggollen é

intermediário em todos os sentidos. Os motivos para esse comportamento não são claros e merecem estudos mais aprofundados.

As Tabelas 5.6 e 5.7 sumarizam os resultados para os picos de cristalização a partir do fundido e fusão no segundo aquecimento, respectivamente.

Em sistemas processados a 160°C, a mudança foi mais sensível para o sistema aditivado com Joncryl, reduzindo a temperatura de cristalização; para os sistemas processados a 170°C, a aditivação com Bruggolen elevou a T<sub>c</sub> do sistema, enquanto que a aditivação com Joncryl reduziu a temperatura de cristalização; e para sistemas processados a 180°C a T<sub>c</sub> dos sistemas aditivados foram elevadas.

No que se refere ao grau de cristalinidade (X<sub>c</sub>), as amostras apresentaram, dentro das faixas de temperatura de processamento, valores com variações de no máximo 20% se comparados à matriz pura.

Quanto à velocidade de cristalização, o tempo para que 50% da amostra estivesse cristalizada foi semelhante para todos os sistemas, tendendo a dobrar a cada 10°C de aumento na T de processamento do PHB (0,84-1,58-2,64). Comparando os sistemas aditivados com o PHB puro, a 160 °C os tempos para que 50% da amostra cristalizasse variaram de 0,84 – 0,86 - 1,07 indo de PHB puro-Bruggolen -Joncryl; enquanto a a 170°C foi 1,58 - 1,05 – 1,84 e a 180°C 3,64 – 3,16 – 3,76. Ou seja, foram semelhantes em temperaturas baixas e altas e se distinguem a 170 °C. Este resultado pode estar associado a competições entre reações de cisão de cadeia (redução de massa molar) e recombinação (aumento de massa molar) causado pela aditivação, porém estudos sistemáticos e mais aprofundados precisam ser realizados para que essa hipótese possa ser confirmada.

Tabela 5.6 - Parâmetros de cristalização obtidos por DSC para o PHB sem e com aditivos (Processados a 160, 170 e 180°C), no resfriamento.

Amostra	Temp. (°C)	$\Delta T_c$ (1-99%) (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta t_c$ (1-99%) (min)	$\tau_{1/2}$ (min)
PHB	160	-33,02 ± 2,14	116,90 ± 0,66	66,9 ± 3,7	45,8 ± 2,5	1,625 ± 0,136	3,30 ± 0,21	0,84 ± 0,06
	170	-40,3 ± 1,95	97,45 ± 1,75	65,4 ± 2,1	44,8 ± 1,4	0,782 ± 0,042	4,03 ± 0,19	1,58 ± 0,04
	180	-64,72 ± 2,49	62,58 ± 7,97	18,1 ± 1,1	12,4 ± 0,8	0,331 ± 0,034	6,47 ± 0,25	3,64 ± 0,17
PHB Brugollen	160	-30,66	116,14	63,3	43,4	1,704	3,07	0,86
	170	52,39	109,02	71,5	48,9	1,252	3,66	1,05
	180	-64,41 ± 3,56	71,67 ± 3,75	17,9 ± 1,6	12,3 ± 1,1	0,322 ± 0,028	6,44 ± 0,36	3,16 ± 0,39
PHB Joncryl	160	-43,38 ± 4,22	113,55 ± 6,97	65,6 ± 2,7	44,9 ± 1,9	1,162 ± 0,268	4,34 ± 0,42	1,07 ± 0,20
	170	-37,78 ± 11,37	99,61 ± 6,97	67,3 ± 1,8	46,1 ± 1,3	0,762 ± 0,139	3,78 ± 1,14	1,66 ± 0,33
	180	-70,83 ± 5,95	71,06 ± 0,57	20,3 ± 2,9	13,9 ± 2,0	0,309 ± 0,030	7,08 ± 0,59	3,76 ± 0,60

$\Delta T_c$ =Intervalo da temperatura de cristalização;  $T_c$  = temperatura pico de cristalização;  $\Delta H_c$  = entalpia de cristalização;  $X_c$  = grau de cristalinidade;  $C_{m\acute{a}x}$ . = taxa máxima de cristalização;  $\Delta t_c$ = Intervalo de tempo de cristalização;  $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% cristalização.

Na Tabela 5.7 observa-se que o a aditivação não provocou variações significativas na temperatura de fusão, quando comparado ao PHB puro, permanecendo em torno  $167,09 \pm 2,07$  °C, valor próximo ao encontrado para o PHB por Moraes (2005) e Wang *et al.* (2008). Nota-se também que intervalo da temperatura de fusão ( $\Delta T_c$ ) dos compósitos na faixa de 113,00 à 176,00 °C foi semelhante ao PHB Puro.



Tabela 5.7 - Parâmetros de fusão obtidos por DSC para o PHB sem e com aditivos (Processados a 160, 170 e 180°C), no segundo aquecimento.

Amostra	Temp. (°C)	$\Delta T_m$ (1-99%) (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$C_{m\acute{a}x}$ (min <sup>-1</sup> )	$\Delta t_m$ (1-99%) (min)	$\tau_{1/2}$ (min)
PHB	160	53,66 ± 3,24	169,00 ± 1,53	73,5 ± 1,7	50,3 ± 1,2	0,962 ± 0,089	5,18 ± 0,07	5,07 ± 0,33
	170	63,01 ± 0,61	171,97 ± 0,17	80,6 ± 2,0	55,2 ± 1,4	0,582 ± 0,008	6,30 ± 0,06	6,25 ± 0,21
	180	42,81 ± 2,14	169,48 ± 0,14	79,1 ± 4,0	54,6 ± 2,7	0,993 ± 0,000	4,28 ± 0,21	3,87 ± 0,25
PHB Brugollen	160	52,39	165,58	72,0	49,3	0,940	5,24	4,89
	170	58,15	170,27	82,7	56,6	0,491	5,82	5,39
	180	45,23 ± 0,83	164,34 ± 3,17	79,4 ± 5,2	54,4 ± 3,5	0,914 ± 0,111	4,52 ± 0,08	3,96 ± 0,16
PHB Joncryl	160	59,95 ± 4,24	169,73 ± 2,11	79,3 ± 2,0	54,3 ± 1,4	0,757 ± 0,154	6,00 ± 0,41	5,86 ± 5,51
	170	63,23 ± 0,53	171,44 ± 0,04	82,4 ± 0,8	56,4 ± 0,6	0,594 ± 0,164	6,32 ± 0,05	6,44 ± 0,18
	180	52,78 ± 1,30	169,60 ± 0,40	72,0 ± 12,7	49,3 ± 8,7	0,952 ± 0,049	5,28 ± 0,13	4,88 ± 0,03

$\Delta T_m$ =Intervalo da temperatura de fusão;  $T_m$  = temperatura pico de fusão;  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão;  $X_c$  = grau de cristalinidade;  $C_{m\acute{a}x}$ . = taxa máxima de fusão;  $\Delta t_m$ = Intervalo de tempo de fusão;  $\tau_{1/2}$ = tempo para 50% fusão.

Os resultados completos dos DSC das amostras codificadas estão apresentados de forma numérica nas tabelas respectivas em Anexo.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados da reometria de torque indicaram que os aditivos não foram eficazes em reduzir a degradação térmica em processamento do PHB na faixa de temperatura estudada (160°C a 180°C). Contudo, medidas do Taxa de Escoamento do Fundido indicam que a degradação térmica dos sistemas foi menor com a adição de Joncryl, em relação à degradação observada no PHB processado sob as mesmas condições. O efeito do aditivo Bruggolen foi mínimo, aparentemente sendo eficaz somente em baixas temperaturas de processamento (160°C) com pouco ou nenhum efeito em temperaturas mais elevadas. Os dados de DSC indicam que a cristalização não é afetada significativamente pela composição, em materiais processados a temperaturas baixas (160 °C) ou elevadas 180 °C). No que se refere a à cristalização o tempo para que 50% da amostra estivesse cristalizada foi semelhante tanto para as puras quanto as aditivadas a temperaturas baixas (160°C) e altas (180°C), porém não para as amostras processadas a 170°C, indicando que para essas a cristalização depende fortemente da composição da amostra, necessitando de maiores estudos para explicação do fato. Quanto à segunda fusão observou-se que a aditivação não provocou variações significativas da temperatura de fusão dos sistemas, permanecendo em torno  $167,09 \pm 2,07$  °C, valor próximo ao encontrado na literatura.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudos mais aprofundados serão realizados pelo grupo de pesquisa de polímeros buscando elucidar as razões das alterações dos picos de fusão e cristalização do PHB puro e aditivado quando processados em diferentes temperaturas, bem como da compreensão da cinética de cristalização.

Estudos sobre a influência de diferentes teores dos aditivos estudados e de perfis de processamento diversos (variando velocidade de rosca, tempo de incorporação do aditivo, etc.) também se mostram necessários.

Análises de isotermas em DSC e TG, bem como DRX, FTIR poderão fornecer dados complementares aos estudos.

Outro fator que deverá ser avaliado em estudos futuros é a existência de contaminantes nas amostras de PHB, buscando elucidar se a presença dos mesmos poderia ter afetado os resultados obtidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-ZEID, D.-M.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Biodegradation of aliphatic homopolyesters and aliphatic-aromatic copolyesters by anaerobic microorganisms. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1687-1697, 2004. ISSN 1525-7797.

AGNELLI, J. Técnicas de Caracterização Utilizadas em Materiais Poliméricos-notas de aula. **DEMA/UFSCar, São Carlos**, 2002.

ALATA, H.; HEXIG, B.; INOUE, Y. Effect of poly (vinyl alcohol) fine particles as a novel biodegradable nucleating agent on the crystallization of poly (3-hydroxybutyrate). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 44, n. 13, p. 1813-1820, 2006. ISSN 1099-0488.

ARIFFIN, H. et al. Determination of multiple thermal degradation mechanisms of poly (3-hydroxybutyrate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1433-1439, 2008. ISSN 0141-3910.

\_\_\_\_\_. Anhydride production as an additional mechanism of poly (3-hydroxybutyrate) pyrolysis. **Journal of applied polymer science**, v. 111, n. 1, p. 323-328, 2009. ISSN 1097-4628.

AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M. Review properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly (3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate)(PHBV) copolymers. **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 3, p. 523-545, 2000. ISSN 0022-2461.

AWAJA, F.; DAVER, F.; KOSIOR, E. Recycled poly (ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 8, p. 1579-1587, 2004. ISSN 1548-2634.

AZEVEDO, J. B. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos PBAT/amido/ casca de arroz**. 2013. 159 (Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais0). Universidade Federal de Campina Grande

BARCELLOS, I. O. et al. **ESTUDO COMPARATIVO DE PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS E BIODEGRADABILIDADE ENTRE COMPÓSITOS DE PHB COM CINZAS DE CASCA DE ARROZ E PHB COM TALCO** 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol) 2013.

BARHAM, P. et al. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 9, p. 2781-2794, 1984. ISSN 0022-2461.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An introduction to rheology**. Elsevier, 1989. ISBN 0444871403.

BASF. Joncryl -Ficha técnica do produto impressa 2012.

\_\_\_\_\_. Basf -Life-cycle assessment. . 2013. Disponível em: < Disponível em <http://www.plasticsportaliasia.net> >.

BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers.** iSmithers Rapra Publishing, 2005. ISBN 1859573894.

BASTOS, V. D. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do BNDES**, v. 14, n. 28, p. 201-234, 2007.

BIMESTRE, B. H.; SARON, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. **Materials Research**, v. 15, n. 3, p. 467-472, 2012. ISSN 1516-1439.

BIOCYCLE. Propriedades 1000. 2014. Disponível em: < [http://www.biocycle.com.br/images/propriedades\\_1000.pdf](http://www.biocycle.com.br/images/propriedades_1000.pdf). >. Acesso em: 20/08.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009. ISSN 0079-6700.

BORDES, P. et al. Structure and Properties of PHA/Clay Nano-Biocomposites Prepared by Melt Intercalation. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 209, n. 14, p. 1473-1484, 2008. ISSN 1521-3935.

BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F.; ROITMAN, T. Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 256-261, 2008. ISSN 0104-1428.

BOTANA, A. et al. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3, p. 263-270, 2010. ISSN 0169-1317.

BOTANA, A. et al. **EFFECTO DEL PROCESAMIENTO SOBRE LA ESTRUCTURA DE COMPUESTOS DE POLIHIDROXIBUTIRATO Y MONTMORILLONITAS.** IV Simposio Chileno-Argentino de Polímeros - ARCHIPOL 2007 2007.

BRITO, G. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRUGGEMANN-CHEMICAL. **BRUGGOLEN® H 10 Heat Stabilizer for Engineering Thermoplastics** Polymer Additives. TECHNICAL DATA SHEET: Bruggemann Chemical: 1-2 p. 2007.

BRUNEL, D. G. **Influência da incorporação de aditivos nas propriedades do Poli (Hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)-PHBV**. 2008. 153f (Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)). Universidade Federal de São Carlos

CALVÃO, P. S. et al. Influence of the rubbery phase on the crystallinity and thermomechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate)/elastomer blends. **Polymer International**, v. 59, n. 6, p. 851-858, 2010. ISSN 1097-0126.

CANEDO, L. E. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: LTC, 2010. 536.

CANEDO, L. E. **Notas de Aula Mini Curso Processamento no Misturador Interno**. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande 2013.

CASARIN, S. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. 112 p. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciências), UFSCar, São Carlos, 2004. Disponível em: < <http://libdigi.unicamp.br/document>

CASARIN, S. A. **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2010.

CASARIN, S. A. et al. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis–Biodegradação em Solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013. ISSN 0104-1428. Disponível em: < [http://www.scielo.br/pdf/po/v23n1/aop\\_0885.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/v23n1/aop_0885.pdf) >.

CIPRIANO, P. B. **Preparação e Caracterização de Compósitos de PHB e Mesocarpo de Babaçu**. 2012. 91f (Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)). Universidade Federal de Campina Grande

COSTA, L. A. D. S. et al. MAPEAMENTO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO PHB ATRAVÉS DA ANÁLISE DE PEDIDOS DE PATENTES. **GEINTEC-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 3, n. 2, p. 055-069, 2013. ISSN 2237-0722.

COUTINHO, B. C. et al. A IMPORTÂNCIA E AS VANTAGENS DO POLIHIDROXIBUTIRATO. **Holos**, v. 3, p. 76-81, 2004.

DE FARIA, A. U.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli (3-hidroxibutirato)(PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

DE MORAES, M. F. V. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDA POLIMÉRICA BIODEGRADÁVEL POLI (HIDROXIBUTIRATO)[PHB]/CO-**

**POLIÉSTER ALIFÁTICO AROMÁTICO [ECOFLEX®] PARA APLICAÇÕES EM EMBALAGENS.** 2004. Universidade Federal de Ouro Preto

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros.** Artliber, 2009. ISBN 858809844X.

DEL NOBILE, M. et al. Active packaging by extrusion processing of recyclable and biodegradable polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 1, p. 1-6, 2009. ISSN 0260-8774.

DIAS, M. L.; SILVA, A. P. Extensão de Cadeia em Poli (Naftalato de Etileno) pelo Fosfito de Trifenila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 3, p. 102-108, 2001. ISSN 0104-1428.

DUARTE, I. D. S. **USO DE EXTENSOR DE CADEIA VISANDO A MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PET.** 2013. 56f (Mestrado). Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

DUARTE, M. A. T. **Estudo do processamento e da degradação térmica do Poli (3-Hidroxibutirato) e de suas blendas com Poli (E-Caprolactona).** 2004. 95f (Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)). Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville - SC

ELLIS, B.; SMITH, R. **Polymers. A Property Database.** 2a. Edição. Boca Raton, Florida, USANewYork: Oxford University: CRC Press 2009.

EUROPEAN BIO-PLASTICS. **www. european-bioplastics. org accessed on February**, 2013. Acesso em: 18/12/2013.

FLEMING, R. et al. Evaluation of PAN/biodegradable polymers blends by calorimetry. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 17, n. 1, p. 909-918, 2012. ISSN 1517-7076.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811, 2006. ISSN 0100-4042.

GHANBARI, A. et al. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**, v. 54, n. 4, p. 1361-1369, 2013. ISSN 0032-3861.

GONZALEZ, A. et al. Application of pyrolysis/gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy and TGA techniques in the study of thermal degradation of poly (3-hydroxybutyrate). **Polymer degradation and stability**, v. 87, n. 2, p. 347-354, 2005. ISSN 0141-3910.

GONZÁLEZ, A.; STRUMIA, M. C.; ALVAREZ IGARZABAL, C. I. Cross-linked soy protein as material for biodegradable films: Synthesis, characterization and biodegradation. **Journal of food engineering**, v. 106, n. 4, p. 331-338, 2011. ISSN 0260-8774.

GRASSIE, N.; MURRAY, E.; HOLMES, P. The thermal degradation of poly (-D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): Part 1—Identification and quantitative analysis of products. **Polymer degradation and stability**, v. 6, n. 1, p. 47-61, 1984a. ISSN 0141-3910.

\_\_\_\_\_. The thermal degradation of poly (-D)- $\beta$ -hydroxybutyric acid): part 2—changes in molecular weight. **Polymer Degradation and Stability**, v. 6, n. 2, p. 95-103, 1984b. ISSN 0141-3910.

GUILLET, J.; GILEAD, D.; SCOTT, G. Degradable polymers: principles and applications. **Chapman & Hall, London, UK**, 1995.

HABLOT, E. et al. Thermal and thermo-mechanical degradation of poly (3-hydroxybutyrate)-based multiphase systems. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 413-421, 2008. ISSN 0141-3910.

HARADA, J.; MANOSSO, L. Uma análise das diferenças entre plásticos biodegradáveis, compostáveis e de fontes renováveis. **Plástico Industrial**, v. 3, p. 38, 2011.

HARALABAKOPOULOS, A.; TSIOURVAS, D.; PALEOS, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. **Journal of applied polymer science**, v. 71, n. 13, p. 2121-2127, 1999. ISSN 1097-4628.

HOLMES, P. Applications of PHB-a microbially produced biodegradable thermoplastic. **Physics in technology**, v. 16, n. 1, p. 32, 1985. ISSN 0305-4624.

HONG, S. G.; LIN, Y. C.; LIN, C. H. Improvement of the thermal stability of polyhydroxybutyrates by grafting with maleic anhydride by different methods: differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and gel permeation chromatography. **Journal of applied polymer science**, v. 110, n. 5, p. 2718-2726, 2008. ISSN 1097-4628.

INCARNATO, L. et al. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, v. 41, n. 18, p. 6825-6831, 8// 2000. ISSN 0032-3861. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610000032X> >.

KAISER, H. Bioplastics Market Worldwide 2007-2025. **Helmut Kaiser Consultancy, hkc22. com market study**. Available online at: <http://www.hkc22.com/bioplastics.html>, 2012.



KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource technology**, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010. ISSN 0960-8524.

LEMES, A. P. **Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli(3-hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato) e lignosulfonatos**. 2005. 127f (Dissertação (Mestrado Química)). Universidade Estadual de Campinas,

LENZ, R. W.; MARCHESSAULT, R. H. Bacterial polyesters: biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2005. ISSN 1525-7797.

MACHADO, M. L. et al. Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas do Polímero Poli-3-Hidroxi-butirato (PHB) e de Compósitos PHB/Pó de Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, n. 1, p. 65-71, 2010. ISSN 0104-1428.

MAITI, P.; BATT, C. A.; GIANNELIS, E. P. New biodegradable polyhydroxybutyrate/layered silicate nanocomposites. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 11, p. 3393-3400, 2007. ISSN 1525-7797.

MELO, J. D. D. et al. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2827-2835, 2012. ISSN 1359-8368.

MENDES, F. M. **Produção e caracterização de bioplásticos a partir de amido de batata**. Universidade de São Paulo

\_\_\_\_\_. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOPLÁSTICOS A PARTIR DE AMIDO DE BATATA, POLI-HIDROXI-BUTIRATO E POLI-HIDROXI-BUTIRATO-CO-VALERATO**. 2009. (Dissertação de mestrado. ). Universidade de São Paulo - São Paulo

MESQUITA, P. J. P. **AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESTRUTURAL DE BLENDA E DE BIONANOCOMPÓSITOS PHB/PP-g-MA/ARGILA**. 2014. 199f (Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)). Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press, 2005. ISBN 0203508203.

MORAES, M. F. V. D. **Produção e caracterização da blenda polimérica biodegradável poli (hidroxi-butirato)[PHB]/co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®] Para aplicações em embalagens**. 2005.

MORIKAWA, H.; MARCHESSAULT, R. H. Pyrolysis of bacterial polyalkanoates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 59, n. 15, p. 2306-2313, 1981. ISSN 0008-4042.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. The influence of the industrial processing on the degradation of poly (hidroxybutyrate)-PHB. **Materials Research**, v. 16, n. 2, p. 237-332, 2013. ISSN 1516-1439.

PECANTO, M. **Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex® e suas modificações com amidos.** (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Carlos

PELLICANO, M. **Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex e suas modificações com amidos.** 2008. 130f (Dissertação de Mestrado). Universidade de São Carlos. São Paulo

PRAPHULLA, P.; PRAPHULLA, P. **Studies on Reactive Blends of Poly (hydroxybutyrate-co-valerate) and Poly (butylene succinate) Bioplastics.** 2012.

QUENTAL, A.; FELISBERTI, M. Comportamento térmico e morfológico do poli (hidroxibutirato)-PHB. 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, 2000. p.1260-1263.

QUENTAL, A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 438-446, 2010.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M.-A. **Aditivação de Termoplásticos.** Artliber Editora, 2013. 360.

RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion.** ., Munich: editora Carl Hanser,. 2001. p.206 ISBN 1569905398.

ROSA, D. S. et al. The biodegradation of poly-b-(hydroxybutyrate), poly-b-(hydroxybutyrate-co-bvalerate) and poly(e-caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**, , v. 39, p. 233-237, 2003.

ROSÁRIO, F. **Estudo das modificações do PHB com PCL, com farinha de madeira e com plastificantes.** 2005. Tese Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil

ROY, N. et al. Biodegradation of PVP-CMC hydrogel film: A useful food packaging material. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 346-353, 2012. ISSN 0144-8617.

SCHEIRS, J. Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. **Modern Polyesters: Chemistry and**

**Technology of Polyesters and Copolyesters**, p. 495-540, 2003. ISSN 0470090685.

SHARMA, R.; RAY, A. R. Polyhydroxybutyrate, its copolymers and blends. **Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews**, v. 35, n. 2, p. 327-359, 1995. ISSN 1532-1797.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SINGH, J.; KAUR, L.; MCCARTHY, O. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. **Food hydrocolloids**, v. 21, n. 1, p. 1-22, 2007. ISSN 0268-005X.

SINGH, S. et al. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 5, p. 875-886, 2008. ISSN 1359-835X.

SMITH, R. **Biodegradable polymers for industrial applications**. CRC Press, 2005. ISBN 0849334667.

SOKOLOWSKI, A., BASF CORPORATION, USA Enhancing Properties of Recycled PET with Multi-Functional Polymeric Epoxy Additives. In: SAPET (South America PET Packaging Markets & Technologies), 2010, São Paulo. p.10-11.

SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 2, p. 84-95, 2007. ISSN 0924-2244.

SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in polymer science**, v. 25, n. 10, p. 1503-1555, 2000. ISSN 0079-6700.

TADA, E. D. S. **Blendas com poli (3-hidroxibutirato)(PHB) e copolímeros aleatórios: comportamento de fases e cinética de cristalização**. 2009. 247f (Tese (Doutorado em Química)). Universidade Estadual de Campinas

VERHOOGT, H.; RAMSAY, B.; FAVIS, B. Polymer blends containing poly (3-hydroxyalkanoate) s. **Polymer**, v. 35, n. 24, p. 5155-5169, 1994. ISSN 0032-3861.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais** 2010. (Dissertação de Mestrado.). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

VILLALOBOS, M. et al. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3227-3234, 12// 2006. ISSN 0360-5442. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054420600079X> >.

WANG, L. et al. Processability modifications of poly (3-hydroxybutyrate) by plasticizing, blending, and stabilizing. **Journal of applied polymer science**, v. 107, n. 1, p. 166-173, 2008. ISSN 1097-4628.

# ANEXOS

Tabelas de resultados numéricos do DSC

Amostra Evento		P1 (5,25mg)			F2
		F1	C1	C2	
$T_{0,1\%}$	(°C)	132,78	122,44		120,37
$T_{99,9\%}$	(°C)	180,01	90,94		176,32
$\Delta T_c$	(°C)	47,23	-31,50		55,95
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	169,77	115,78		166,65
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				169,36
$T_p$	(°C)	174,01	116,42		170,08
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-4,24	-0,64		-3,43
$\Delta H$	(J/g)	74,2	69,5		74,7
$X$	(%)	50,8	47,6		51,2
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,211	0,317		0,191
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,489	1,234		0,552
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,701	1,529		0,899
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,22	0,88		5,31
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,72	3,15		5,23

Amostra Evento		P2 (5,4mg)			F2
		F1	C1	C2	
$T_{0,1\%}$	(°C)	127,84	122,88		122,68
$T_{99,9\%}$	(°C)	176,53	88,35		174,05
$\Delta T_c$	(°C)	48,69	-34,53		51,37
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	167,58	116,71		165,46
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				
$T_p$	(°C)	170,92	117,28		167,92
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-3,34	-0,57		-2,46
$\Delta H$	(J/g)	76,3	64,2		72,2
$X$	(%)	52,3	44,0		49,5
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,205	0,289		0,194
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,506	1,338		0,554
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,930	1,721		1,025
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,52	0,80		4,84
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,87	3,45		5,14

Amostra		P3 (4,84mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	133,23	111,31		113,13
$T_{99,9\%}$	(°C)	178,00	72,39		176,57
$\Delta T_c$	(°C)	44,77	-38,92		63,44
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	169,39	97,01		164,42
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				
$T_p$	(°C)	172,71	96,21		172,09
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-3,32	0,80		-7,67
$\Delta H$	(J/g)	72,6	63,9		79,2
$X$	(%)	49,8	43,7		54,2
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,223	0,256		0,157
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,541	0,673		0,460
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,992	0,752		0,588
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,22	1,61		6,11
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,48	3,89		6,35

Amostra		P4 (5,11mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	121,97	112,42		113,82
$T_{99,9\%}$	(°C)	176,39	70,74		176,40
$\Delta T_c$	(°C)	54,42	-41,68		62,58
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	166,12	98,93		163,98
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				
$T_p$	(°C)	168,02	98,69		171,85
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-1,90	0,24		-7,87
$\Delta H$	(J/g)	84,5	66,8		82,0
$X$	(%)	57,9	45,8		56,2
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,183	0,239		0,159
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,509	0,716		0,459
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,827	0,811		0,576
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,92	1,56		6,40
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	5,44	4,17		6,26

Amostra Evento		P5 (5,07mg)			
		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	120,11	99,72	46,18	133,70
$T_{99,9\%}$	(°C)	176,74	33,24	76,22	175,00
$\Delta T_c$	(°C)	56,63	-66,48	30,04	41,30
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	165,31	67,49	56,66	166,81
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)		68,08		
$T_p$	(°C)	172,30	68,21	56,99	169,58
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-6,99	-0,72	-0,33	-2,77
$\Delta H$	(J/g)	82,1	18,9	26,7	76,3
X	(%)	56,3	12,9	18,3	52,2
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,176	0,150	0,332	0,242
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,465	0,274	1,072	0,581
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,681	0,307	1,239	0,993
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	5,17	3,52	1,22	3,70
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	5,66	6,65	3,00	4,13

Amostra Evento		P6 (5,08mg)			
		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	123,08	94,02	45,36	130,40
$T_{99,9\%}$	(°C)	175,85	31,06	73,78	174,72
$\Delta T_c$	(°C)	52,77	-62,96	28,42	44,32
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	164,22	59,38	57,08	166,59
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)	163,29			
$T_p$	(°C)	171,50	56,94	57,65	169,38
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-7,28	2,44	-0,57	-2,79
$\Delta H$	(J/g)	86,8	17,3	26,2	81,9
X	(%)	59,4	11,8	18,0	56,1
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,189	0,158	0,351	0,225
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,478	0,299	0,997	0,590
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,729	0,355	1,154	0,993
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,59	3,76	1,41	4,05
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	5,28	6,30	2,84	4,43



Amostra Evento		B2 (5,50mg)			
		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	129,97	121,94		121,70
$T_{99,9\%}$	(°C)	178,45	91,28		174,09
$\Delta T_c$	(°C)	48,48	-30,66		52,39
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	168,11	115,71		164,14
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				
$T_p$	(°C)	172,41	116,14		165,58
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-4,30	-0,43		-1,44
$\Delta H$	(J/g)	72,9	63,3		72,0
X	(%)	49,9	43,4		49,3
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,206	0,326		0,190
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,514	1,417		0,608
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,746	1,704		0,940
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,39	0,86		4,89
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,85	3,07		5,24

Amostra Evento		B4 (5,03mg)			
		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	129,55	117,54		116,31
$T_{99,9\%}$	(°C)	176,08	80,93		174,46
$\Delta T_c$	(°C)	46,53	-36,61		58,15
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	167,01	109,04		162,97
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				163,61
$T_p$	(°C)	170,50	109,02		170,27
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-3,49	0,02		-7,30
$\Delta H$	(J/g)	85,5	71,5		82,7
X	(%)	58,6	48,9		56,6
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,215	0,273		0,172
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,538	1,097		0,526
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,864	1,245		0,491
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,28	1,05		5,39
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,65	3,66		5,82

Amostra		B6 (5,50mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	123,54	98,12	50,56	125,25
$T_{99,9\%}$	(°C)	172,78	36,23	77,39	169,89
$\Delta T_c$	(°C)	49,24	-61,89	26,83	44,64
$T_{1/2}$	(°C)	163,96	71,72	64,38	159,79
$T_{p(m1)}$	(°C)		74,18		
$T_{p(m2)}$	(°C)	151,99	74,32		144,58
$T_p$	(°C)	166,82	74,45	64,41	162,10
$T_{1/2}-T_p$	(°C)	-2,86	-2,73	-0,03	-2,31
$\Delta H$	(J/g)	76,4	16,8	29,0	75,8
X	(%)	52,4	11,5	19,9	51,9
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,203	0,161	0,372	0,224
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,466	0,289	0,717	0,567
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	1,022	0,342	0,814	0,835
$\tau_{1/2}$	(min)	4,92	2,89	1,91	3,85
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,92	6,19	1,31	4,46

Amostra		B7 (5,02mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	105,54	99,07	48,06	128,15
$T_{99,9\%}$	(°C)	175,94	32,14	72,50	173,97
$\Delta T_c$	(°C)	70,40	-66,93	24,44	45,82
$T_{1/2}$	(°C)	163,79	67,74	59,98	164,59
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)	164,39	69,02		154,24
$T_p$	(°C)	170,92	69,19	60,57	166,58
$T_{1/2}-T_p$	(°C)	-7,13	-1,45	-0,59	-1,99
$\Delta H$	(J/g)	92,0	19,0	29,0	83,1
X	(%)	63,0	13,0	19,9	56,9
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,142	0,149	0,408	0,218
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,411	0,270	0,979	0,589
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,721	0,302	1,123	0,992
$\tau_{1/2}$	(min)	6,35	3,44	1,44	4,07
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	7,04	6,69	2,44	4,58

Amostra		J2 (5,11mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	129,42	122,74		118,74
$T_{99,9\%}$	(°C)	180,58	83,98		176,14
$\Delta T_c$	(°C)	51,16	-38,76		57,40
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	169,38	115,98		166,19
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)				
$T_p$	(°C)	173,23	116,71		169,12
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-3,85	-0,73		-2,93
$\Delta H$	(J/g)	80,5	69,5		79,1
X	(%)	55,1	47,6		54,2
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,195	0,257		0,174
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,470	1,169		0,500
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,716	1,505		0,829
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	4,52	0,90		5,41
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	5,12	3,88		5,74

Amostra		J4 (4,80mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	119,00	123,17		118,75
$T_{99,9\%}$	(°C)	178,30	76,21		174,06
$\Delta T_c$	(°C)	59,30	-46,96		55,31
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	168,55	115,21		164,74
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)		92,49		
$T_p$	(°C)	172,31	117,19		167,00
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-3,76	-1,98		-2,26
$\Delta H$	(J/g)	87,0	63,3		82,2
X	(%)	59,6	43,4		56,3
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,168	0,212		0,180
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,474	0,796		0,548
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,849	1,146		0,926
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	5,65	1,01		5,23
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	5,93	4,70		5,57

Amostra Evento		J5 (4,75mg)			
		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	118,96	123,17		112,14
$T_{99,9\%}$	(°C)	179,82	76,21		175,68
$\Delta T_c$	(°C)	60,86	-46,96		63,54
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	167,67	115,21		164,54
$T_{p(m1)}$	(°C)				145,46
$T_{p(m2)}$	(°C)		92,49		164,81
$T_p$	(°C)	171,25	117,19		171,40
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-3,58	-1,98		-6,86
$\Delta H$	(J/g)	87,0	64,0		77,9
X	(%)	59,6	43,8		53,3
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,164	0,213		0,157
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,420	0,796		0,490
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,710	1,147		0,700
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	5,36	1,01		6,39
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	6,09	4,70		6,36

Amostra Evento		J6 (4,90mg)			
		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	118,30	114,63		112,14
$T_{99,9\%}$	(°C)	175,67	73,81		175,68
$\Delta T_c$	(°C)	57,37	-40,82		63,54
$T_{\frac{1}{2}}$	(°C)	166,33	102,78		164,54
$T_{p(m1)}$	(°C)				145,46
$T_{p(m2)}$	(°C)		76,01		164,81
$T_p$	(°C)	168,95	103,09		171,40
$T_{\frac{1}{2}} - T_p$	(°C)	-2,62	-0,31		-6,86
$\Delta H$	(J/g)	80,6	65,5		77,9
X	(%)	55,2	44,9		53,3
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,174	0,245		0,157
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,516	0,719		0,490
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,920	0,849		0,571
$\tau_{\frac{1}{2}}$	(min)	5,62	1,37		6,39
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	5,74	4,08		6,36

Amostra		J7 (5,002mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	116,17	111,36		112,62
$T_{99,9\%}$	(°C)	176,48	65,54		176,22
$\Delta T_c$	(°C)	60,31	-45,82		63,60
$T_{1/2}$	(°C)	165,22	95,24		164,18
$T_{p(m1)}$	(°C)				149,66
$T_{p(m2)}$	(°C)	163,63			162,60
$T_p$	(°C)	172,21	94,87		171,33
$T_{1/2}-T_p$	(°C)	-6,99	0,37		-7,15
$\Delta H$	(J/g)	81,2	66,0		81,8
X	(%)	55,6	45,2		56,0
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,165	0,218		0,157
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,467	0,581		0,454
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,699	0,664		0,710
$\tau_{1/2}$	(min)	5,51	1,90		6,56
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	6,03	4,58		6,36

Amostra		J8 (4,76mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	104,59	118,05		113,04
$T_{99,9\%}$	(°C)	177,29	88,31		175,90
$\Delta T_c$	(°C)	72,70	-29,74		62,86
$T_{1/2}$	(°C)	165,96	105,09		164,59
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)	166,71			165,42
$T_p$	(°C)	172,15	104,35		171,38
$T_{1/2}-T_p$	(°C)	-6,19	0,74		-6,79
$\Delta H$	(J/g)	86,2	68,6		82,9
X	(%)	59,0	47,0		56,8
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,137	0,336		0,159
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,412	0,749		0,498
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,590	0,860		0,478
$\tau_{1/2}$	(min)	6,60	1,43		6,31
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	7,27	2,97		6,29

Amostra		J10 (4,81mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	112,68	106,72	49,81	122,19
$T_{99,9\%}$	(°C)	178,42	31,69	80,05	175,89
$\Delta T_c$	(°C)	65,74	-75,03	30,24	53,70
$T_{1/2}$	(°C)	165,42	69,14	62,15	166,68
$T_{p(m1)}$	(°C)	156,65	70,29		
$T_{p(m2)}$	(°C)	164,21	70,42		
$T_p$	(°C)	172,89	70,66	62,53	169,88
$T_{1/2}-T_p$	(°C)	-7,47	-1,52	-0,38	-3,20
$\Delta H$	(J/g)	87,1	18,2	29,7	81,0
$X$	(%)	59,7	12,5	20,3	55,5
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,152	0,133	0,330	0,186
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,398	0,259	0,863	0,479
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,643	0,287	0,984	0,917
$\tau_{1/2}$	(min)	5,79	4,19	1,37	4,90
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	6,57	7,50	3,02	5,37

Amostra		J11 (4,74mg)			
Evento		F1	C1	C2	F2
$T_{0,1\%}$	(°C)	127,23	101,13	48,22	122,53
$T_{99,9\%}$	(°C)	176,13	34,51	79,31	174,39
$\Delta T_c$	(°C)	48,90	-66,62	31,09	51,86
$T_{1/2}$	(°C)	167,14	70,80	60,63	166,35
$T_{p(m1)}$	(°C)				
$T_{p(m2)}$	(°C)	161,31			159,22
$T_p$	(°C)	170,88	71,46	61,02	169,32
$T_{1/2}-T_p$	(°C)	-3,74	-0,66	-0,39	-2,97
$\Delta H$	(J/g)	61,1	22,3	14,5	63,0
$X$	(%)	41,8	15,3	9,9	43,2
$C_{0,1-99,9\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,204	0,150	0,321	0,192
$C_{20-80\%}$	(min <sup>-1</sup> )	0,514	0,287	0,821	0,505
$C_{max}$	(min <sup>-1</sup> )	0,911	0,330	0,935	0,987
$\tau_{1/2}$	(min)	4,58	3,34	1,52	4,87
$\tau_{0,1-99,9\%}$	(min)	4,89	6,66	3,11	5,19

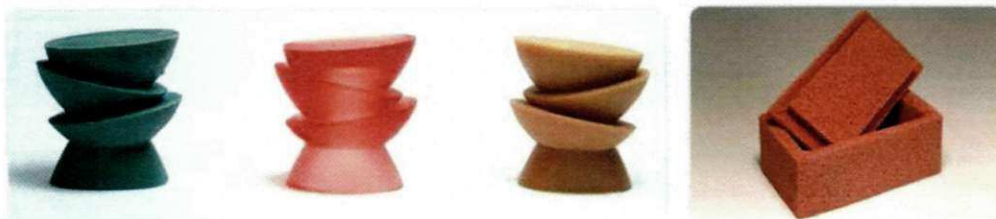


## BIOCYCLE 1000 - Propriedades

	ASTM		ISO	
	Valor	Método	Valor	Método
<b>Propriedades Físicas</b>				
Densidade	1,20g/cm <sup>3</sup>	D792	1,20g/cm <sup>3</sup>	1183
Índice de Fluidez	6,5g/10min	D1238 (190°C, 2,16kg)	6,5g/10min	1133(190°C, 2,16kg)
<b>Propriedades Mecânicas</b>				
Resistência à tração	32MPa	D638	32MPa	527
Alongamento na Ruptura	4,0%	D638	3,5%	527
Módulo de Flexão	2.200MPa	D790	2.250MPa	178
Resistência ao Impacto Izod com entalhe	28J/m	D256	26J/m	180,1/A
<b>Propriedades Térmicas</b>				
Temperatura de fusão cristalina	170-175°C	D3418	-----	-----
Temperatura de Distorção ao Calor - HDT	117°C	D648 (0,45MPa)	115°C	75, B
	65°C	D648 (1,8MPa)	65°C	75, A
Temperatura de Amolecimento Vicat	135°C	D1525	135°C	306, A120

### Aplicações:

Injeção, Extrusão, Poliuretanas



### PHB INDUSTRIAL S/A

Fazenda da Pedra, s/n - C. Postal 02 - CEP 14150-000 - Serrana - São Paulo - Brasil  
Tel: 55 16 3987-9000 - Fax: 55 16 3987-9019 - email: biocycle@biocycle.com.br



**Brüggemann Chemical**

L.Brüggemann Kommanditgesellschaft

Salzstrasse 131  
74076 Heilbronn  
Germany

Phone: +49 7131 / 1575 - 0  
Fax: +49 7131 / 1575 - 165

www.brueggemann.com  
service@brueggemann.com

## TECHNICAL DATA SHEET

### Polymer Additives

## BRUGGOLEN<sup>®</sup> H 10 Heat Stabilizer for Engineering Thermoplastics

<b>Product Description</b>	<b>BRUGGOLEN<sup>®</sup> H 10</b> is a phosphonate in powder form.						
<b>Application and Properties</b>	<p><b>BRUGGOLEN<sup>®</sup> H 10</b> is a very efficient protection agent against polymer degradation during processing caused by sheer and thermal stress. Suited mainly for <b>polyamides (PA 6, PA 66)</b> and <b>polyesters (PBT, PET)</b>. Typical applications and advantages of this stabilizer are as follows:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>➤ <b>Processing stabilizer</b> against discoloration and degradation.</li><li>➤ <b>Co-stabilizer to antioxidants.</b></li><li>➤ <b>Prolonging lifetime</b> of polymers under heat ageing conditions.</li><li>➤ <b>End group stabilizer</b>, preventing depolymerization.</li><li>➤ <b>Protection against yellowing</b> under outdoor conditions (UV-light).</li><li>➤ <b>Very low volatility.</b></li><li>➤ <b>Heat stable</b> at highest processing temperatures.</li><li>➤ Very effective in the <b>regeneration</b> of fibre waste materials.</li></ul> <p><b>BRUGGOLEN<sup>®</sup> H 10</b> can also be used as chain extender and whitening agent in the polymerization of polyamides. It should be added as a 50 wt-% - solution in water.</p>						
<b>Dosage and Processing</b>	<p>The recommended level of addition of <b>BRUGGOLEN<sup>®</sup> H 10</b> is about <b>0.1 – 0.3 %</b>, depending on the polymer and the desired properties of the finished parts.</p> <p>The addition to the polymer melt is best done by compounding on twin screw extrusion machines.</p> <p>Also dry blending along with thermoplastic granules will often lead to the desired homogenous dispersion of the additive in the melt during injection moulding. Preparing a 'dry blend' an adhesive oil should be used additionally, such as 0.1 % <b>BRUGGOLEN<sup>®</sup> P 60</b> .</p> <p>Please note also our Technical Information: Methods of Dosage and Product Form.</p>						
<b>Typical Properties</b>	<table><tr><td>Appearance</td><td>white crystalline powder</td></tr><tr><td>pH-value</td><td>approx. 7 - 8</td></tr><tr><td>Bulk density</td><td>max. 800 g/l</td></tr></table>	Appearance	white crystalline powder	pH-value	approx. 7 - 8	Bulk density	max. 800 g/l
Appearance	white crystalline powder						
pH-value	approx. 7 - 8						
Bulk density	max. 800 g/l						



<b>Product Safety</b>	<p>According to 98/24/EC on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work <b>BRUGGOLEN® H 10</b> is not defined as a chemical agent which meets the criteria for classification as a dangerous preparation.</p> <p>However, this does not a priori exclude that <b>BRUGGOLEN® H 10</b> will fall within the definition "hazardous chemical agent" according to Article 2b of 98/24/EC.</p> <p>Therefore the actual situation at the workplace has to be determined. Further information is given in the corresponding safety data sheet which is available on request.</p> <p>In any case the standard industrial safety and hygiene procedures when handling chemicals have to be observed.</p> <p>The aforementioned remarks are deducted from the European legal system. Deviating or additional regulations in other legal systems must be observed accordingly when using the product.</p>
<b>Food Contact Applications</b>	Please contact our service – department.
<b>Packing</b>	25kg cardboard boxes with PE-inliner.
<b>Storage and Shelf Life</b>	If kept properly unopened under standard conditions (dry, 25°C) the shelf life of <b>BRUGGOLEN® H 10</b> is at least <b>12 months</b> . Protect against heat and moisture.
<b>Additional Information</b>	<p>For other specific applications especially tailored <b>BRUGGOLEN®</b> - additives can be offered.</p> <p>For more detailed information please contact our technical service department under our phone number +49 7131-1575 – 179 or see our website <a href="http://www.brueggemann.com">http://www.brueggemann.com</a>.</p>



---

## POLYAD PR 002

### Free Flowing Additive System for Recycling Engineering Plastics

<b>Characterization</b>	PolyAd PR 002 has been specifically developed to re-stabilize and improve the mechanical and rheological properties of recycled polyester, polyamide, and other polymers polymerized through a poly-condensation reaction.	
<b>Chemical Name</b>	Blend of stabilizers and modifiers	
<b>CAS Number</b>	Preparation	
<b>Applications</b>	<p>PolyAd PR 002 has been specifically developed to re-stabilize and improve the mechanical properties of recycled polyester and polyamide polymers. The product also enhances processing and long-term thermal stability. It is intended to be used for:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Increasing resin viscosity of degraded post-consumer PET flake (viscosity may be increased up to 0.9 dl/gr depending on let down ratio and quality of the post-consumer PET flake).</li> <li>• Improving processing and properties of recycled polyamides, polycarbonate, PET, PBT, and TPU.</li> <li>• Improving processing and properties of blends of engineering plastics.</li> </ul>	
<b>Features/Benefits</b>	<p>POLYAD PR 002 is a ready-to-add additive system which the compounder / recycler can use without further premixing. The low-dusting pellet product form provides safe handling and metering. Improved rheological, mechanical and long term thermal properties add value and enhance the application possibilities of the recyclate. POLYAD PR 002 increases melt strength of polycondensation polymers, and allows the processor to reduce material costs by incorporating a higher content of regrind / recyclate into their polymer compounds. POLYAD PR 002 helps to stabilize plastic recyclates against the negative influences of hydrolytic degradation.</p>	
<b>Product Forms</b>	POLYAD PR 002 is available as free-flowing white to off-white pellets.	
<b>Guidelines for Use</b>	Depending on the residual stabilizer content and the amount of impurities of the recyclate, POLYAD PR 002 can be used in quantities from 0.1% to 2.0%.	
<b>Physical Properties</b>	<i>Melting Range</i>	> 50°C
	<i>Bulk density</i>	0.5 g/cm <sup>3</sup>

---

**Handling and Safety** In accordance with good industrial practice, handle with care and avoid unnecessary personal contact. Avoid contact with skin. Prevent contamination of the environment. Avoid dust formation and ignition sources.

**Important:** The following supersedes Buyer's documents.

SELLER MAKES NO REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. No statements herein are to be construed as inducements to infringe any relevant patent. Under no circumstances shall Seller be liable for incidental, consequential or indirect damages for alleged negligence, breach of warranty, strict liability, tort or contract arising in connection with the product(s). Buyer's sole remedy and Seller's sole liability for any claims shall be Buyer's purchase price. Data and results are based on controlled or lab work and must be confirmed by Buyer by testing for its intended conditions of use. The product(s) has not been tested for, and is therefore not recommended for, uses for which prolonged contact with mucous membranes, abraded skin, or blood is intended; or for uses for which implantation within the human body is intended.