



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOKDERLEA CORREA DE SOUSA

**ESTUDO DOS COMPÓSITOS POLICAPROLACTONA (PCL) / ALUMINA E PCL /
PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Recife

2020

JOKDERLEA CORREA DE SOUSA

**ESTUDO DOS COMPÓSITOS POLICAPROLACTONA (PCL) / ALUMINA E PCL /
PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

S725e Sousa, Jokderlea Correa de.
 Estudo dos compósitos policaprolactona (PCL) / alumina e pcl / pentóxido de
 nióbio / Jokderlea Correa de Sousa – Recife, 2020.
 184 f.: figs., tabs., abrev. e siglas., símbolos.

 Orientador: Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de
 Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.
 Inclui referências, apêndices e anexo.

 1. Engenharia Química. 2. Alumina. 3. Cristalização. 4. PCL. 5. Pentóxido de
 nióbio. 6. Reologia. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (Orientadora). II.
 Canedo, Eduardo Luis (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-108

JOKDERLEA CORREA DE SOUSA

**ESTUDO DOS COMPÓSITOS POLICAPROLACTONA (PCL) / ALUMINA E PCL /
PENTÓXIDO DE NIÓBIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 17/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Tatianny Soares Alves (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Piauí

Dr^a. Anna Raffaella Matos da Costa (Examinador Externo)
Fundação de Amparo a Ciência de Pernambuco

Ao meu eterno orientador Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*),

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*), que com sua imensa sabedoria e carinho me direcionou para concluir esta etapa, sempre acreditando em mim e confiando que eu conseguiria. Jamais esquecerei dos seus ensinamentos para o meu crescimento profissional/pessoal, desde os tempos de mestrado. Eternamente grata por ter tido o privilégio de conviver contigo.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela sua disponibilidade e incentivo que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo. Um verdadeiro exemplo a ser seguido.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC), neste momento representados por Ivo Diego de Lima, ao Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI), ao Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP/PE) e aos estudantes do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEMat) da UFCG, pela disposição e assistência nos experimentos realizados, pela fraternidade e pelo espaço cedido.

A Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por permitir a realização deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Aos meus familiares pelas orações, incentivos e carinho.

Aos meus amigos pela amizade e companheirismo durante esta jornada.

Ao meu amor, Ricardo Oliveira, por estar sempre ao meu lado.

RESUMO

Neste trabalho, foram avaliados compósitos poliméricos obtidos a partir de um poliéster biodegradável, a policaprolactona (PCL), e dois óxidos caracterizados: alumina e pentóxido de nióbio com percentuais de 1, 3 e 5% em massa de carga processados em um reômetro de torque. A avaliação reológica dos compósitos obtidos mostrou a dependência do torque e da temperatura com a quantidade de óxido adicionado. Os materiais foram misturados e a degradação durante o processamento foi desprezível. Após a mistura, os materiais foram analisados por Microscopia Óptica (MO), Análise Termogravimétrica (TGA), Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e ensaios mecânicos. Também foi avaliada a biodegradabilidade dos compósitos em solo, bem como propostas correlações de modelos macrocinéticos aos dados experimentais de cristalização não isotérmica. A MO indicou que houve uma boa distribuição das partículas dos óxidos na matriz polimérica, com exceção da alumina com a formação de agregados. A análise termogravimétrica indicou que a adição de óxidos aumentou a estabilidade da matriz. Foi possível separar os resultados de FTIR das amostras utilizando a Análise dos Componentes Principais (PCA). O evento da fusão permaneceu praticamente inalterado, independente da taxa de aquecimento ou teor dos óxidos nas amostras analisadas. Já para o evento de cristalização, as propriedades térmicas foram sensíveis às variações da taxa de resfriamento. O aumento da taxa de arrefecimento deslocou o pico de cristalização para temperaturas menores. A variação da concentração de carga nos compósitos não provocou alterações na cristalização. Houve uma moderada diminuição das propriedades mecânicas da PCL com a adição da carga. Nos ensaios de biodegradação, todos os materiais (tantos os compósitos envolvendo alumina ou pentóxido de nióbio, quanto a PCL pura) sofreram ataques microbianos, com completa degradação em menos de 60 dias. Os resultados de cristalização foram modelados conforme os modelos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo. Para os modelos de Pseudo-Avrami e Mo, ocorreu um ajuste aos dados experimentais, com discrepâncias máximas em torno de 10% para a cristalinidade relativa. O modelo de Ozawa não representou os dados experimentais. Este estudo proporcionou um melhor entendimento do processamento dos compósitos e quantificou a degradação da matriz polimérica, bem como correlacionou os dados experimentais de cristalização através de modelos macrocinéticos.

Palavras-chave: Alumina. Cristalização. PCL. Pentóxido de nióbio. Reologia.

ABSTRACT

This work studied the polymeric composites obtained from a biodegradable polyester, polycaprolactone (PCL), and two properly characterized oxides: alumina and niobium pentoxide. These composites were prepared with formulations of 1, 3 and 5% by weight in an internal mixer. Through the pseudoplasticity index it was possible to quantify the torque dependence with the rotor speed based on the Power Law. The rheological evaluation of the obtained composites showed the torque and temperature dependence with the amount of oxide added. Overall, the materials were well mixed and degradation during process was minimal. Then, the materials produced in the internal mixer were analyzed by Optical Microscopy (MO), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Medium Infrared (FTIR), Differential Exploratory Calorimetry (DSC) and mechanical tests, always comparing them with the results obtained with pure PCL. The biodegradability of the composites in soil was tested, and also was tested the correlation between macrokinetic models of nonisothermal crystallization and the experimental data. The OM showed that there was a good distribution of oxide particles in the polymeric matrix, except for alumina for which aggregate formation occurred. Thermogravimetric analysis indicated that the addition of oxides increased matrix stability, thereby increasing the degradation temperature. It was possible to separate the FTIR results from the samples using Analysis Component Principal (ACP). The fusion event remained virtually unchanged, regardless of the heating rate or oxide content in the samples analyzed. In the event of crystallization, the thermal properties were sensitive to variations in the cooling rate. The increase in cooling rate shifted the crystallization peak to lower temperatures. Variation in filler concentration in composites does not appear to cause major changes in crystallization. There was a moderate decrease in mechanical properties from PCL with the oxide addition. In biodegradation trials, all materials (alumina and niobium pentoxide composites as well as pure PCL) were attacked by microbes, leading to complete degradation in less than 60 days. The crystallization results were modeled according to the Pseudo-Avrami, Ozawa and Mo models. For the Pseudo-Avrami and Mo models, there was a good fit to the experimental data, with maximum discrepancies around 10% for relative crystallinity. Ozawa model did not represent the experimental data.

Keywords: Alumina. Crystallization. PCL. Niobium pentoxide. Rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química da PCL	25
Figura 2 -	Esquema da degradação térmica da PCL sugerido por PERSENAIRE <i>et al.</i> (2001)	27
Figura 3 -	Estrutura atômica do coríndon	30
Figura 4 -	Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno	35
Figura 5 -	Fluxo de calor em função do tempo	38
Figura 6 -	Misturador interno Haake Rheomix 3000	46
Figura 7 -	Programa de temperaturas com taxa de resfriamento/ aquecimento de 16 °C/min (no estágio II e III)	50
Figura 8 -	Curva fornecida pelo DSC para uma amostra de compósito PCL/1% Nb ₂ O ₅ , com taxa de 16 °C/min no estágio de resfriamento e reaquecimento	51
Figura 9 -	Exemplo de pico de cristalização isolado, com pontos inicial e final determinados a partir das retas tangentes à linha de base para uma amostra de compósito PCL/1% Nb ₂ O ₅ , com taxa de 16 °C/min no estágio de resfriamento	51
Figura 10 -	Dimensões do corpo de prova utilizado	53
Figura 11 -	Fluxograma do procedimento realizado para o isolamento de <i>Streptomyces sp.</i> do solo	55
Figura 12 -	Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de alumina em pó	59
Figura 13 -	Micrografia de uma partícula de alumina, com aumento de 300 X	59
Figura 14 -	Micrografia de uma partícula de alumina, com aumento de 1000 X	60
Figura 15 -	Difratograma de raios-X para a alumina	61
Figura 16 -	Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PCL e compósitos PCL/alumina com diferentes teores de carga (indicadas)	63
Figura 17 -	Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PCL e compósitos PCL/Nb ₂ O ₅ com diferentes teores de carga (indicadas)	63

Figura 18 -	Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PCL/alumina na temperatura de 150 °C	64
Figura 19 -	Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PCL/pentóxido de nióbio na temperatura de 150 °C	65
Figura 20 -	Temperatura para a PCL e seus compósitos com alumina durante os três minutos finais de processamento	67
Figura 21 -	Temperatura para a PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio durante os três minutos finais de processamento	67
Figura 22 -	Micrografia dos filmes de PCL/1% de alumina (a), PCL/3% de alumina (b) e PCL/5% de alumina (c). Ampliação: 4x	68
Figura 23 -	Micrografia do filme de PCL/1% de alumina com as partículas aglomeradas. Ampliação: 10x	69
Figura 24 -	Micrografia dos filmes de PCL/1% Nb ₂ O ₅ (a), PCL/3% Nb ₂ O ₅ (b) e PCL/5% Nb ₂ O ₅ (c). Ampliação: 4x	70
Figura 25 -	Curvas de TGA e DTG referentes à análise térmica da amostra de PCL e seus compósitos com alumina	70
Figura 26 -	Curvas de TGA e DTG referentes à análise térmica da amostra de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio	71
Figura 27 -	Espectro de FTIR de amostras de PCL e compósitos com alumina	73
Figura 28 -	Espectro de FTIR de amostras de PCL e compósitos com Nb ₂ O ₅	74
Figura 29 -	Gráfico das scores com as amostras PCL e seus compósitos com alumina dispostas nos eixos 1º, 2º e 3º Componentes Principais	75
Figura 30 -	Gráfico de loading da componente principal 1 <i>versus</i> o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com alumina	75
Figura 31 -	Gráfico das scores com as amostras PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio dispostas nos eixos 1º, 2º e 3º Componentes Principais	76
Figura 32 -	Gráfico de loading da componente principal 1 <i>versus</i> o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio	76

Figura 33 -	Fração fundida e a taxa de fusão para a PCL e os compósitos PCL/alumina	77
Figura 34 -	Fração fundida e a taxa de fusão para a PCL e os compósitos PCL/Nb ₂ O ₅	77
Figura 35 -	Temperatura do pico de fusão para a PCL pura e seus compósitos com Al ₂ O ₃ e Nb ₂ O ₅	79
Figura 36 -	Taxa máxima de cristalização para a PCL pura e seus compósitos com Al ₂ O ₃ e Nb ₂ O ₅	79
Figura 37 -	Cristalinidade exibida durante a fusão para a PCL pura e seus compósitos com Al ₂ O ₃ e Nb ₂ O ₅	80
Figura 38 -	Curvas da fração fundida em função da temperatura para as cinco taxas de aquecimento utilizadas. (a) PCL; (b) compósito com 1% Nb ₂ O ₅ ; (c) compósito com 3% Nb ₂ O ₅ ; (d) compósito com 5% Nb ₂ O ₅	81
Figura 39 -	Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para as taxas de aquecimento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% Nb ₂ O ₅ ; (c) compósito com 3% Nb ₂ O ₅ ; (d) compósito com 5% Nb ₂ O ₅	82
Figura 40 -	Temperatura de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e compósito PCL/pentóxido de nióbio	83
Figura 41 -	Cristalinidade exibida no evento de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e compósito PCL/pentóxido de nióbio	83
Figura 42 -	Taxas máximas de fusão no evento de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e compósito PCL/pentóxido de nióbio	84
Figura 43 -	Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e os compósitos com Nb ₂ O ₅ . (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min	85
Figura 44 -	Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para a PCL e os compósitos com Nb ₂ O ₅ . (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min	86
Figura 45 -	Temperatura de fusão para a PCL pura e compósitos com Nb ₂ O ₅ para uma mesma taxa de aquecimento	87

Figura 46 -	Cristalinidade desenvolvida no evento de fusão para a PCL pura e compósitos com Nb ₂ O ₅ para uma mesma taxa de aquecimento	87
Figura 47 -	Taxa máxima de fusão desenvolvida para a PCL pura e compósitos com Nb ₂ O ₅ para uma mesma taxa de aquecimento	88
Figura 48 -	Cristalinidade relativa e a taxa de cristalização para a PCL e os compósitos PCL/alumina	89
Figura 49 -	Cristalinidade relativa e a taxa de cristalização para a PCL e os compósitos PCL/pentóxido de nióbio	89
Figura 50 -	Temperatura de cristalização para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio	91
Figura 51 -	Taxa máxima de cristalização para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio	91
Figura 52 -	Cristalinidade desenvolvida durante a cristalização para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio	92
Figura 53 -	Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% Nb ₂ O ₅ ; (c) compósito com 3% Nb ₂ O ₅ ; (d) compósito com 5% Nb ₂ O ₅	93
Figura 54 -	Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% Nb ₂ O ₅ ; (c) compósito com 3% Nb ₂ O ₅ ; (d) compósito com 5% Nb ₂ O ₅	94
Figura 55 -	Temperatura de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para a PCL pura e compósitos com pentóxido de nióbio	95
Figura 56 -	Cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para cada composição de PCL pura e compósitos PCL/ Nb ₂ O ₅	96
Figura 57 -	Taxa máxima de cristalização desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para cada composição de PCL pura e compósitos PCL/ Nb ₂ O ₅	97
Figura 58 -	Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e os compósitos com Nb ₂ O ₅ . (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min	98

Figura 59 -	Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para a PCL e os compósitos com Nb ₂ O ₅ . (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min	99
Figura 60 -	Temperatura de cristalização para a PCL pura e compósitos com Nb ₂ O ₅ para uma mesma taxa de cristalização	100
Figura 61 -	Cristalinidade desenvolvida no evento de cristalização para a PCL pura e compósitos com Nb ₂ O ₅ para uma mesma taxa de cristalização	100
Figura 62 -	Taxa máxima de cristalização desenvolvida para a PCL pura e compósitos com Nb ₂ O ₅ para uma mesma taxa de cristalização	101
Figura 63 -	Resistência à tração para a PCL e compósitos PCL/alumina	103
Figura 64 -	Resistência à tração para a PCL e compósitos PCL/ Nb ₂ O ₅	103
Figura 65 -	Alongamento para a PCL e compósitos PCL/alumina	104
Figura 66 -	Alongamento para a PCL e compósitos PCL/ Nb ₂ O ₅	104
Figura 67 -	Módulo elástico para a PCL e compósitos PCL/alumina	105
Figura 68 -	Módulo elástico para a PCL e compósitos PCL/Nb ₂ O ₅	105
Figura 69 -	Resistência ao impacto da PCL pura e dos compósitos com alumina	106
Figura 70 -	Resistência ao impacto da PCL pura e dos compósitos com Nb ₂ O ₅	106
Figura 71 -	Teste do algodão	109
Figura 72 -	Filmes de PCL e compósitos PCL/Al ₂ O ₃ e PCL/Nb ₂ O ₅ após serem retirados do ensaio de biodegradação nos intervalos de tempo de 5, 10, 20 e 30 dias	110
Figura 73 -	Perda de massa para os filmes de PCL e compósitos PCL/Al ₂ O ₃ e PCL/Nb ₂ O ₅ nos intervalos de tempo de 5, 10, 20 e 30 dias	111
Figura 74 -	Curvas de fusão para a PCL (a) e os compósitos PCL/5% Al ₂ O ₃ (b) e PCL/5% Nb ₂ O ₅ (c) para os intervalos de tempo de 0 e 30 dias	112
Figura 75 -	Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Pseudo-Avrami (linhas) para cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para a PCL	115
Figura 76 -	Erro relativo <i>versus</i> cristalinidade experimental para a PCL	115

Figura 77 -	Plots de Ozawa y versus $\ln \phi$ para cada temperatura para a PCL	118
Figura 78 -	(a) Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura (b) dependência do expoente de Ozawa com a temperatura para a PCL	119
Figura 79 -	Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Ozawa (linhas) para cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para a PCL	121
Figura 80 -	Erro relativo <i>versus</i> cristalinidade experimental para a PCL	121
Figura 81 -	Plot de M_0 para valores seletos da cristalinidade relativa (x) para a PCL..	123
Figura 82 -	Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de M_0 para a PCL	124
Figura 83 -	Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de M_0 (linhas) para cristalinidade relativa <i>versus</i> temperatura para a PCL	126
Figura 84 -	Erro relativo <i>versus</i> cristalinidade experimental para a PCL	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Fases cristalográficas da alumina	29
Tabela 2 -	Fases cristalográficas do Nb ₂ O ₅	32
Tabela 3 -	Resultado de fluorescência de raios-X para a Alumina	57
Tabela 4 -	Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de alumina em pó	58
Tabela 5 -	Resultado de fluorescência de raios-X para o Pentóxido de nióbio	62
Tabela 6 -	Valores de temperatura média, torque ajustado médio, inclinação do torque ajustado médio e erro relativo ao torque ajustado médio para a PCL e seus compósitos com alumina	65
Tabela 7 -	Valores de temperatura média, torque ajustado médio, inclinação do torque ajustado médio e erro relativo ao torque ajustado médio para a PCL e seus compósitos com Nb ₂ O ₅	66
Tabela 8 -	Temperaturas de degradação a 10, 50 e T _{máx} de degradação do material para as amostras de PCL pura e PCL/alumina em diferentes concentrações	72
Tabela 9 -	Temperaturas de degradação a 10, 50 e T _{máx} de degradação do material as amostras de PCL pura e PCL/pentóxido de nióbio em diferentes concentrações	72
Tabela 10 -	Dados referentes aos compósitos com PCL/alumina, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min	78
Tabela 11 -	Dados referentes aos compósitos com PCL/Nb ₂ O ₅ , extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min	78
Tabela 12 -	Dados referentes aos compósitos com PCL/alumina, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min	90
Tabela 13 -	Dados referentes aos compósitos com PCL/Nb ₂ O ₅ , extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min	90
Tabela 14 -	Temperaturas de super-resfriamento para a PCL pura	95
Tabela 15 -	Resultado da análise de fertilidade	108
Tabela 16 -	Resultado do teste de Tração para o algodão	109
Tabela 17 -	Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PCL e compósitos de PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio	111

Tabela 18 -	Parâmetros do modelo de Pseudo-Avrami para as amostras	114
Tabela 19 -	Matriz de Ozawa	117
Tabela 20 -	Matriz transposta de Ozawa	117
Tabela 21 -	Parâmetros de Ozawa para cada plot para PCL	119
Tabela 22 -	Coeficientes da Equações 23 para os parâmetros de Ozawa	120
Tabela 23 -	Coeficientes da Equações 24 para os parâmetros de Ozawa	120
Tabela 24 -	Parâmetros de Mo e suas incertezas versus cristalinidade relativa	124
Tabela 25 -	Coeficientes da Equação 25	125
Tabela 26 -	Coeficientes da Equação 26	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
PLA	Poli (ácido láctico)
PCA	Análise dos Componentes Principais
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
pH	Potencial hidrogeniônico
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVA	Poli(acetato de vinila)
PDMS	Dimetilpolissiloxano
PBPA	Poli(bisfenol A)
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
Al ₂ O ₃	Trióxido de alumínio
TGA	Análise Termogravimétrica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
GO	Óxido de grafeno
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DR-X	Difração de raios-X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FTIR	Infravermelho médio com transformada de Fourier

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{\max}$	Taxa máxima de cristalização (s^{-1})
E_0	Energia total liberada no evento de cristalização (J)
f	Fator de preenchimento
ΔH_c	Calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (J/kg)
ΔH^0_m	Calor latente de fusão por unidade de massa do polímero com 100% de cristalinidade absoluta (J/kg)
J	Fluxo de energia (W)
J_0	Fluxo de energia relativo à troca de calor sensível (linha de base virtual) (W)
K'	Parâmetro do modelo Pseudo-Avrami ($s^{-n'}$)
m	Índice de consistência ($Pa \cdot s^n$)
m_s	Massa da amostra (kg)
M_w	Massa molar ponderal média (kg/mol)
n	Índice de pseudoplasticidade
n'	Parâmetro do modelo Pseudo-Avrami
m	Parâmetro de modelo de Ozawa
κ	Parâmetro do modelo de Ozawa
F	Parâmetro do modelo de Mo
α	Parâmetro do modelo de Mo
N	Velocidade nominal de rotação dos rotores (Hz)
P_1	Ponto inicial do evento de cristalização
P_2	Ponto final do evento de cristalização
t	Tempo (s)
t_1	Tempo em que se inicia o evento de cristalização (s)
t_2	Tempo em que termina o evento de cristalização (s)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
$\bar{T}$	Temperatura média ($^{\circ}C$)
T^*	Temperatura de referência arbitrária ($^{\circ}C$)
T_c	Temperatura de cristalização ($^{\circ}C$)

T_f	Temperatura de fusão (°C)
T_m^0	Temperatura de fusão de equilíbrio (°C)
V_F	Volume livre da câmara de processamento (m ³)
w	Fração mássica de carga no compósito
x	Cristalinidade relativa (%)
X	Cristalinidade absoluta (%)
ΔX	Variação da cristalinidade absoluta (%)
Z	Torque (Nm)
Z^*	Torque ajustado (ou corrigido) (Nm)
$\bar{Z}$	Torque médio (Nm)
R_Z	Taxa relativa de queda do torque
R_M	Taxa relativa de queda de massa molar
B	Coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade (K ⁻¹)
ϕ	Taxa de aquecimento/ resfriamento (K/s)
γ	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
η_0	Viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento a T_0 (Pa.s)
λ_0	Tempo característico a T_0 (s)
T	Tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica (s)
τ_c	Tensão de cisalhamento (Pa)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVO	23
1.1.1	Objetivos específicos	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	24
2.1.1	Poli (ϵ-caprolactona)	25
2.2	TRIÓXIDO DE ALUMÍNIO	28
2.3	PENTÓXIDO DE NIÓBIO	31
2.4	COMPÓSITOS	33
2.5	PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS NO MISTURADOR INTERNO	34
2.6	DEGRADAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA DURANTE O PROCESSAMENTO	36
2.7	CRISTALIZAÇÃO E FUSÃO EM POLIMEROS	37
2.8	MODELOS CINÉTICOS DE CRISTALIZAÇÃO	40
2.8.1	Modelo macrocinético de Pseudo-Avrami	40
2.8.2	Modelo macrocinético de Ozawa	41
2.8.3	Modelo macrocinético de Mo	42
3	METODOLOGIA	43
3.1	MATERIAIS	43
3.2	MÉTODOS	43
3.2.1	Caracterização dos óxidos	44
3.2.1.1	Fluorescência de raios-X	44
3.2.1.2	Espalhamento dinâmico de luz	44
3.2.1.3	Difração de raios-X	44
3.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	45
3.2.2	Preparação dos compósitos	45
3.2.3	Microscopia óptica	47
3.2.4	Análise termogravimétrica (TGA)	47
3.2.5	Espectroscopia no infravermelho médio	48
3.2.5.1	Análise dos Componentes Principais	48

3.2.6	Estudo de cristalização e fusão dos compósitos	48
3.2.7	Ensaaios mecânicos	52
3.2.7.1	Preparação dos corpos de prova	52
3.2.7.2	Ensaio de tração	52
3.2.7.3	Ensaio de impacto	53
3.2.8	Biodegradação em solo	53
3.2.8.1	Preparação dos filmes para o ensaio de biodegradação	54
3.2.8.2	Caracterização do solo	54
3.2.8.3	Ensaio de biodegradação	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS	57
4.1.1	Alumina	57
4.1.1.1	Fluorescência de raios-X	57
4.1.1.2	Espalhamento dinâmico de luz	58
4.1.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	59
4.1.1.4	Difração de raios-X	61
4.1.2	Pentóxido de nióbio	61
4.1.2.1	Fluorescência de raios-X	62
4.2	PROCESSAMENTO	62
4.2.1	Preparação dos comósitos	62
4.3	MICROSCOPIA ÓPTICA	68
4.3.1	Compósito PCL/Alumina	68
4.3.2	Compósito PCL/Pentóxido de nióbio	69
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	70
4.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO	72
4.6	ESTUDO DA FUSÃO DOS COMPÓSITOS	77
4.6.1	Fusão dos compósitos de PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio	77
4.6.2	Influência da taxa de aquecimento no comportamento da fusão dos compósitos	80
4.6.3	Influência do teor de carga no comportamento da fusão dos compósitos	84
4.7	ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	89

4.7.1	Cristalização dos compósitos	89
4.7.2	Influência da taxa de resfriamento no comportamento da cristalização dos compósitos	92
4.7.3	Influência do teor de carga no comportamento da cristalização dos compósitos	97
4.8	ENSAIOS MECÂNICOS	102
4.8.1	Resistência à Tração	102
4.8.2	Resistência ao Impacto	106
4.9	ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO	107
4.9.1	Caracterização do solo	107
4.9.2	Ensaio de biodegradação	108
4.10	MODELOS MACROKINÉTICOS	113
4.10.1	Modelo de Pseudo-Avrami	113
4.10.2	Modelo de Ozawa	116
4.10.3	Modelo de Mo	122
5	CONCLUSÕES	128
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
	REFERÊNCIAS	130
	APÊNDICE A - CÁLCULO DAS MASSAS PARA O PROCESSAMENTO	143
	APÊNDICE B - PRODUÇÃO CIENTÍFICA	145
	APÊNDICE C - GRÁFICOS DOS LOADINGS DAS PC2 E PC3 PARA DA PCL PURA E DOS COMPÓSITOS ENVOLVENDO Al_2O_3 E Nb_2O_5	146
	APÊNDICE D - DADOS DO EVENTO DA FUSÃO	148
	APÊNDICE E - DADOS DO EVENTO DE CRISTALIZAÇÃO	156
	APÊNDICE F - RESULTADOS DE SUPER-RESFRIAMENTO	164
	APÊNDICE G - RESULTADOS DO MODELO DE PSEUDO-AVRAMI ...	165
	APÊNDICE H - RESULTADOS DO MODELO DE OZAWA	167
	APÊNDICE I - RESULTADOS DO MODELO DE MO	174
	ANEXO A - CARACTERIZAÇÃO DO Nb_2O_5 REALIZADO POR ARAÚJO (2016)	180

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da tecnologia ocorrido no século passado, os materiais poliméricos passaram a ser amplamente utilizados em função de propriedades, como flexibilidade e fácil conformação. Tais características permitiram aplicações nas mais diversificadas áreas, desde a indústria de embalagens à construção civil. Contudo, a quantidade de resíduos produzidos após o descarte desses materiais tem gerado preocupações com o meio ambiente (UNEP, 2018).

Com o objetivo de substituir os materiais poliméricos convencionais por materiais que sejam mais compatíveis com a filosofia de preservação ambiental e desenvolvimento sustentável, os polímeros biodegradáveis são apontados como uma alternativa à geração de resíduos poliméricos e seu acúmulo no ambiente. Uma vez na natureza, esses polímeros se degradam pela ação de micro-organismos, que os convertem em dióxido de carbono, biomassa e água (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Um exemplo de polímero biodegradável é a Poli (ϵ -caprolactona) – PCL, sendo um dos polímeros sintéticos mais investigados do mundo. Nos últimos cinco anos, foram publicados mais de trinta mil trabalhos tendo a PCL como matriz polimérica nos mais diversos campos de aplicações (PORTAL DE PERIÓDICOS CAPES/MEC, 2019). A PCL é viável para uso como agente biológico devido ao seu baixo custo, ação biodegradável, baixa massa molar e também tem aplicação como veículo para a liberação controlada de fármacos (KIM; KNOWLES; KIM, 2004). A PCL vem sendo usada também na confecção de suturas reabsorvíveis e na engenharia de tecidos ósseos como componente de biomateriais passíveis de uso como substitutos ósseos (KWEON *et al*, 2003; CALANDRELLI; IMMIRZI; MALINCONICO, 2004; KIM; KNOWLES; KIM, 2004). Outras áreas de aplicação da PCL são em microeletrônicos, embalagens, revestimentos, adesivos, componentes da suspensão de carros, indústria de calçados, entre outros (SABOYA, 2013; LABET; THIELEMANS, 2009).

Embora os polímeros biodegradáveis apresentem vantagens ecológicas, algumas aplicações tecnológicas desses polímeros requerem melhorias em suas propriedades, frente às propriedades térmicas e mecânicas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), sendo a associação com outros tipos de materiais, formando compósitos, uma prática recorrente.

Bikiaris (2013) e Fukushima *et al.* (2010) mostraram que a adição de cargas à policaprolactona e outros poliésteres potencializam a taxa de degradação e cristalização do

polímero. Além disso, compósitos com matriz de PCL podem ser avaliados para outros setores industriais como revestimento anticorrosivo e membranas para remoção de metais pesados (BAKHSHESHI-RAD *et al.*, 2016; HOTA; KUMAR; RAMAKRISHNA, 2008).

Diante disso, a utilização de cargas de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e trióxido de alumínio (Al_2O_3), óxidos abundantes no território brasileiro, podem ser estudados com o intuito de ampliar o campo de aplicações e explorar novos direcionamentos de estudos de materiais compósitos.

O Brasil ocupa uma posição estratégica em relação as reservas mundiais exploráveis de nióbio, destacando-se neste contexto como detentor de mais de 90% das reservas, maior produtor e exportador. O nióbio processado na forma da liga de ferro-nióbio e de outros produtos, como o óxido de nióbio, é bastante comercializado no país. No entanto, a fim de agregar valor, o Ministério de Minas e Energia do Brasil recomendou ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso nos mais diversos setores, como de equipamentos médicos, metais especiais, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas. (LOPES *et al*, 2015; LIMA, 2010).

Como este trabalho é um estudo exploratório, para efeito comparativo com o pentóxido de nióbio, foi escolhido o trióxido de alumínio, também conhecido como alumina. A indústria de alumina no Brasil é bastante expressiva, sendo o país o terceiro maior produtor mundial. Aproximadamente 98% das reservas de minério de bauxitas do Brasil são utilizadas na fabricação de alumina que, é em larga escala, utilizada na metalurgia do alumínio (98%) bem como na indústria química (MÁRTIRES, 2009). A alumina é considerada um representante típico da engenharia de cerâmica e tem propriedades atraentes para aplicações estruturais, em automóveis, aeroespacial, atividades biomédicas e ferramentas de corte, particularmente quando as condições ambientais são severas (MILAK *et al*, 2015).

Apesar da PCL ser bastante estudada para a área biomédica, novas aplicações podem surgir com a associação desse polímero com óxidos, na formação de compósitos, realizando um estudo detalhado sobre o processamento, degradação, cristalinidade e aplicação de modelos macrocinéticos. A finalidade da mistura da PCL com o pentóxido de nióbio e alumina é realizar um estudo para pesquisa e observação de algumas propriedades desse composto, como resistência ao impacto, resistência à tração, processabilidade em misturador interno, estabilidade térmica e

biodegradabilidade. Os percentuais de óxido presente na matriz polimérica foram escolhidos com base no trabalho de Araújo (2016).

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da alumina e do pentóxido de nióbio sobre o comportamento reológico, térmico, mecânico e de biodegradação da PCL.

1.1.1 Objetivos Específicos

Especificamente o trabalho propôs:

- Avaliar a incorporação e o efeito da adição de diferentes teores de carga sobre o compósito;
- Estudar a reologia do material;
- Caracterizar a estabilidade térmica dos materiais;
- Estudar o efeito da taxa de resfriamento/aquecimento sobre a cristalização e fusão do compósito a partir de dados do aparelho de calorimetria diferencial exploratória (DSC);
- Caracterizar os compósitos por ensaio mecânico de tração e impacto;
- Estudar a biodegradabilidade dos compósitos;
- Realizar o estudo dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os temas abordados nos itens seguintes fundamentam o presente trabalho, ajudando a compreender e a explicar os fenômenos estudados.

2.1 POLÍMEROS BIODÉGRADÁVEIS

Os polímeros convencionais representaram uma grande mudança nas indústrias de transformação. Características atrativas como baixa densidade, flexibilidade, ductilidade, rigidez e resistência específica muitas vezes comparáveis às de metais e cerâmicas, permitiram o crescimento dessa classe de materiais. Suas aplicações estão nos mais diversos ramos de produção como: indústrias automobilísticas, indústria da construção civil (tubulações, isolamento elétrico, tintas, etc.), indústria de eletrônicos, bem como em embalagens, vestuário, brinquedos, entre outras (BASTIOLI, 2014).

No entanto, com a maior preocupação com a preservação ambiental, os polímeros convencionais tornaram-se fontes significativas de poluição ambiental, causando danos à natureza. É amplamente aceito que o uso desses polímeros em produtos com vida útil curta, como embalagem e higiene, não é adequado (AVÉROUS; POLLET, 2012; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Dentre as alternativas para minimizar a poluição causada pelo acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente estão a reciclagem (mecânica, química ou energética) e o uso racional dos recursos naturais, dando preferência a materiais de fontes renováveis na produção de polímeros e/ou desenvolvimento de produtos que são biodegradáveis.

Na reciclagem mecânica de plástico ocorre um eco equilíbrio negativo devido à necessidade, em quase todos os casos, de lavar os resíduos de plástico, bem como o consumo de energia durante as fases do processo de reciclagem (reciclagem de resíduos e processamento de plástico). Já a incineração, também conhecida como reciclagem energética, de resíduos plásticos apresenta também problemas ambientais, uma vez que produz emissões tóxicas (AVÉROUS; POLLET, 2012). Por essas diferentes razões, substituir os materiais plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis é de grande interesse para a sociedade e indústrias.

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Norma D883 de 2000, os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação é resultado da ação de micro-

organismos como bactérias, fungos e algas. Geralmente, os polímeros sintéticos biodegradáveis são poliésteres que possuem ligações éster hidrolisáveis e, por esta razão, são facilmente atacados por micro-organismos por hidrólise, gerando substâncias mais simples como dióxido de carbono, água, metano ou biomassa (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; ROSA; PARTANO FILHO, 2003).

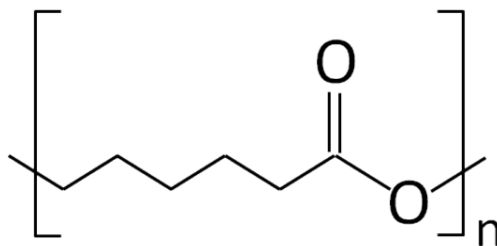
Tais polímeros podem ser classificados em quatro grupos principais, conforme a fonte de obtenção: polímeros naturais ou de biomassa, tais como amido, proteínas e celulose; polímeros sintéticos obtidos a partir de monômeros naturais por via biotecnológica, tal como poli (ácido láctico) (PLA); polímeros de fermentação microbiana como o polihidroxibutirato (PHB); e polímeros à base de petróleo, como por exemplo policaprolactona (PCL) (CHAVALITPANYAA; PHATTANARUDEEA, 2013; AVÉROUS, 2008).

Uma pesquisa de mercado realizada pela *Adroit Market Research* (2018) prevê um crescimento do mercado global de polímeros biodegradáveis até 2025 a uma Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR) de 20,25%, com arrecadações que passam dos 29 bilhões de dólares. Um dos principais fatores que impulsionam o crescimento desse mercado é o aumento do apelo do consumidor para embalagens ecológicas.

2.1.1 Poli (ϵ -caprolactona)

O polímero 1,7-polioxepan-2-ona (na nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC), também conhecido como poli (ϵ -caprolactona) (PCL) (Figura 1) é um poliéster alifático e de origem sintética obtido pela polimerização de abertura de anel do monômero ϵ -caprolactona, na presença de um catalisador (AVÉROUS; POLLET, 2012; NAIR; LAURENCIN, 2007).

Figura 1 - Estrutura química da PCL.



Fonte: MAZZARINO, 2013.

É um poliéster semicristalino e de grande interesse por ser altamente processável e solúvel em uma gama de solventes aromáticos e hidrocarbonetos clorados (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015). A PCL (CAPATM 6500) fornecida pelo fabricante PERSTORP possui temperatura de fusão de 65 °C, temperatura de transição vítrea de -61 °C e cristalinidade de 56% (PERSTORP, 2015). No entanto, existem *grades* de PCL nos quais a cristalinidade pode atingir valores próximo aos 70% (MARK, 1999). Além disso, possuem a capacidade de formar misturas miscíveis com grande variedade de polímeros, como por exemplo o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(bisfenol A) (PBPA) (AVÉROUS; POLLET, 2012).

A PCL é conhecida por sua flexibilidade e biodegradabilidade, sendo ainda amplamente utilizada como plastificante sólido de PVC. A PCL encontra algumas aplicações baseadas no seu caráter biodegradável na biomedicina, como por exemplo, como matriz em sistemas de liberação controlada para fármacos. Por possuir degradação lenta *in vivo* é bastante adequada para dispositivos de liberação controlada com vida útil mais longa (1-2 anos) (WU, 2010; CHANDRA; RUSTGI, 1998; AVÉROUS; POLLET, 2012).

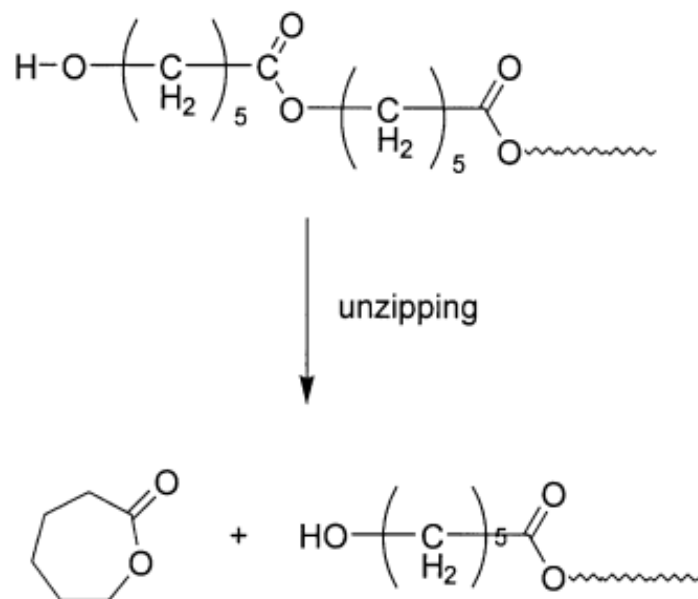
Ampliando os ramos de aplicações, é encontrada a utilização da PCL em equipamentos eletrônicos, materiais descartáveis, filmes agrícolas, partes automotivas, revestimentos, adesivos, indústria de calçados (PERSTORP, 2015; PERSISTENCE MARKET RESEARCH, 2015; SABOYA, 2013; PERSTORP, 2016), além de aplicações de cunho ambiental, como por exemplo, em embalagem compostável (AVÉROUS; POLLET, 2012).

Em uma atmosfera de oxigênio, a PCL começa a apresentar degradação térmica acima de 220 °C. Já em uma atmosfera de nitrogênio, a degradação inicia-se acima de 340 °C (VOGEL; SIESLER, 2008).

O mecanismo da degradação térmica da PCL foi pesquisado por diversos autores (IWABUSHI *et al.*, 1976 *apud* AOYAGI *et al.*, 2002; LÜDERWAND, 1977 *apud* AOYAGI *et al.*, 2002; PERSENAIRE *et al.*, 2001; AOYAGI *et al.*, 2002; DUARTE, 2004). No entanto, ele ainda não é completamente compreendido.

De acordo Persenaire *et al.* (2001), a degradação térmica da PCL ocorre por um mecanismo de duas etapas. A primeira etapa está relacionada com a clivagem da cadeia via eliminação-*cis*, e a segunda, com a despolimerização a partir hidroxila terminal da cadeia polimérica (“unzipping”), conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Esquema da degradação térmica da PCL sugerido por PERSENAIRE *et al.* (2001).



Fonte: AOYAGI *et al.*, 2002.

Persenaire *et al.* (2001) apresenta um mecanismo de degradação por análises térmicas em duas etapas, já Aoyagi *et al.* (2002) observaram um único pico através das primeiras derivadas das curvas realizadas em diferentes taxas de aquecimento.

A degradação microbológica da PCL em solo foi estudada por vários pesquisadores (PENKHRUE *et al.*, 2015; CHUA; TSENG; YANG, 2013; TOKIWA *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2012; TEERAPHATPORNCHAI *et al.*, 2003). No estudo realizado por Li *et al.* (2012), utilizando o micro-organismo *Penicillium oxalicum* foi possível mostrar que a PCL pode sofrer degradação biológica. A degradação iniciou na região amorfa, depois no centro dos esferulitos e por fim para as partes periféricas do cristal. A taxa de degradação do cristal foi mais lenta do que nas regiões amorfas. Houve 100% da perda de massa do filme inicial.

Os pesquisadores Ganesh e Gross (2012) estudaram a biodegradação da PCL utilizando lipases B produzidas pelo microrganismo *Candida antarctica*. A enzima foi fornecida por uma empresa e utilizada na hidrólise dos filmes sob condições de troca contínua de fluidos (fluxo) e em dessecadores com umidade controlada. Os resultados mostraram que houve uma redução de até 85% de massa do polímero.

A PCL é utilizada em várias áreas da engenharia. Além da liberação controlada de fármacos (KIM; KNOWLES; KIM, 2004), outro ramo em que está sendo explorado o uso da PCL é na

confeção de suturas reabsorvíveis e na engenharia de tecidos ósseos como componente de biomateriais passíveis de uso como substitutos ósseos (KWEON *et al*, 2003; CALANDRELLI; IMMIRZI; MALINCONICO, 2004; KIM; KNOWLES; KIM, 2004). Peroglio *et al.* (2007) desenvolveram um material altamente poroso com um suporte de alumina revestido com uma camada de PCL. Este material exibe a mesma rigidez como um suporte de alumina pura, mas com uma energia de fratura que pode ser treze vezes maior. Os pesquisadores mostraram que a alta energia de fratura é devida à formação de fibrilas PCL que unem as fissuras da cerâmica, levando a um platô na curva de carga-deflexão. Esse tipo de abordagem é aplicável a sistemas que podem ser utilizados para substitutos de ossos sintéticos com um aumento das propriedades mecânicas (resistência à fratura).

Em outra área da engenharia, Hota, Kumar e Ramakrishna (2008) estudaram a fabricação de membranas compostas de nanopartículas de boehmita (mineral mais abundante na bauxita) em PCL e Nylon. Os novos materiais foram capazes de adsorver íons metálicos e evitar a liberação de tais partículas no ambiente, podendo assim reduzir os custos associados à separação de nanomateriais no tratamento de água.

De acordo com uma pesquisa realizada pela *Persistence Market Research* (2018), o mercado da PCL continua em crescimento. Espera-se que a receita do mercado mundial de PCL tenha uma Taxa de Crescimento Anual Composta (CAGR) de 10,5%, no período de 2018 a 2026 para atingir o valor de mercado de aproximadamente US\$ 370 milhões até o final de 2026.

2.2 TRIÓXIDO DE ALUMÍNIO

O trióxido de alumínio também é conhecido como óxido de alumínio ou simplesmente alumina. A alumina é um pó branco e estável. Possui dureza 9 na escala de Mohs, densidade 3,96 g/cm³, temperatura de fusão de 2054 °C e temperatura de ebulição 2980 °C. É produzida sinteticamente a partir da bauxita, podendo alcançar teores de 99,5% ou mais de pureza (RÊGO, 2012).

A bauxita é utilizada na produção de alumina pura, que é um produto intermediário no processo para obtenção do alumínio. A alumina é obtida pelo processo Bayer que consiste em dissolver com solução de soda cáustica quente o óxido de alumínio hidratado presente na bauxita,

produzindo uma solução de aluminato de sódio, que após calcinação, obtém-se o óxido de alumínio (SANTOS, 1975; FLOCK, 1978; LIMA, 2007).

A alumina possui várias propriedades especiais, como estabilidade química e térmica superiores aos outros materiais, resistência ao desgaste, elevada dureza, e alto ponto de fusão (KUMAR; DURAI; SORNAKUMAR, 2004).

Óxido de alumínio (Al_2O_3) é um material cerâmico extremamente importante, que possui diversas aplicações que variam desde biomédicas (BENZAID *et al*, 2008), tratamento de água (KASPRZYK-HORDERN, 2004), catálise (MANASILP; GULARI, 2002) e indústria automobilística (SINGHA; CHAUHANB, 2016).

A heterogeneidade de aplicações da alumina está associada às suas numerosas propriedades, estas por sua vez estão relacionadas à suas diferentes estruturas cristalinas. Na literatura é possível encontrar pelo menos oito fases cristalográficas da alumina (Tabela 1) (COELHO, 2008).

Tabela 1 - Fases cristalográficas da alumina.

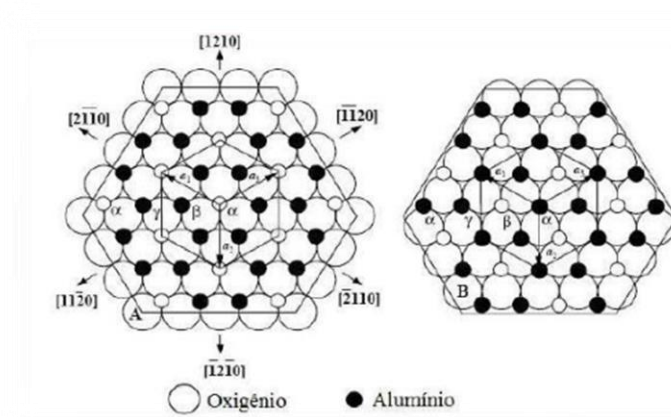
Fases	Sistema cristalino
α	Hexagonal
γ	Tetragonal
	Espinélio (cub)
η	Espinélio (cub)
δ	Otorrômico
	Tetragonal
θ	Monoclínico
	Monoclínio
λ	Monoclínico
χ	Cúbica
	Hexagonal
κ	Hexagonal

Fonte: COELHO, 2008.

A fase mais estável termodinamicamente presente na natureza é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também chamada de coríndon (Figura 3). Esta fase alfa ou coríndon tem estrutura do tipo hexagonal. No arranjo atômico, cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio, formando um

arranjo hexagonal compacto de ânions (CAMPOS, 2016; ROSÁRIO, 2012; BITENCOURT, 2008).

Figura 3 - Estrutura atômica do coríndon.



Fonte: BITENCOURT, 2008.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM) (2016), embora o Brasil não possua as maiores reservas de bauxita no mundo, teve em 2013 aumento de suas reservas devido a reavaliação dos depósitos e atingiu 714 milhões de toneladas. Nesse mesmo ano, o Brasil esteve entre os maiores produtores mundiais aparecendo em terceiro lugar com 12,7% do total produzido o que representa 32,8 milhões de toneladas.

As propriedades da alumina em materiais poliméricos têm sido estudadas para diversas aplicações. A presença de partículas de alumina em membranas de poliacrilonitrila preparadas por eletrofiação melhoraram significativamente a compatibilidade com eletrólitos, propriedades térmicas e molhabilidade das membranas. Além disso, as membranas produzidas com esse óxido apresentam alta condutividade iônica juntamente com alta estabilidade eletroquímica com potencial aplicação em baterias de alta tensão (WANG *et al.*, 2015).

Zhou *et al.* (2017) modificaram a superfície da alumina com poli (ácido acrílico) (PAA). Eles descobriram que o PAA com a menor massa molecular apresentou a maior quantidade adsorvida na alumina. Em seguida, esses compósitos com alta carga de PAA foram tratados com uma solução de íons níquel e convertidos em catalisadores de Ni/alumina, sendo utilizados na formação de metano a partir de dióxido de carbono. Esse material obteve alta atividade catalítica.

Yunos, Bretcanu e Boccaccini (2008) buscando aplicações na engenharia de tecidos, relataram que a adição de 10 a 20% de PCL à armações de alumina elevou de 7 a 13 vezes da

energia aparente de fratura. O comportamento elástico é controlado principalmente pelo óxido, enquanto a energia de fratura depende principalmente da fase do polímero.

2.3 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O nióbio (Nb) é o elemento químico de número e massa atômica iguais a 41 e 92,90637, respectivamente. Esse elemento encontra-se em 32º na ordem de abundância relativa entre os elementos químicos. É possível encontrar estados de oxidação que variam de -1 a $+5$, sendo o estado $+5$ o mais estável. Entre os principais óxidos de nióbio está o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) (LOPES *et al*, 2015; GREENWOOD; EARNSHAW, 1998).

Segundo o DNPM (2016), o Brasil tem as maiores reservas mundiais de nióbio e é também o maior produtor mundial da substância, representando mais de 98 % do total mundial.

As reservas lavráveis de nióbio no Brasil estão nos estados de Minas Gerais (Araxá, com uma reserva lavrável de 395,6 Mt de minério de pirocloro), Amazonas (Pitinga, com uma reserva lavrável de 165,3 Mt de minério columbita-tantalita) e Goiás (Catalão, com reserva lavrável de 110,5 Mt de minério pirocloro) (DNPM, 2016).

O pirocloro ($(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6(\text{OH,F})$) é o minério mais comum de nióbio no Brasil e no mundo, podendo apresentar um teor de Nb_2O_5 , em peso, de até 66 %. Já a columbita ($(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$) é o segundo minério mais comum, podendo apresentar um teor de Nb_2O_5 , em peso, de até 78 % (AGULYANSKY, 2004).

O Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes. É um material que apresenta um extenso polimorfismo e geralmente possui em sua estrutura cristalina octaédrica de NbO_6 , estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes graus (LOPES *et al*, 2015).

Em se tratando da estrutura física do Nb_2O_5 , Ko e Weissman (1990) já consideravam as fases presentes na Tabela 2 como as mais comuns deste óxido. O Nb_2O_5 possui um enorme campo de aplicação como a catálise (DI SERIO *et al*, 2012; SREETHAWONG *et al*, 2013), eletrocromismo (ROMERO *et al*, 2009), sensores (WANG *et al*, 2012, RANI *et al*, 2013), aplicações fotônicas (AQUINO, 2013) e materiais biocompatíveis (NASCIMENTO *et al*, 2011; RAMÍREZ *et al*, 2011).

Tabela 2 – Fases cristalográficas do Nb₂O₅.

Fases	Sistema cristalino
Δ	Pseudo-hexagonal
	Monoclínica
Γ	Ortorrômbica
B	Tetragonal
A	Monoclínica

Fonte: ARAÚJO, 2016.

As propriedades da adição de pentóxido de nióbio em materiais poliméricos também têm sido amplamente estudadas. No trabalho de Golla *et al.* (2018), a adição de pentóxido de nióbio no polietileno de alta densidade (HDPE) aumentou consideravelmente a dureza e a constante dielétrica do material. Beherei *et al.* (2018) impregnou pentóxido de nióbio em membranas de gelatina / alginato, com possível uso na liberação controlada de medicamentos. As membranas de pentóxido de nióbio apresentaram maior bioatividade *in vitro* e liberação mais lenta do medicamento em comparação com as membranas sem pentóxido de nióbio. Além disso, o pentóxido de nióbio conferiu maior estabilidade às membranas em meio fisiológico.

Marins *et al.* (2019) preparam membranas de compósitos de PCL e gelatina com hidroxiapatita e pentóxido de nióbio para aplicação na engenharia de tecidos ósseos. A presença das partículas induziu a formação de cristais de hidroxiapatita na superfície da membrana e os resultados do metabolismo celular mostraram que as membranas contendo óxido não são tóxicas e melhoram a proliferação celular. Quintana *et al.* (2018) prepararam membranas de PVA / quitosana dopadas com pentóxido de nióbio em diferentes concentrações. A adição de Nb₂O₅ melhorou a condutividade iônica do material.

Young *et al.* (2014) estudaram o compósito óxido de nióbio- dimetilpolissiloxano (PDMS). O compósito foi caracterizado e os resultados indicaram que a resposta das células fibroblásticas poderia ser adaptada pelo ajuste do teor de Nb₂O₅ no compósito. Embora este estudo precise de mais investigação, ele confirmou o potencial de pentóxido de nióbio-PDMS para controlar a interação com células fibroblasto e melhorar o desempenho de muitos dispositivos médicos. Esta pesquisa pode ser particularmente benéfica para populações com difícil cicatrização e taxas de infecção elevadas, tais como pacientes diabéticos, bem como aqueles pacientes que requerem o uso, a longo prazo, de dispositivos percutâneos.

2.4 COMPÓSITOS

Compósitos são materiais formados pelo arranjo de dois ou mais materiais. São constituídos pela fase contínua (matriz) e a fase descontínua (a carga) envolta pela matriz, onde cada fase permanece com suas características, de forma que o material resultante apresenta uma combinação de propriedades das fases constituintes (MORTENSEN, 2007).

O desenvolvimento dos compósitos surge com a necessidade de substituir os materiais convencionais que não mais atendem as novas demandas e exigências tecnológicas. Então, pelo princípio da Ação Combinada é possível obter melhores combinações de propriedades criadas por uma combinação de dois ou mais materiais (MORTENSEN, 2007).

As propriedades físicas e mecânicas de um compósito dependem de fatores como: propriedades individuais dos materiais constituintes (matriz e carga), grau de dispersão, concentração e orientação da carga, geometria (forma e tamanho) da carga, bem como da natureza da região interfacial, entre outros (MORTENSEN, 2007; VENTURA, 2009; CANEVAROLO JR, 2004).

A fase matriz pode ser um metal, um polímero ou uma cerâmica e confere estrutura ao material compósito preenchendo os espaços vazios que ficam entre o reforço e mantendo-o na sua posição. A fase dispersa ou reforço existe em diversas formas sendo a classificação mais geral feita em três categorias: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (MORTENSEN, 2007; VENTURA, 2009).

Dentre os compósitos reforçados com partículas ainda é possível uma subdivisão: compósitos reforçados com partículas grandes e compósitos reforçados por dispersão. No primeiro caso, o termo grande se refere às interações partícula-matriz que não podem ser tratadas em nível atômico ou molecular. A fase particulada é a responsável pela sustentação quando uma tensão é aplicada, além de modificar ou melhorar as propriedades do material e/ou substituir uma parte do volume do polímero por um material mais barato. No segundo caso, as partículas são muito pequenas (diâmetro das partículas 0,01 a 0,1 μm). Neste caso a matriz suporta a maior parte da carga aplicada e as pequenas partículas impedem ou dificultam o movimento (MORTENSEN, 2007).

Chaudhuri *et al.* (2016) estudaram o compósito de PCL com óxido de grafeno (GO) preparados por eletrofiação. Os resultados mostraram que as malhas fibrosas GO-PCL adicionadas

eram excelentes substratos biocompatíveis para a diferenciação de mioblastos (células musculares). Além disso, a investigação preliminar também indicou que a inibição seletiva reduziu o nível de uma proteína miogênica importante para a diferenciação do músculo esquelético. A nanoestrutura de GO e a condutividade melhorada do compósito com a PCL é um potencial candidato para a próxima geração de regeneração de tecido muscular esquelético.

Leitune (2012) caracterizou o pentóxido de nióbio e produziu um compósito com matriz de poli(metacrilato de metila) para uso odontológico. O autor constatou que as partículas de pentóxido de nióbio no interior do compósito reduziram a degradação e a alteração de cor do material ao longo do tempo, além de aumentar a longevidade do tratamento restaurador.

Gandhi, Viswanathan e Meenakshi (2010) estudaram um novo biocompósito à base de quitosana e alumina, com o intuito de utilizá-lo para remoção de cromo da solução aquosa. Depois de otimizar diversos parâmetros (concentração inicial de cromo, pH, temperatura, entre outros), o compósito retirou mais que o dobro de cromo da solução após trinta minutos de contato do que seus componentes separados.

2.5 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS NO MISTURADOR INTERNO

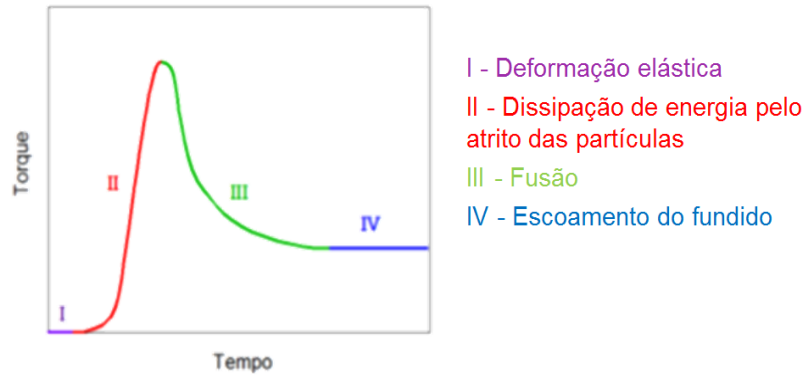
Para a preparação de compósitos nos quais é necessário que uma carga seja dispersada em uma matriz de polímero fundido, é imprescindível usar equipamento que proporcione um melhor contato entre as fases e promova dispersão uniforme da carga (BRAZEL; ROSEN, 2012; CANEDO; ALVES, 2015).

Os misturadores internos que podem ser comercializados como reômetro de torque são equipamentos que satisfaz essa necessidade em menor escala. Nestes equipamentos, a velocidade de rotação dos rotores é pré-determinada, sendo medido o torque necessário para a fusão e homogeneização da mistura (FERRETO, 2006).

Durante o processamento, o misturador fornece registros do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo. O resultado do processamento no misturador é realizado em quatro estágios, os quais são ilustrados na Figura 4. No estágio I, ocorre a deformação elástica das partículas, onde o torque é aproximadamente nulo. É possível que esse estágio não seja observado, pois o misturador pode iniciar o registro apenas quando há mudança de torque significativa. No estágio II, há dissipação de energia pelo atrito entre as partículas de

sólido presente e pela deformação plástica das partículas poliméricas, ocorrendo um aumento do torque. No estágio III, acontece a fusão do polímero e conseqüentemente a redução do torque. No estágio IV, ocorre a estabilização do torque pelo escoamento do fluido fundido (CANEDO; ALVES, 2015).

Figura 4 - Gráfico de torque versus tempo obtido por um misturador interno.



Fonte: CANEDO e ALVES, 2015.

Os polímeros fundidos ou em solução, no geral, comportam-se como pseudoplásticos. Esse tipo de comportamento é devido a perturbação, uma vez aplicada a força, que ocorre nas longas cadeias provocando alongação na direção do cisalhamento (BRAZEL; ROSEN, 2012; BILLMEYER, 1984). Logo, os polímeros não se comportam conforme a Lei de Newton da viscosidade, mas segundo a Lei de Potência dada pela Equação 1:

$$\tau_c = m\gamma^n \quad (1)$$

sendo τ_c a tensão de cisalhamento, m o índice de consistência do fluido, γ a taxa de cisalhamento e n o índice da lei da potência (ou de pseudoplasticidade). Um valor de n igual a 1 corresponde a um fluido newtoniano; para $n < 1$ corresponde aos pseudoplásticos e para $n > 1$ corresponde aos fluidos dilatantes.

No último estágio do processamento (estágio IV da Figura 4) quando a carga está dispersa no polímero totalmente fundido, o torque (Z) em função do tempo apresentado no misturador interno é função da temperatura dentro da câmara (T) e da velocidade de rotação dos rotores (N), como pode ser visto na Equação 2.

$$Z = kN^n \exp\{-n\beta(T-T^*)\} \quad (2)$$

Na equação 2, k é uma constante de proporcionalidade, n o índice de pseudoplasticidade do material, β o coeficiente de temperatura da viscosidade do material e T^* uma temperatura de referência.

Para ensaios em diferentes temperaturas e com a mesma velocidade dos rotores, a Equação 2 pode ser reescrita pela Equação 3 em termos de valores médios no intervalo final da fase do processamento onde o coeficiente, β pode ser estimado por uma regressão linear de $\ln \bar{Z}$ versus $(\bar{T} - T^*)$.

$$\ln \bar{Z} = \ln(kN^n) - n\beta(\bar{T} - T^*) \quad (3)$$

É possível eliminar a dependência da temperatura com o torque da Equação 2 definindo um torque ajustado (Z^*) na temperatura de referência (T^*) (Equação 4).

$$Z^* = Z \exp\{-n\beta(T - T^*)\} \quad (4)$$

Em um determinado intervalo de tempo, na última etapa do processamento, tem-se a Equação 5.

$$\ln \bar{Z}^* = \ln k + n \ln N \quad (5)$$

Para testes a diferentes velocidades do rotor e mantendo a temperatura de parede constante, o índice de pseudoplasticidade (n) pode ser estimado pela regressão linear de $\ln \bar{Z}^*$ versus $\ln N$.

2.6 DEGRADAÇÃO DA MATRIZ POLIMÉRICA DURANTE O PROCESSAMENTO

A taxa de degradação durante o processamento pode ser estimada a partir dos resultados obtidos na última etapa do processamento. O torque ajustado definido pela Equação 4 é, em princípio, independente da temperatura. Para testes realizados sob a velocidade dos rotores constantes, a mudança do torque ajustado com o tempo pode ser atribuída a uma alteração na massa molecular da matriz. Assim, uma queda no torque ajustado pode estar associada à degradação incipiente da matriz polimérica durante o processamento. Esta característica vem sendo explorada em pesquisas recentes (ALMEIDA *et al.*, 2016; FALCÃO *et al.*, 2017; MARINHO *et al.*, 2017).

De acordo com Canedo (2017), a taxa de mudança do torque ajustado no intervalo final de processamento pode ser estimada pela regressão linear de Z^* versus t e a taxa relativa de queda de torque (R_Z) pode ser estimada pela Equação (6):

$$R_Z = \frac{1}{\bar{Z}^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (6)$$

na qual $\bar{Z}^*$ é o valor médio de torque no intervalo de tempo em questão. A queda relativa da massa molar media (R_M) é estimada de acordo com Almeida *et al.* (2016) (Equação 7).

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} \approx \frac{1}{2,5 + n} R_Z \quad (7)$$

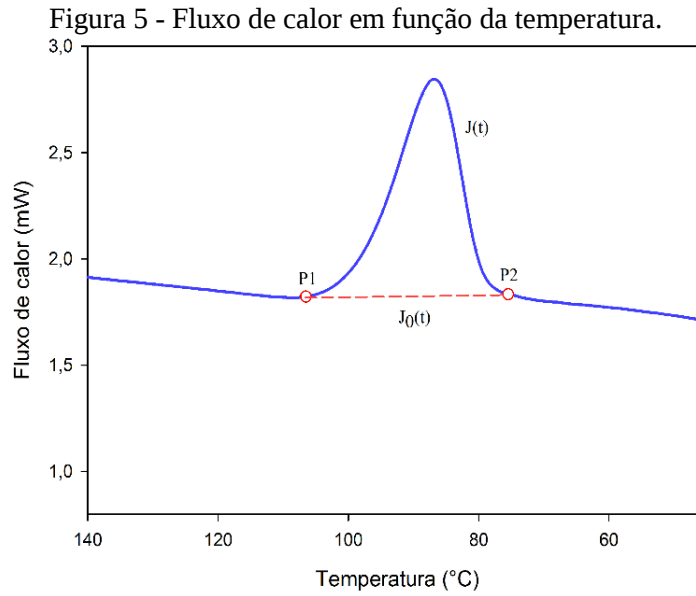
Tanto R_M quanto R_Z são parâmetros que indicam a degradação da matriz polimérica durante o processamento do fundido.

2.7 CRISTALIZAÇÃO E FUSÃO EM POLIMEROS

A maior parte dos polímeros são parcialmente cristalinos, apresentando regiões onde as cadeias se encontram ordenadas e regiões onde não há ordenação (regiões amorfas). Por esse motivo, os polímeros semicristalinos fundem-se e cristalizam-se em uma larga faixa de temperaturas devido à distribuição de tamanho das macromoléculas e das fases cristalinas presentes (HOHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

No pico de fusão ocorre uma absorção de calor latente, gerando um pico endotérmico. A temperatura de fusão (T_m) é determinada, por convenção, no ponto em que a taxa de fusão é máxima (no máximo do pico de fusão). Entretanto, Menczel e Prime (2009) definem a temperatura de fusão no ponto final do pico de fusão, onde toda a cristalinidade desaparece. A temperatura de cristalização (T_c) é, formalmente, determinada no ponto máximo do pico de cristalização (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

O pico de cristalização é formado quando ocorre o processo de cristalização de um polímero, no qual há a liberação de calor latente pela mudança de fase, gerando um pico exotérmico como apresentado na Figura 5 (EHRENSTEIN, RIEDEL e TRAWIEL, 2004).



Fonte: Autor.

Observando a Figura 5, o calor latente de mudança de fase por unidade de massa pode ser estimado integrando o fluxo de energia entre os pontos inicial (P1) e final (P2), através da Equação 8:

$$\Delta H = \frac{1}{m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (8)$$

sendo ΔH o calor latente de mudança de fase [mJ/mg = J/g = kJ/kg]; m_s a massa da amostra [mg]; $J(t)$ o fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança em [mW]; $J_0(t)$ a linha de base virtual durante o evento térmico [mW], t_1 e t_2 os tempos no início do pico e final do pico [s].

Para compósitos poliméricos, é comum expressar o calor latente por unidade de massa de polímero cristalizável. Nesse caso, a massa de amostra é igual a massa do polímero, onde w é a fração mássica da carga que é retirada da massa da amostra por não passar pelo evento, de acordo com a Equação 9.

$$\Delta H = \frac{1}{(1-w)m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (9)$$

As Equações 8 e 9 são válidas tanto para eventos exotérmicos de cristalização, onde é obtido o calor latente de cristalização (ΔH_c), quanto para eventos endotérmicos de fusão onde é obtido o calor latente de fusão (ΔH_m).

Uma estimativa confiável dos calores latentes de mudança de fase é obtida ao determinar o ponto inicial e final do evento por meio de uma linha de base virtual. Para definir o ponto inicial e

final do pico, as linhas de base devem ser traçadas antes e depois do pico. O ponto inicial é escolhido como o menor tempo em que o sinal do fluxo de energia se separa da linha de base anterior (P1) e, o ponto final, o menor tempo que o sinal do fluxo de energia se confunde novamente com linha de base posterior (P2), como pode ser observado na Figura 5 (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

A conversão (fração cristalizada ou fundida) $x = x(t)$ pode ser estimada pela Equação 10:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (10)$$

na qual onde J é o fluxo de calor durante o evento de transição de fase (fusão ou cristalização), J_0 é uma linha de base virtual adequada e E_0 (Equação 11) é o calor total trocado entre a amostra e a vizinhança durante o evento.

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (11)$$

A taxa de cristalização ou fusão $c = c(t)$ é dada pela Equação 12.

$$c(t) \equiv \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (12)$$

Vários parâmetros característicos transição de fase podem ser estimados. O grau de cristalinidade, durante o evento, pode ser calculado pela Equação 13.

$$X = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (13)$$

sendo que, ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino, que para a PCL é 145 J/g (MARK, 2007; VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).

Suzuki *et al.* (2013) estudaram a cristalização não isotérmica da PCL confinada nos poros de alumina. A PCL cristalizou por diferentes mecanismos. Em baixas taxas de aquecimento/resfriamento, a nucleação heterogênea usual da PCL foi suprimida pela nucleação heterogênea iniciada nas paredes dos poros. Para altas taxas de aquecimento/resfriamento, foi observado um pico amplo no DSC atribuído à cristalização iniciada por nucleação homogênea. Em taxas elevadas, o tamanho do núcleo crítico é menor do que o menor diâmetro dos poros. Deste modo, a PCL foi capaz de cristalizar dentro dos poros menores, apesar do menor grau de cristalinidade.

Outro estudo envolvendo a cristalização de compósitos foi realizado por Mosleh *et al.* (2014) para o compósito PU/PCL/ nanopartículas de magnetita em diferentes proporções. Os

resultados revelaram que a porcentagem de cristalinidade e a temperatura de fusão do componente PCL mudaram na presença das nanopartículas de magnetita, que atuaram como agentes nucleantes.

2.8 MODELOS CINÉTICOS DE CRISTALIZAÇÃO

Os processos envolvendo a cristalização normalmente ocorrem sob condições de cristalização não isotérmicas. A fim de determinar as condições ótimas num processo industrial e obter produtos com melhores propriedades, é necessário ter avaliações quantitativas do processo de cristalização. Os modelos de cristalização fornecem explicações para os resultados cinéticos e proporcionam métodos analíticos ou numéricos que predizem medições cinéticas de processos reais (MUBARAK *et al*, 2001).

Os modelos macrocinéticos do processo de cristalização não isotérmica são conduzidos a taxas de resfriamento/aquecimento constantes. A partir dos dados (tempo, temperatura e fluxo de calor) fornecidos pela calorimetria diferencial exploratória (DSC) é possível obter outros parâmetros que caracterizam o processo de cristalização, além da possibilidade de correlação com modelos macrocinéticos de cristalização. São três os modelos mais estudados quando se trata de cristalização não isotérmica: Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo.

2.8.1 Modelo macrocinético de Pseudo-Avrami

O modelo de Pseudo-Avrami também conhecido como modelo de Avrami modificado ou modelo de Avrami para cristalização não isotérmica, foi proposto por Jeziorny (1978) e pode ser expresso pela Equação 14:

$$x = 1 - \exp(-K'\tau^{n'}) \quad (14)$$

sendo x a cristalinidade relativa e τ o tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica.

Esta equação correlaciona os dados de cristalinidade relativa em função do tempo para taxa de aquecimento/resfriamento constante. Este modelo é uma variação do modelo de Avrami, o qual utiliza procedimentos semelhantes correlacionando cristalinidade relativa em função do tempo para temperatura constante (cristalização isotérmica) (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

Os parâmetros do modelo, $K' = K'(\phi)$ e n' não estão relacionados com os parâmetros de Avrami. Os parâmetros de Pseudo-Avrami podem ser determinados pela regressão dos dados experimentais de x versus τ e através da relação linear podem ser calculados pela Equação 15 que é derivada da Equação 14.

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-x}\right) = \ln(K') + n' \ln \tau \quad (15)$$

Embora o significado físico de K' e n' não possa ser relacionado com a cristalização isotérmica de uma forma simples, a sua utilização fornece mais informações sobre a cinética de cristalização não-isotérmica. O parâmetro $K' = K'(\phi)$, como está expresso, é dependente da taxa de aquecimento/resfriamento aplicada, enquanto n' é independente (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

2.8.2 Modelo macrocinético de Ozawa

O modelo macrocinético desenvolvido por Ozawa (1971), utilizado para correlacionar os dados de cristalização não isotérmica a taxa de aquecimento/resfriamento constante é dado pela Equação 16:

$$x = 1 - \exp\left(-\kappa\phi^{-m}\right) \quad (16)$$

sendo x a cristalinidade relativa e $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento/ resfriamento (constante); $\kappa = \kappa(T)$ e m são os parâmetros de Ozawa. O modelo pode ser utilizado tanto para cristalização a frio, durante o aquecimento, $dT/dt > 0$, quanto para cristalização a partir do fundido, durante o resfriamento $dT/dt < 0$ (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

A cristalinidade relativa na Equação 16 é medida à temperatura constante. No entanto, os testes de cristalização não isotérmica são realizados à taxa de aquecimento/resfriamento constante. Assim, a partir dos dados experimentais é possível obter a cristalinidade relativa como função da temperatura à taxa de aquecimento/resfriamento constante. Portanto, antes de correlacionar os dados experimentais, é necessário realizar a mudança de variável para extrair a informação da cristalinidade relativa como função da taxa de aquecimento à temperatura constante pela correlação dada na Equação 17 (CANEDO; ALMEIDA, 2016):

$$x = x(T) \text{ a } \phi = \text{constante} \rightarrow x = x(\phi) \text{ a } T = \text{constante} \quad (17)$$

Os parâmetros de Ozawa são determinados, para cada temperatura, pela regressão dos dados experimentais de x versus ϕ , pela Equação 18, que é uma relação linear derivada da Equação 16:

$$y = \ln \left(\ln \frac{1}{1-x} \right) = \ln \kappa - m \ln \phi \quad (18)$$

utilizando os pares (x, ϕ) avaliados anteriormente para cada valor de T . O plot de y versus o $\ln \phi$ é chamado plot de Ozawa.

2.8.3 Modelo macrocinético de Mo

O modelo atribuído a Mo (LIU *et al*, 1997; LIU; MO; ZHANG, 1998; AN *et al*, 1998) correlaciona a taxa de aquecimento e resfriamento como função do tempo à cristalinidade relativa constante. Esse modelo é dado pela Equação 19.

$$\phi = F \tau^{-\alpha} \quad (19)$$

sendo $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento/resfriamento, τ é o tempo medido a partir do início da cristalização, e F e α são os parâmetros de Mo. Assim como o modelo de Ozawa, pode ser utilizado tanto para a cristalização a frio ($dT/dt > 0$) quanto para a cristalização a partir do fundido ($dT/dt < 0$).

A relação entre taxa de aquecimento/resfriamento e tempo na Equação 19 é medida a cristalinidade relativa constante. Porém, os testes de cristalização não isotérmica são conduzidos à taxa de aquecimento/resfriamento constante. A partir dos dados experimentais é necessário fazer a mudança de variável para obter a relação desejada (Equação 20) (CANEDO; ALMEIDA, 2016).

$$x = x(\tau) \text{ a } \phi = \text{constante} \rightarrow \phi = \phi(\tau) \text{ a } X = \text{constante} \quad (20)$$

Os parâmetros de Mo são determinados, para cada cristalinidade relativa, pela regressão dos dados experimentais de ϕ versus τ , através da relação linear dada pela Equação 21 que é derivada da Equação 19:

$$\ln \phi = \ln F - \alpha \ln \tau \quad (21)$$

utilizando os pares (ϕ, τ) avaliados anteriormente para cada valor de x .

3 METODOLOGIA

Os materiais e procedimentos listados a seguir foram utilizados na metodologia descrita.

3.1 MATERIAIS

(a) Matriz polimérica:

- O polímero utilizado foi a poli(ϵ -caprolactona), adquirido na forma de *pellets* de aproximadamente 3 mm de diâmetro, de nome comercial CAPA 6500, produzido pela Perstorp e comercializado pelo Grupo MCassab.

De acordo com o fabricante, o produto CAPA 6500 possui massa molar numérica média de 47.500 ± 2.000 g/mol e massa molar ponderal média de 84.500 ± 1.000 g/mol (ZELLNER, 2016), com pureza superior a 99,00%. O CAPA 6500 possui densidade igual a $1,145$ g/cm³ (25°C) e $1,1$ g/cm³ (60 °C), viscosidade igual a $0,443$ Pas (150°C) (PERSTORP, 2016). O ponto de fusão e a cristalinidade, determinados em laboratório através de ensaios preliminares, foram aproximadamente de 58 °C e 38%, respectivamente.

(b) Carga:

- Alumina (Al_2O_3) em pó foi doada pelo Prof. Yogendra Yadava (DEMEC/UFPE) e utilizada sem tratamento. A alumina possui ponto de fusão igual a 1072 °C (PATNAIK, 2002).
- Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) em pó foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e utilizado como recebido. O pentóxido de nióbio possui ponto de fusão igual a 1512 °C (PATNAIK, 2002).

3.2 MÉTODOS

A metodologia pode ser dividida em caracterização das matérias primas e compósitos, bem como processamento, modelagem e biodegradação.

3.2.1 Caracterização dos óxidos

Os óxidos foram caracterizados pelas técnicas descritas nessa seção pois foram recebidos sem qualquer informação de ficha técnica.

3.2.1.1 Fluorescência de raios-X

A análise dos compostos químicos presentes nas amostras de alumina e pentóxido de nióbio foram determinadas pela técnica de Fluorescência de raios-X. Uma porção da amostra foi seca em estufa a 110°C e posteriormente prensada em cápsulas de alumínio com 30 toneladas de força. A pastilha prensada foi analisada em espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubos de Rh e 7 cristais analisadores. O ensaio foi realizado no Núcleo de Estudos Geoquímicos - Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG -LABISE), Departamento de Geologia da UFPE e os resultados foram expressos em peso (%).

3.2.1.2 Espalhamento dinâmico de luz

A distribuição do tamanho de partícula da Al_2O_3 e do Nb_2O_5 em pó foi determinada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz, utilizando o equipamento Mastersizer 2000, da Malvern Instruments. O acessório empregado foi o Hydro 2000UM e as partículas foram dispersas em água. A faixa da medição de tamanho foi de 0,020 a 2000,000 μm .

O ensaio foi realizado no Laboratório de Minerais Industriais (LMI) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMINAS) do Centro de Tecnologia e Geociências (CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e os resultados foram expressos em porcentagem de volume das partículas.

Para cada um dos materiais em pó, os dados obtidos foram agrupados em classes e apresentados em tabela. Em seguida foi construída a curva de distribuição de tamanho de partícula.

3.2.1.3 Difração de raios-X (DRX)

Para determinar a estrutura dos cristais, a análise de difração de raios X foi realizada para as amostras de alumina e pentóxido de nióbio, utilizando um difratômetro de raios X marca

RIGAKU, modelo Ultima operado a 40 kV e 20 mA, com fonte de Cu $k\alpha$ ($\lambda=0,154$ nm) e filtro de cobre. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de 2θ variando de 5 a 80° a uma velocidade de 0,02°s⁻¹. As análises foram realizadas no Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP).

3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas de alumina e pentóxido de nióbio foi determinada pela técnica de MEV. As imagens foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de campo (FEG-MEV) da Tescan, modelo Mira 3. As amostras foram previamente fixadas em uma porta-amostra com fita de carbono e em seguida recobertas com uma fina camada de ouro (com espessura média de 20 nm). Os ensaios foram realizados no Departamento de Física (DF) do CCEN da UFPE.

3.2.2 Preparação dos compósitos

A poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e compósitos de PCL com 1, 3 e 5% (em massa) de óxidos (alumina ou pentóxido de nióbio) foram preparados por mistura no estado fundido no Laboratório de Processamento de Polímeros da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG) em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo “*roller*” (Figura 6). Os percentuais escolhidos foram baseados no trabalho de Araújo (2016).

Figura 6 - Misturador interno Haake Rheomix 3000.



Fonte: Importadora e Exportadora de Medidores Polimate Ltda, 2015.

Inicialmente, apenas o polímero foi inserido na câmara de mistura (Figura 6) até a sua completa fusão em aproximadamente 1 min. Após a fusão do polímero, o respectivo óxido foi incorporado.

O material foi processado à velocidade nominal de rotação dos rotores (N) de 60 rpm, com a parede da câmara mantida a 150 ± 1 °C e um fator de preenchimento de aproximadamente 70% nas condições de processamento do fundido. Cada ciclo de processamento tem a duração de 15 min.

Durante o processo de mistura, o equipamento registra a temperatura no interior da câmara e o torque ao longo do tempo, dados estes necessários para se analisar o comportamento reológico do material.

Foi utilizada a metodologia baseada em estudos anteriores (ALVES *et al.*, 2016; COSTA *et al.*, 2015) com algumas adaptações, estabelecendo as condições de processamento com base nos critérios seguintes:

- A velocidade nominal de rotação dos rotores, $N = 60$ rpm, assim como o tempo de processamento, $t_p = 15$ min.
- A temperatura da parede da câmara (T_0) foi escolhida depois de verificar que a PCL tem a fusão completa a aproximadamente 80 °C, com base em testes preliminares por Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC. Escolheu-se $T_0 = 150$ °C para facilitar a retirada do material

do misturado interno, diminuindo sua viscosidade com o aumento da temperatura. Além disso, com uma viscosidade menor, há uma melhor distribuição das partículas no polímero fundido. Em temperaturas mais baixas, as partículas ficam submetidas a um maior estresse, o que facilita a cisão das mesmas (CANEDO, 2017).

- O fator de preenchimento (f), que é a fração do volume livre ocupado pelo material, igual a 0,70 a 150 °C, facilita a incorporação de cargas, permite o engajamento dos mecanismos de dissipação de energia mecânica durante o processamento dos sólidos particulados e garante a circulação axial do material durante o processamento do fundido (CANEDO, 2017).

As massas em batelada foram determinadas considerando os balanços de massa para um volume livre da câmara de processamento (V_F) de 310 cm³ da combinação misturador/rotores utilizada. Detalhe do cálculo, incluindo as múltiplas suposições e aproximações envolvidas, estão no Apêndice A.

Todas as misturas processadas foram moídas em moinho de facas, para obtenção de partículas suficientemente pequenas para análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e confecção de corpos de prova.

3.2.3 Microscopia óptica

A distribuição das partículas de alumina e pentóxido de nióbio ao longo dos filmes termoprensados, foi observada com o auxílio de um microscópio óptico eletrônico Leica, modelo DM 750, no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE. Os filmes foram observados diretamente no microscópio, com um aumento de 4 vezes. As fotomicrografias foram adquiridas em campo escuro.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas de alumina, pentóxido de nióbio e dos compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG) em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG-60H,

utilizando cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 100 mL/min) com massa aproximada das amostras de 10 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25 a 650°C.

3.2.5 Espectroscopia no infravermelho médio

Para auxiliar na determinação da composição química, os espectros de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) da PCL e dos compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio foram obtidos por transmissão direta empregando pastilhas de brometo de potássio (KBr), preparadas através da compactação de uma mistura de aproximadamente 1 mg da amostra e 100 mg de KBr. O equipamento utilizado foi um espectrômetro PerkinElmer Spectrum 400 FT IR e as aquisições foram realizadas em 5 pontos da amostra no Laboratório de Combustíveis (LAC) DEQ/UFPE. Os parâmetros de aquisição dos espectros, registrados em transmitância *versus* comprimento de onda, foram: faixa espectral: 4000 a 400 cm^{-1} , com 16 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.5.1 Análise dos Componentes Principais

Uma estratégia de pré-processamento dos espectros foi avaliada utilizando a primeira derivada com filtro Savitzky-Golay e polinômio de segunda ordem, com tamanho das janelas de 15 pontos.

3.2.6 Estudo da cristalização e da fusão dos compósitos

O estudo de cristalização/fusão realizado via Calorimetria Diferencial Exploratória, considera os seguintes parâmetros:

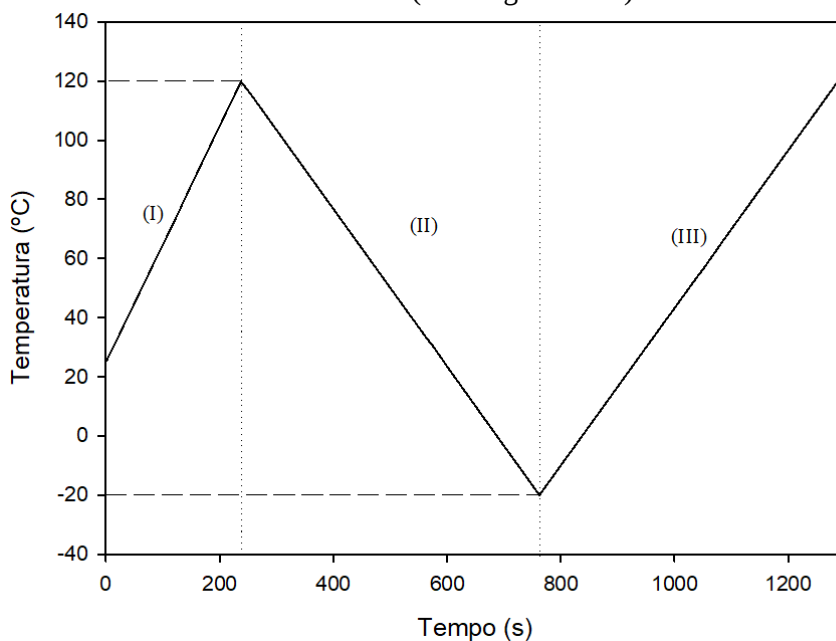
- ϕ = taxa de aquecimento/resfriamento;
- $T_{0,1\%}$, $T_{50\%}$, $T_{99,9\%}$ = temperaturas necessárias para atingir respectivamente 0,1%, 50% e 99,9% de cristalinidade relativa (fração cristalizada) ou fusão relativa (fração fundida);
- T_C = temperatura do pico de cristalização;
- T_F = temperatura do pico de fusão;

- $\Delta T_{1/2}$ = largura do pico à metade de sua altura;
- $C_{\max}$ = taxa máxima de cristalização (taxa de cristalização a $T = T_C$);
- $F_{\max}$ = taxa máxima de fusão (taxa de fusão a $T = T_F$);
- $C_{5-95\%}$ = taxa média de cristalização entre 5 a 95% de cristalinidade relativa (taxa média do 90% do polímero cristalizável);
- $F_{5-95\%}$ = taxa média de fusão entre 5 a 95% de fração fundida;
- $\tau_{1/2}$ = tempo necessário para atingir 50% de cristalinidade relativa, medido desde o início do evento;
- ΔH_C = calor latente de cristalização;
- ΔH_F = calor latente de fusão;
- ΔX_C = cristalinidade desenvolvida durante o evento; baseada no valor $\Delta H_m^\circ = 145 \text{ J/g}$ para a PCL 100% cristalina (MARK, 2007; VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).
- ΔX_F = cristalinidade medida durante a fusão.

Testes com a finalidade de estudar o efeito da carga e da taxa de aquecimento/ resfriamento na cristalização não isotérmica e da fusão da PCL pura e nos compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio nas composições de 1, 3 e 5%, foram realizados em DSC da Mettler-Toledo modelo DSC-1 no Departamento de Engenharia Química/UFPE com cadinhos de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa aproximada das amostras (retiradas após o moinho de facas) de 5 a 8 mg.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25 °C a 120 °C, resfriamento até -20 °C, e reaquecimento novamente até 120 °C, como pode ser observado na Figura 7. O primeiro aquecimento serve para fundir completamente todos os cristais do material e eliminar o efeito de memória (RIBEIRO, 2011) e foi mantida uma taxa fixa de 24°C/min para todas as composições. A taxa de resfriamento e reaquecimento foram as mesmas, variando-se em 2, 4, 8, 16 e 32 °C/min. As temperaturas mínimas e máximas para os perfis foram determinadas a partir de análises preliminares com o polímero puro, visando garantir a finalização de cada evento térmico no seu devido estágio. Um teste preliminar com a matriz (PCL) pura como recebida foi submetida às mesmas condições para avaliação do processo de fusão nas condições de processamento.

Figura 7 - Programa de temperaturas com taxa de resfriamento/aquecimento de $16\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (no estágio II e III).



Fonte: Autor.

Valores da temperatura da amostra (T) e do fluxo de calor (J) foram registrados como funções do tempo (t) em intervalos de 1 segundo.

Para o tratamento dos dados obtido no DSC, da curva fornecida por esse equipamento para cada amostra testada, isolou-se o pico que surge na etapa de resfriamento ou reaquecimento, relativo à cristalização a partir do fundido ou fusão (exemplo na Figura 8), e determinou-se o ponto inicial e o final do evento de acordo com retas tangentes à linha de base, como ilustrado na Figura 9.

Figura 8 - Curva fornecida pelo DSC para uma amostra de compósito PCL/1% Nb₂O₅, com taxa de 16 °C/min no estágio de resfriamento e reaquecimento.

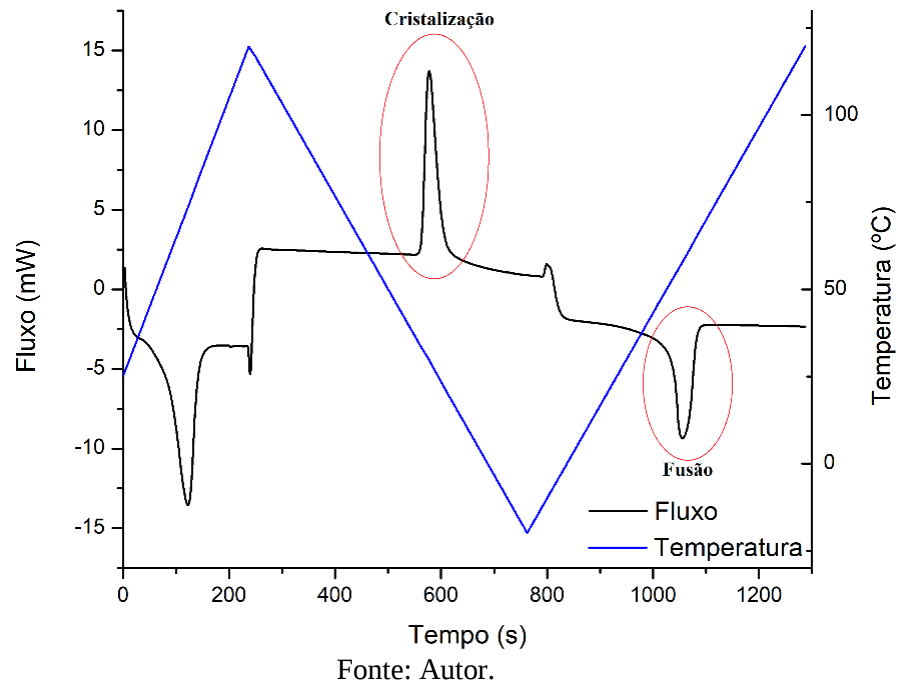
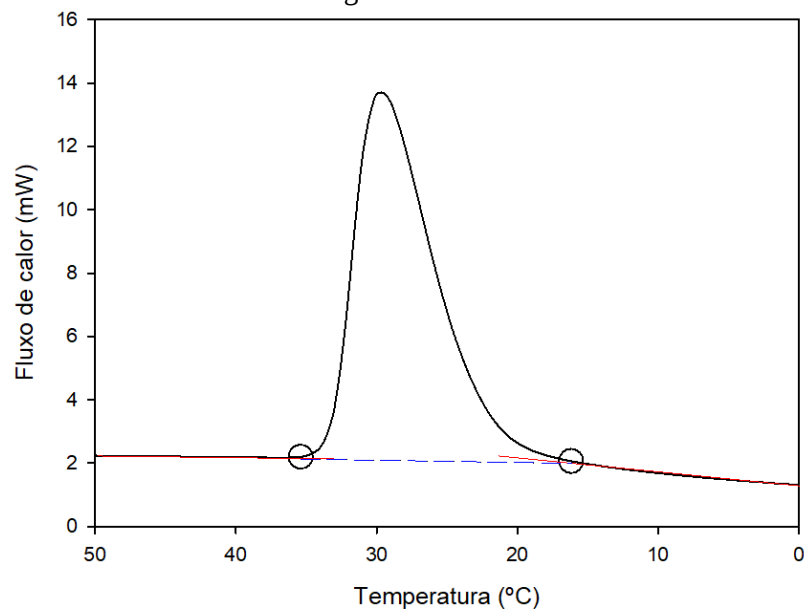


Figura 9 - Exemplo de pico de cristalização isolado, com pontos inicial e final determinados a partir das retas tangentes à linha de base para uma amostra de compósito PCL/1% Nb₂O₅, com taxa de 16 °C/min no estágio de resfriamento.



Dois programas computacionais (INTEGRAL e INTERPOL) foram desenvolvidos por Canedo (2017) para facilitar a avaliação dos calores latentes e frações cristalizadas ou fundidas em função do tempo e da temperatura. Utilizou-se este programa para analisar as curvas DSC da matriz

e dos compósitos possibilitando avaliar a influência da carga na cristalização dos sistemas e obtenção dos parâmetros acima citados, bem como para fazer as interpolações das variáveis para os modelos macrocinéticos.

3.2.7 Ensaios mecânicos

Para os ensaios mecânicos de Tração e Impacto foi necessário a preparação de corpos de prova específicos para cada ensaio

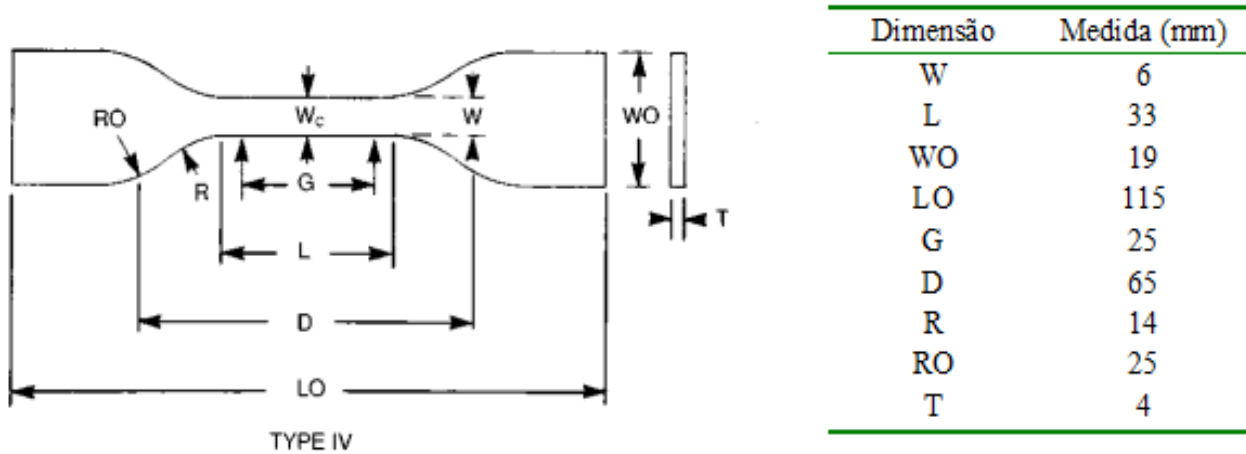
3.2.7.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos de tração e impacto foram preparados por moldagem em uma prensa hidráulica SOMAR de 15 toneladas. Entre as placas horizontais da prensa, aquecidas a 100 °C, colocava-se uma folha de teflon, o molde metálico preenchido por partículas do polímero ou compósito em questão e outra folha de teflon. Uma vez colocado este conjunto entre as placas da prensa, o mesmo foi submetido a pressão de 1 tonelada por 1,5 min. Em seguida, submetido a 3 toneladas de pressão por cinco segundos. Logo a seguir, folgava-se o espaço entre as para a retirada de eventuais bolhas de ar e, por fim, aplicava-se 2,5 toneladas de pressão por 2,5 minutos. Então, o conjunto era retirado da prensa, colocado para esfriar à temperatura ambiente e depois eram removidos os corpos de prova de dentro do molde. As rebarbas foram cuidadosamente retiradas com uso de estilete e os corpos de prova que ficaram mal formados foram descartados dos ensaios.

3.2.7.2 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma ASTM D 638 (2002) em uma máquina universal de ensaios mecânicos de marca EMIC, modelo DL500 no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG), com velocidade de deslocamento da garra de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados foram reportados como média de 5 corpos de prova do tipo IV (Figura 10).

Figura 10 – Dimensões do corpo de prova utilizado.



Fonte: ASTM D638, 2002.

3.2.7.3 Ensaio de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados conforme a norma ASTM D 256 (2004) em aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, com pêndulo de 2,75 J em configuração Izod no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG). Os resultados médios de 5 corpos de prova foram reportados.

Os corpos de prova (63,5mm x 12,7mm x 3mm) foram entalhados com profundidade do entalhe de aproximadamente 2,5 mm em entalhador Ceast e tiveram sua espessura medida com o auxílio de um paquímetro. A resistência ao impacto (Equação 22) foi reportada como a energia absorvida por unidade de espessura da amostra (J/m).

$$RI = \frac{E_{CP} - E_{ar}}{e} \quad (22)$$

Sendo RI a resistência ao impacto, e a espessura do corpo de prova, E_{CP} a resistência medida para o corpo de prova e E_{ar} a resistência do ar.

3.2.8 Biodegradação em solo

Os ensaios de biodegradação em solo realizados, neste trabalho, seguiram a metodologia do teste *soil burial* e foram executados com base na norma ASTM G160 (2012). Além dos

procedimentos da norma citada, a fertilidade e os microrganismos do solo foram avaliados antes de iniciar o ensaio de biodegradação.

3.2.8.1 Preparação dos filmes para o ensaio de biodegradação

As amostras utilizadas foram preparadas na prensa hidráulica. Com as placas aquecidas a 100°C, posicionou-se uma folha de teflon, uma certa quantidade do material (PCL ou compósitos) no centro do filme e em seguida outra folha de teflon. Repetiu-se o mesmo processo de aplicação de pressão já descrito no item 3.2.7.1. Então, o conjunto era retirado da prensa, colocado para resfriar à temperatura ambiente e em sequência os filmes foram removidos.

3.2.8.2 Caracterização do solo

O solo de jardim utilizado foi comprado em uma casa de jardinagem em comércio local e quando recebido, foram realizados os seguintes testes:

- Análise da fertilidade do solo:

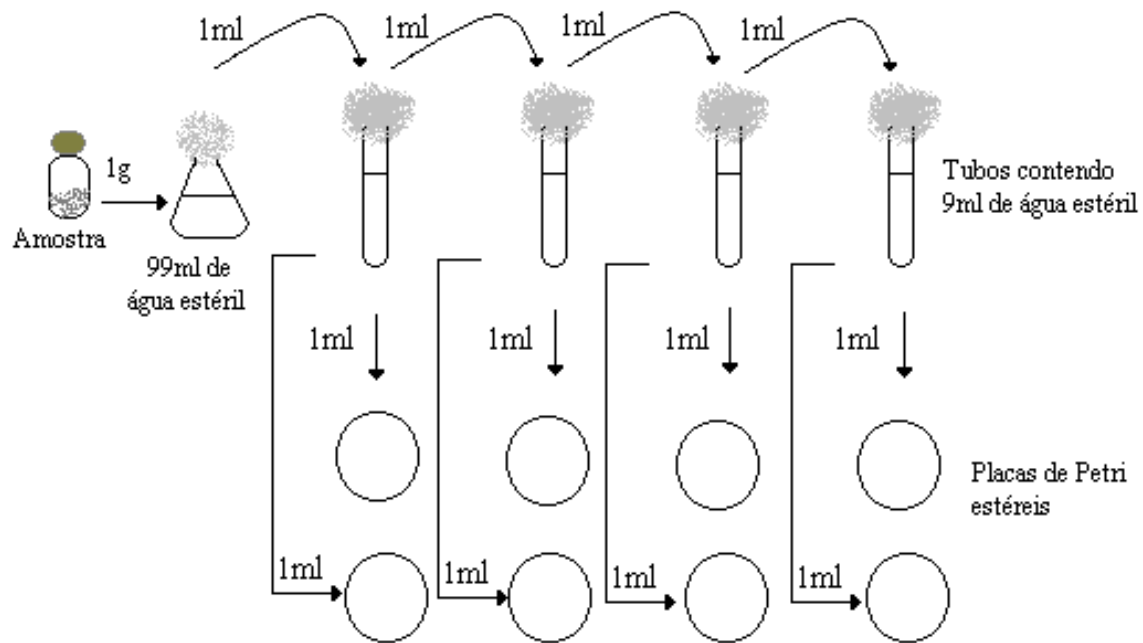
O solo foi analisado no Laboratório de Irrigação de Salinidade do Departamento de Engenharia Agrícola na Universidade Federal de Campina Grande.

- Isolamento de *Streptomyces sp.* do solo:

Foi preparado uma suspensão em um Erlenmeyer com água estéril. Agitou-se manualmente para obter uma suspensão dos micro-organismos existentes. Com uma pipeta estéril, foi realizada a transferência de 1 mL da suspensão para um dos tubos de água estéril. Agitou-se novamente e deste tubo foi retirado 1 mL e transferido para outro tubo com água e assim sucessivamente sendo realizada uma série de diluições 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} . De cada tubo foi transferido para duas placas estéreis, amostra de 1 mL, depois adicionado a cada placa cerca de 15 mL de meio de Czapeck (CZ) fundido e resfriado a 45°C. Para melhor entendimento, a Figura 11 mostra um fluxograma do procedimento realizado. Agitou para homogeneizar. Esperou o meio solidificar em

repouso por aproximadamente 3 minutos, inverteu-se as placas e em seguida foram incubadas à temperatura ambiente durante 5 a 7 dias. Depois do tempo decorrido foi observado e contadas as unidades formadoras de colônias (UFC/mL) que cresceram com o auxílio de um contador de colônias.

Figura 11 – Fluxograma do procedimento realizado para o isolamento de *Streptomyces sp.* do solo.



Fonte: Marques *et al.* (2013).

- Isolamento de bacilos esporulados do solo:

Transferiu com pipeta estéril, 1 mL da suspensão preparada anteriormente no Erlenmeyer para um tubo de caldo glicosado. O tubo foi imerso em água fervente por 5 minutos. O restante do procedimento segue a metodologia utilizada para o isolamento de *Streptomyces sp.* do solo utilizando, em cada placa, cerca de 15 mL de meio de Agar Nutritivo (NA) fundido e resfriado a 45°C. Agitou para homogeneizar. Esperou o meio solidificar em repouso por mais ou menos 3 minutos, inverteu-se as placas e em seguida foram incubadas à temperatura ambiente durante 48 horas. Depois do tempo decorrido foi observado e contadas as unidades formadoras de colônias (UFC/mL) que cresceram com o auxílio de um contador de colônias.

- Isolamento de bolores do solo:

Foi realizado o mesmo procedimento de isolamento de *Streptomyces sp.* do solo. No entanto, o meio estava levemente acidificado com ácido lático para favorecimento dos bolores. Depois do tempo decorrido foi observado e contadas as colônias típicas de bolores.

3.2.8.3 Ensaio de biodegradação

Inicialmente foi realizado o teste do algodão no solo. Foram preparadas 10 amostras de corpo de prova de algodão 2,5cm x 8cm. Cinco corpos de prova foram enterrados e após 5 dias foram retirados. Em seguida, foram realizados testes de tração para verificação da degradação das fibras do algodão.

Amostras da PCL pura e dos compósitos foram submetidas aos ensaios de biodegradação no mesmo solo. Para tanto, foram utilizadas bandejas de polipropileno, contendo a amostra cortada no tamanho 2 x 2 cm. A umidade do solo foi mantida entre 20 e 30%, com base na massa seca do solo. A água perdida durante o experimento devido à evaporação foi recolocada sem deformar o solo. As bandejas foram inseridas em uma Incubadora refrigerada – B.O.D. TE-371 da marca TECNAL e mantidas à temperatura em $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Após 5, 10, 20 e 30 dias as amostras foram removidas, cuidadosamente lavadas em água destilada, secas em temperatura ambiente por 24 horas e guardadas ao abrigo da luz e umidade excessiva. Em seguida, as amostras foram pesadas e analisadas por DSC (conforme procedimento descrito na seção 3.2.6.) para verificação da influência da biodegradação na perda de massa e na fusão dos compósitos analisados, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de processamento e degradação, bem como cristalização e propriedades mecânicas obtidos neste trabalho foram publicados na revista Polymer Composites (Apêndice B).

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS

Os óxidos usados neste estudo, alumina e pentóxido de nióbio foram primeiramente caracterizados.

4.1.1 Alumina

Os resultados obtidos na caracterização da alumina foram:

4.1.1.1 Fluorescência de raios-X

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para os compostos presentes na amostra de Alumina. Os resultados estão expressos em peso%.

Tabela 3 - Resultado de fluorescência de raios-X para a Alumina.

Alumina (%)	
Na₂O	0,14
Al₂O₃	95,46
SiO₂	0,23
P₂O₅	0,01
K₂O	0,05
CaO	0,54
Fe₂O₃	1,01
Ga₂O₃	0,85
ZrO₂	1,73
TOTAL	100,00

Fonte: Autor.

Pelos resultados apresentados na Tabela 3 é possível observar que a amostra era composta majoritariamente pelo óxido de alumínio, com 95% de pureza, com a presença de pequenas frações de outros óxidos.

4.1.1.2 Espalhamento dinâmico de luz

Os resultados da distribuição de tamanho da partícula para a amostra de alumina em pó estão dispostos na Tabela 4 e na Figura 12. É possível observar que quase 60% do material está distribuído com diâmetro médio de partícula entre 69 e 138 μm , indicando uma heterogeneidade do material. Como será apresentado na seção 4.1.1.3 (Microscopia eletrônica de varredura), o tamanho da partícula, na verdade, se refere ao tamanho do aglomerado formado.

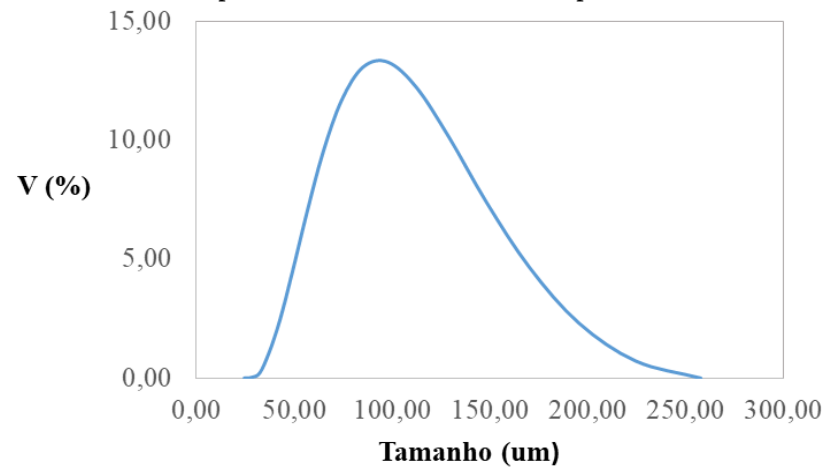
Tabela 4 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de alumina em pó em μm .

I	ai	Ai	v (%)	I	ai	Ai	v (%)
1	26,303	30,200	0,03	9	79,433	91,201	13,08
2	30,200	34,674	0,21	10	91,201	104,713	13,28
3	34,674	39,811	1,07	11	104,713	120,226	12,22
4	39,811	45,709	2,43	12	120,226	138,038	10,12
5	45,709	52,481	4,44	13	138,038	158,489	7,39
6	52,481	60,256	6,89	14	158,489	181,970	4,65
7	60,256	69,183	9,47	15	181,970	208,930	2,31
8	69,183	79,433	11,68	16	208,930	239,883	0,72

i = intervalo de classe; ai = limite inferior do intervalo de classe i; Ai = limite superior do intervalo de classe i e v = frequência relativa do intervalo de classe i.

Fonte: Autor.

Figura 12 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de alumina em pó.

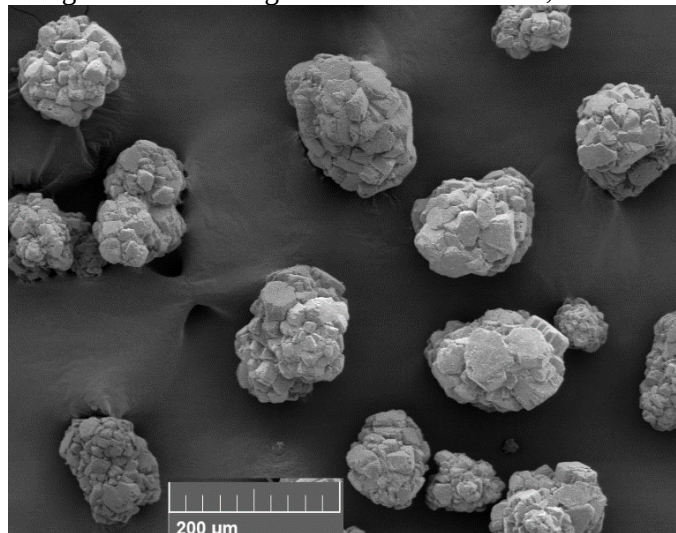


Fonte: Autor.

4.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

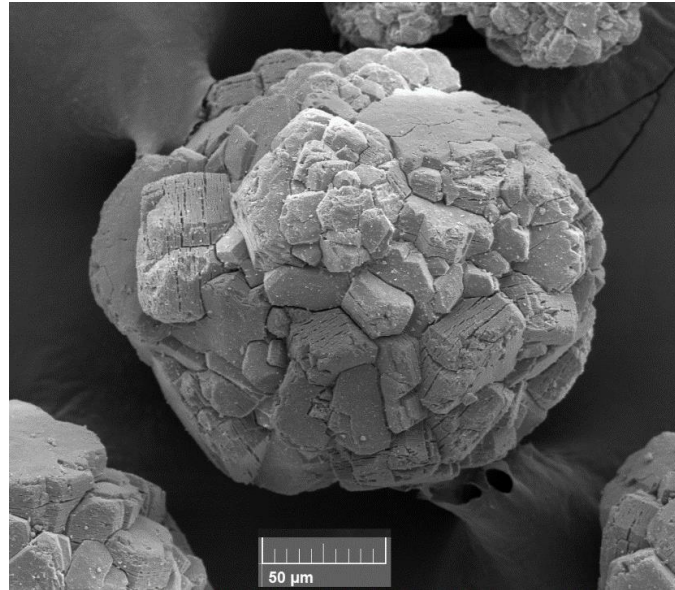
Nas Figuras 13 e 14 estão apresentadas micrografias da amostra de Al_2O_3 , que apresentam, em sua maioria, formato irregular.

Figura 13 - Micrografia de vários aglomerados da Alumina, com aumento de 300 X.



Fonte: Autor.

Figura 14 - Micrografia de um aglomerado de partículas de alumina, com aumento de 1000 X.



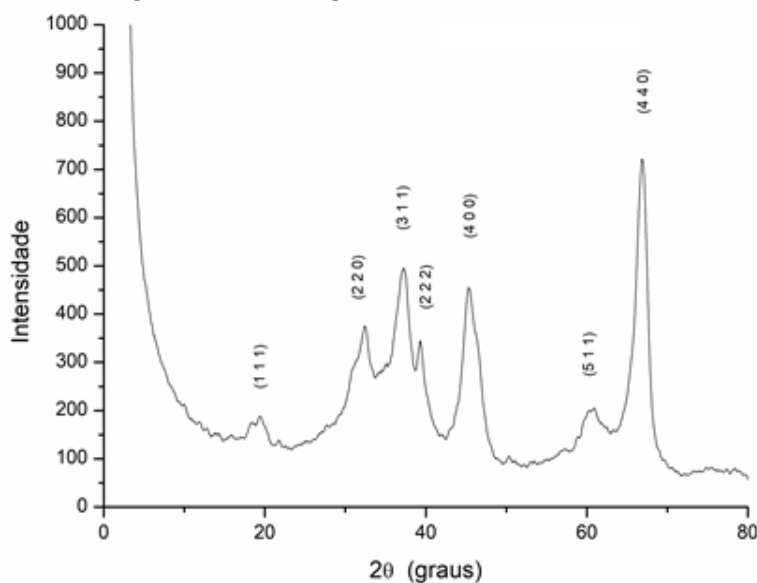
Fonte: Autor.

Observa-se que as partículas de alumina são compostas, em sua maioria, por partículas irregulares, formando agregados que corroboram com os resultados do Espalhamento Dinâmico de Luz, no qual quase 40% das partículas apresentaram um tamanho médio superior a 100 µm. Estes resultados estão semelhantes aos obtidos por Mushtaq *et al* (2014) e Alcoa Alumínio S.A (2002).

4.1.1.4 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da amostra de alumina é apresentado na Figura 15.

Figura 15 - Difratograma de raios-X da alumina.



Fonte: Autor.

É possível observar picos bem resolvidos em $2\theta = 19^\circ$, $2\theta = 32-45^\circ$ e $2\theta = 60-67^\circ$, sendo os mesmos característicos da formação da fase γ -alumina conforme ficha padrão ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) (SANTOS, 2014). Não foi observada a presença de outras fases ou impureza, evidenciando um material puro. O resultado obtido foi compatível com os trabalhos de Soares *et al* (2013) e Le *et al* (2017). Soares *et al.* (2013) obteve um espectro similar ao da Figura 15 com uma amostra de alumina sintetizada a partir de coco verde. Le *et al.* (2017) também obtiveram um espectro similar ao utilizar catalisadores de níquel suportados em alumina ($\text{Ni}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

4.1.2 Pentóxido de nióbio

As análises de Espalhamento dinâmico de luz, Difração de raios-X e Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas por Araújo (2016) e estão no Anexo A. Os resultados da distribuição de tamanho da partícula mostram que quase 70% do tamanho das partículas está compreendido entre 45 e 91 μm . Além disso, as partículas apresentam um formato irregular e o difratograma

apresenta os picos característicos do Nb_2O_5 , sendo os mais pronunciados em $2\theta = 23,8^\circ$, $2\theta = 24,5^\circ$, $2\theta = 25,5^\circ$, $2\theta = 31,6^\circ$ e $2\theta = 47,7^\circ$.

4.1.2.1 Fluorescência de raios-X

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para os compostos presentes na amostra de Pentóxido de nióbio. Os resultados estão expressos em peso%.

Tabela 5 - Resultado de fluorescência de raios-X para o Pentóxido de nióbio.

	Nb_2O_5 (%)
MgO	0,02
Al_2O_3	0,19
SiO_2	0,26
CaO	0,10
Fe_2O_3	0,07
ZnO	0,01
Nb_2O_5	99,26
Ta_2O_5	0,09
TOTAL	100,00

Fonte: Autor.

Pelos resultados apresentados na Tabela 5, é possível observar que mais de 99% da amostra era composta pelo pentóxido de nióbio.

4.2 PROCESSAMENTO

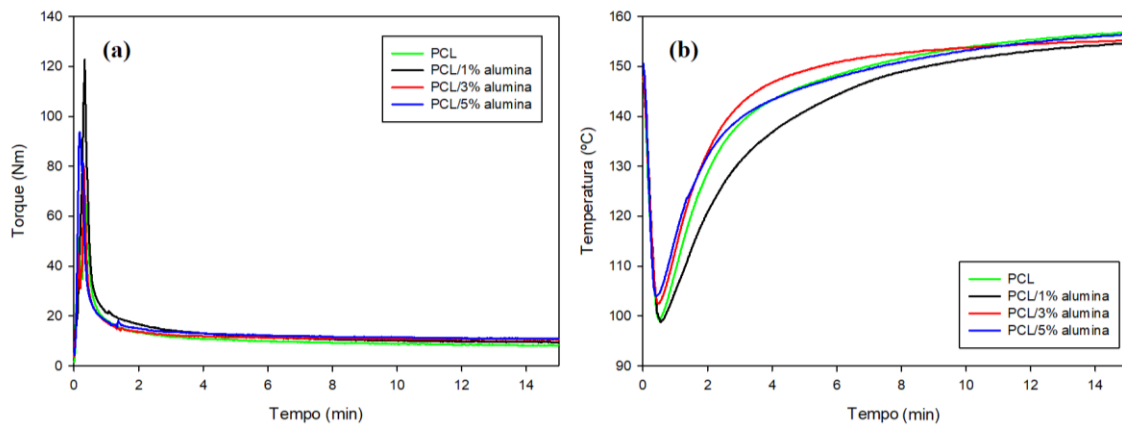
Os resultados obtidos durante o processamento foram avaliados quanto a influência dos óxidos na variação do torque e da temperatura, bem como uma possível degradação.

4.2.1 Preparação dos compósitos

As Figuras 16 e 17 apresentam os gráficos de torque *versus* tempo (Figura 16a e 17a) e temperatura *versus* tempo (Figura 16b e 17b) para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e

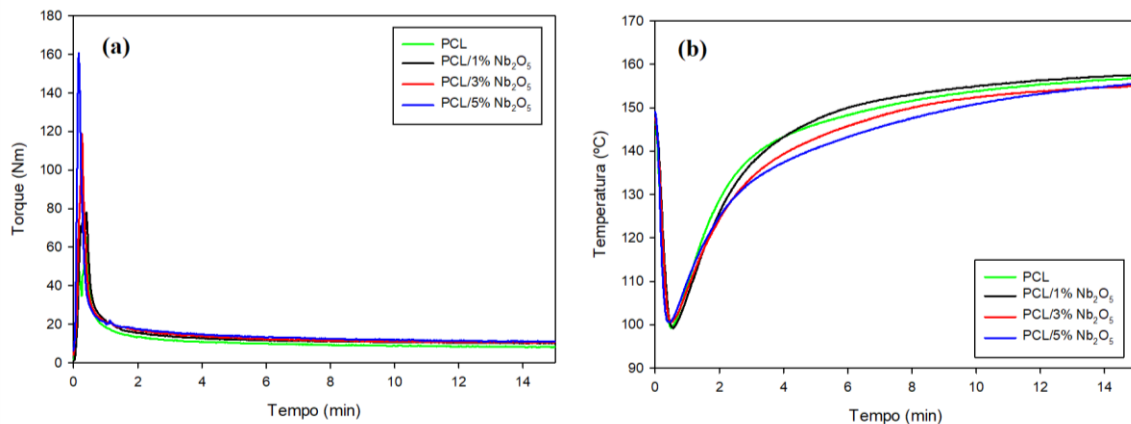
PCL/ Nb_2O_5 , respectivamente, com 1, 3 e 5% de carga, processados a 60 rpm. Na preparação dos compósitos, o polímero foi introduzido no tempo = 0 min e a alumina/pentóxido de nióbio foi alimentada após o primeiro minuto de processamento. Este procedimento foi adotado para facilitar a incorporação da carga ao polímero fundido.

Figura 16 - Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PCL e compósitos PCL/alumina com diferentes teores de carga (indicadas).



Fonte: Autor.

Figura 17 - Torque (a) e temperatura (b) versus tempo para amostras de PCL e compósitos PCL/ Nb_2O_5 com diferentes teores de carga (indicadas).



Fonte: Autor.

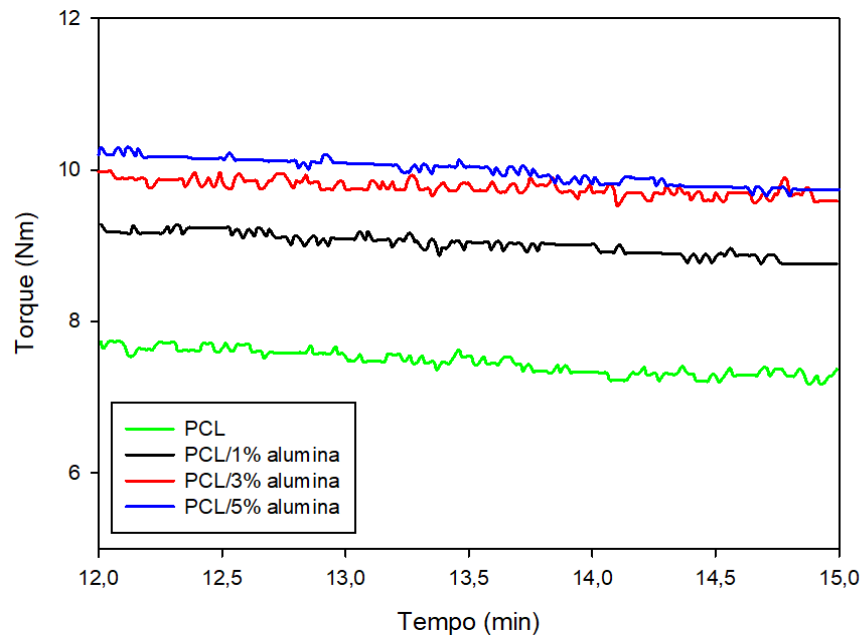
A partir das Figuras 16a e 17a foi possível observar que todos os perfis de torque apresentaram um pico, no início do ensaio, cujo fenômeno de formação é devido ao atrito das partículas entre si e com as paredes da câmara, e também deformação plástica das partículas poliméricas, de forma que, para manter a mesma velocidade de rotação, foi necessário o fornecimento de maior energia mecânica e consequentemente o aumento do torque. Conforme o

polímero começa a escoar e as partículas de carga são envolvidas pelo polímero, a dissipação de energia passa a ser dominada pelo atrito viscoso entre camadas de fluido, provocando a queda do torque e a posterior estabilização.

Nas Figuras 16b e 17b foi possível observar que a temperatura do polímero ou compósito dentro da câmara passa por uma queda no início do ensaio, relativa à adição dos materiais à temperatura ambiente, seguida de uma elevação. Após 8 minutos de processamento a temperatura dos materiais ultrapassa a da parede da câmara devido à dissipação de energia mecânica através do atrito viscoso.

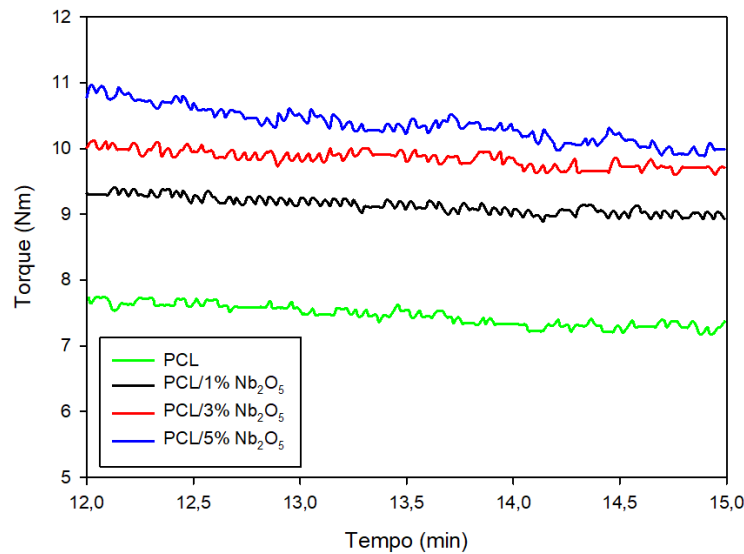
Para avaliar quantitativamente o efeito do teor de alumina e pentóxido de nióbio no comportamento reológico dos compósitos durante o processamento a 60 rpm, foi determinado o torque ajustado (Z^*) à temperatura de referência ($T_0 = 150^\circ\text{C}$) de acordo com a Equação 4 utilizando o valor de $n\beta = 0,0175$ e $n = 0,95$ (LIMA, 2019), supondo que este parâmetro não varia consideravelmente com a incorporação da carga ao polímero. O torque ajustado é uma correção no valor do torque com o intuito de retirar a influência da temperatura no valor do mesmo. Os resultados são apresentados nas Figuras 18 e 19 para o intervalo de 12 a 15 min de processamento.

Figura 18 - Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PCL/alumina na temperatura de 150°C .



Fonte: Autor.

Figura 19 - Torques corrigidos (Z^*) para os compósitos PCL/pentóxido de nióbio na temperatura de 150 °C.



Fonte: Autor.

A partir das Figuras 18 e 19, pode-se perceber que houve uma discreta redução dos valores de torque tanto para a PCL pura quanto para as demais composições. Essa inclinação pode significar tanto que o processamento ainda não atingiu a estabilidade, como também que a matriz polimérica pode estar sofrendo degradação térmica. Os valores referentes a essa ligeira queda (inclinação ou taxa de diminuição do torque – dZ^*/dt), como também os valores referentes à temperatura média ($\bar{T}$), torque ajustado médio ($\bar{Z}^*$), bem como a taxa relativa de diminuição do torque (R_Z) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) podem ser observados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 – Valores de temperatura média, torque ajustado médio, inclinação do torque ajustado médio e erro relativo ao torque ajustado médio para a PCL e seus compósitos com alumina.

Material	$\bar{T}_{12-15\text{min}} (^{\circ}\text{C})$	$\bar{Z}_{12-15\text{min}}^*$ (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)	R_{Z^*} (min^{-1})	R_M (min^{-1})
PCL	$156,2 \pm 0,4$	$7,46 \pm 0,16$	$0,16 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,0061 \pm 0,0003$
PCL/1% Al_2O_3	$153,9 \pm 0,4$	$9,02 \pm 0,14$	$0,15 \pm 0,00$	$0,017 \pm 0,001$	$0,0049 \pm 0,0002$
PCL/3% Al_2O_3	$154,9 \pm 0,2$	$9,77 \pm 0,10$	$0,09 \pm 0,01$	$0,009 \pm 0,001$	$0,0026 \pm 0,0002$
PCL/5% Al_2O_3	$155,7 \pm 0,5$	$9,98 \pm 0,16$	$0,18 \pm 0,00$	$0,018 \pm 0,001$	$0,0052 \pm 0,0002$

Fonte: Autor.

Tabela 7 – Valores de temperatura média, torque ajustado médio, inclinação do torque ajustado médio e erro relativo ao torque ajustado médio para a PCL e seus compósitos com Nb₂O₅.

Material	$\bar{T}_{12-15\text{min}} (^{\circ}\text{C})$	$\bar{Z}_{12-15\text{min}}^*$ (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)	R_Z^* (min ⁻¹)	R_M (min ⁻¹)
PCL	156,2 ± 0,4	7,46 ± 0,16	0,16 ± 0,01	0,021 ± 0,001	0,0061 ± 0,0003
PCL/1% Nb ₂ O ₅	157,0 ± 0,4	9,13 ± 0,12	0,12 ± 0,00	0,013 ± 0,001	0,0038 ± 0,0002
PCL/3% Nb ₂ O ₅	154,5 ± 0,4	9,84 ± 0,12	0,12 ± 0,01	0,012 ± 0,001	0,0035 ± 0,0002
PCL/5% Nb ₂ O ₅	154,5 ± 0,7	10,36 ± 0,26	0,28 ± 0,01	0,027 ± 0,001	0,0078 ± 0,0004

Fonte: Autor.

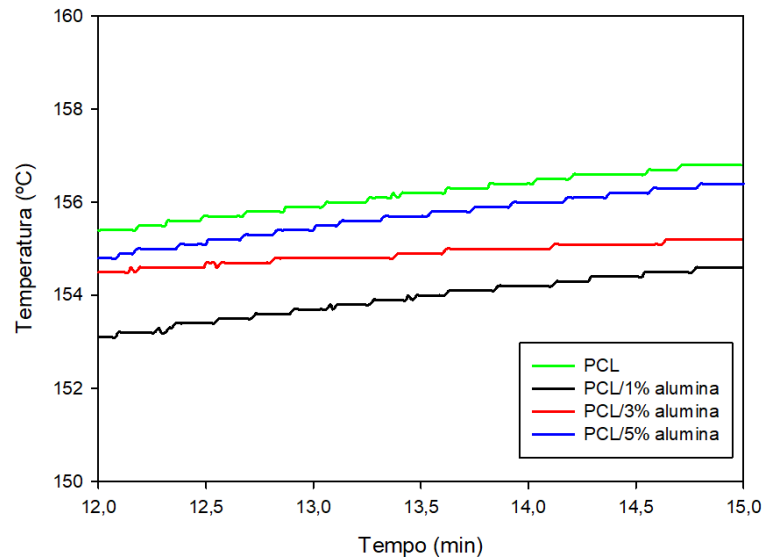
Como é possível observar nas Tabelas 6 e 7, quando se analisa a variação da temperatura média nos últimos três minutos de processamento (temperatura terminal), ocorre uma diminuição da temperatura. Isto pode estar associado a um efeito de barreira dos óxidos que retiram calor da matriz polimérica, diminuindo a temperatura final de processamento. Em relação ao torque ajustado terminal, ocorre uma elevação com o aumento do percentual de óxido presente na amostra. Isto acontece devido ao aumento do atrito das partículas que acarreta um aumento do torque.

A inclinação das retas ou queda do torque (dZ^*/dt) no período de tempo estudado foi pequena, significando que o material foi preparado adequadamente. Tanto R_M quanto R_Z , que são medidas da taxa de degradação durante o processamento do fundido, apresentam valores reduzidos, indicando que a degradação da matriz polimérica, caso tenha ocorrido, foi baixa.

Aparentemente, a presença das cargas nos compósitos apresenta um efeito positivo sobre a matriz polimérica, já que a degradação foi pequena mesmo sem a secagem prévia da carga (que retira o excesso de água a qual pode colaborar para a degradação da matriz em altas temperaturas). No entanto, o efeito do aumento do teor de carga, parece não ser significativo, pois não provoca variações expressivas nos valores apresentados nas tabelas.

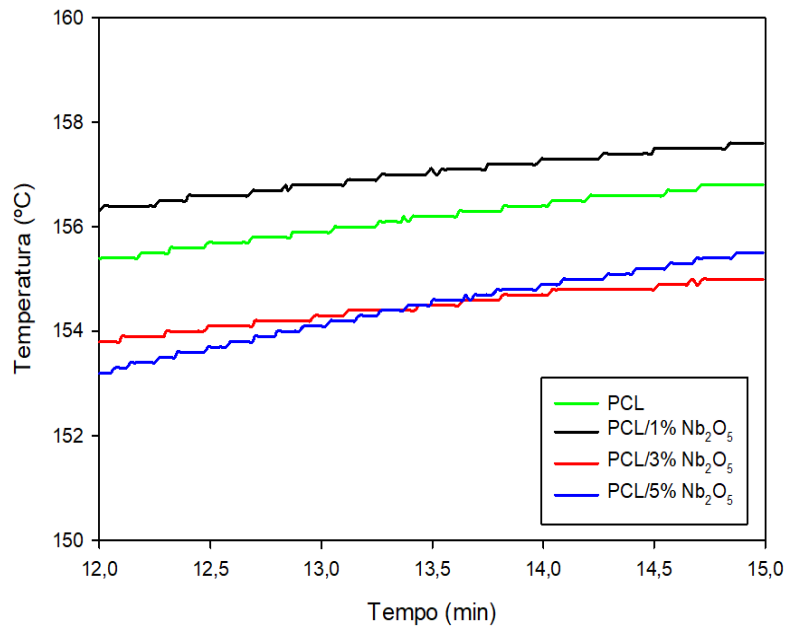
Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as temperaturas durante os últimos três minutos de processamento para a PCL pura e seus compósitos com alumina e pentóxido de nióbio, respectivamente. É possível observar que, embora a temperatura não se estabilize, as variações entre os valores iniciais e finais de temperatura do período (últimos três minutos de processamento) tendem a ser inferiores que 2°C, tornando-se uma diferença insignificante.

Figura 20 – Temperatura para a PCL e seus compósitos com alumina durante os três minutos finais de processamento.



Fonte: Autor.

Figura 21 – Temperatura para a PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio durante os três minutos finais de processamento.



Fonte: Autor.

Foram realizados alguns testes de reprodutibilidade desses compósitos. Os resultados para o torque ajustado apresentaram desvios em torno de 4% para os compósitos com pentóxido de nióbio e de 6,5% para os compósitos envolvendo alumina. Já a reprodutibilidade da temperatura dos compósitos (tanto para o pentóxido de nióbio quanto para a alumina) apresentou variações não

significativas (em torno de 0,5%). Tais resultados indicam uma boa reprodutibilidade dos testes realizados no misturador interno.

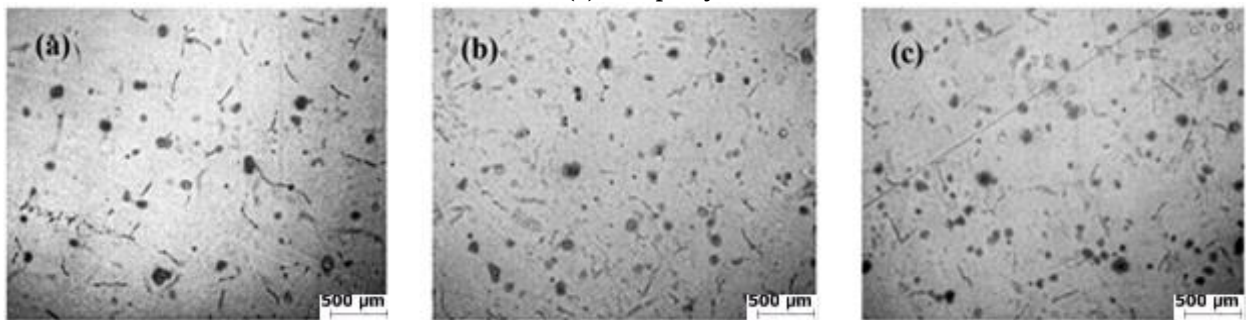
4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

Os filmes dos compósitos preparados na prensa foram observados no microscópio óptico.

4.3.1 Compósito PCL/Alumina

Na Figura 22 são apresentadas micrografias dos filmes de PCL/1% de alumina (a), PCL/3% de alumina (b) e PCL/5% de alumina (c).

Figura 22 - Micrografia dos filmes de PCL/1% de alumina (a), PCL/3% de alumina (b) e PCL/5% de alumina (c). Ampliação: 4x.

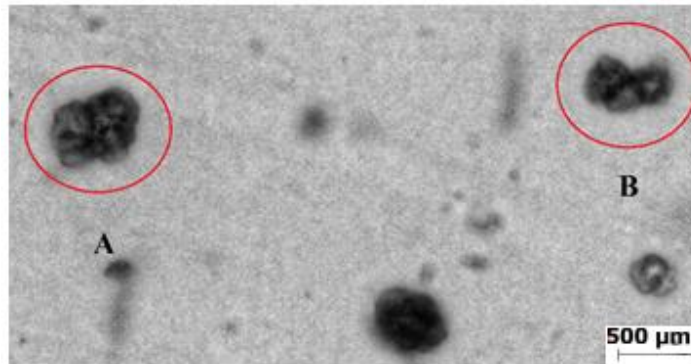


Fonte: Autor.

Durante o processamento, as partículas podem ter seu tamanho reduzido pelo choque entre si e com a parede da câmara de processamento. No entanto, foi possível observar que as partículas continuaram aglomeradas como já foi evidenciado na Figura 14.

A Figura 23 apresenta formações de agregados de alumina.

Figura 23 - Micrografia do filme de PCL/1% de alumina com as partículas aglomeradas.
Ampliação: 10x.



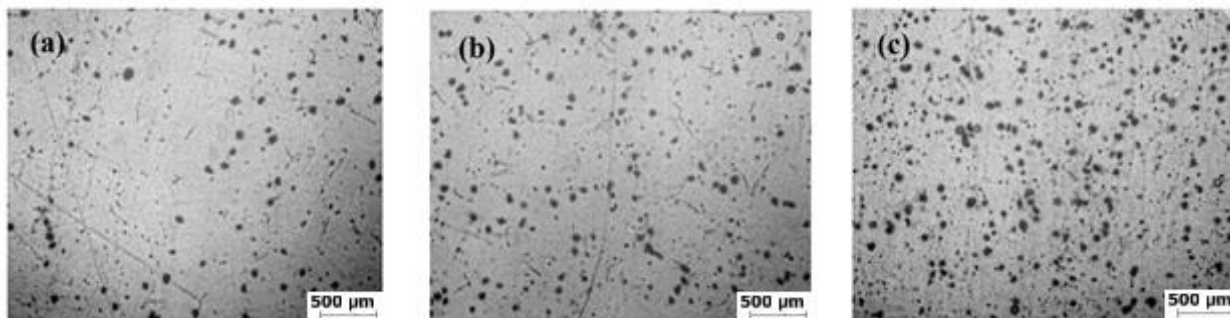
Fonte: Autor.

Na Figura 23, que é uma amplificação da Figura 22a, é possível observar as aglomerações, na qual o círculo A contém 4 ou mais partículas e o círculo B contém 3 ou mais partículas. Uma hipótese que pode ser apresentada como forma de explicação desse fenômeno é que durante a formação dos filmes na prensa hidráulica, como as partículas de alumina já eram grandes, talvez o seu tamanho tenha dificultado as mesmas deslizarem dentro do polímero fundido com a aplicação da pressão, formando os aglomerados. De acordo com a definição de dispersão e distribuição de carga em uma matriz, embora a Figura 23 ilustre uma má dispersão devido a formação de agregados de partículas de alumina, a Figura 22 evidencia uma boa distribuição das mesmas (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

4.3.2 Compósito PCL/Pentóxido de nióbio

Na Figura 24 são apresentadas micrografias dos filmes de PCL/1% Nb₂O₅ (a), PCL/3% Nb₂O₅ (b) e PCL/5% Nb₂O₅ (c). Em geral, foi observado que as partículas do óxido estavam bem distribuídas na matriz polimérica. Não foi observado a formação de aglomerados. Isso pode ser explicado pelo fato das partículas de pentóxido de nióbio não estarem agregadas, bem como possuírem formatos mais regulares como visto anteriormente nos resultados de MEV.

Figura 24 - Micrografia dos filmes de PCL/1% Nb₂O₅ (a), PCL/3% Nb₂O₅ (b) e PCL/5% Nb₂O₅ (c).
Ampliação: 4x.

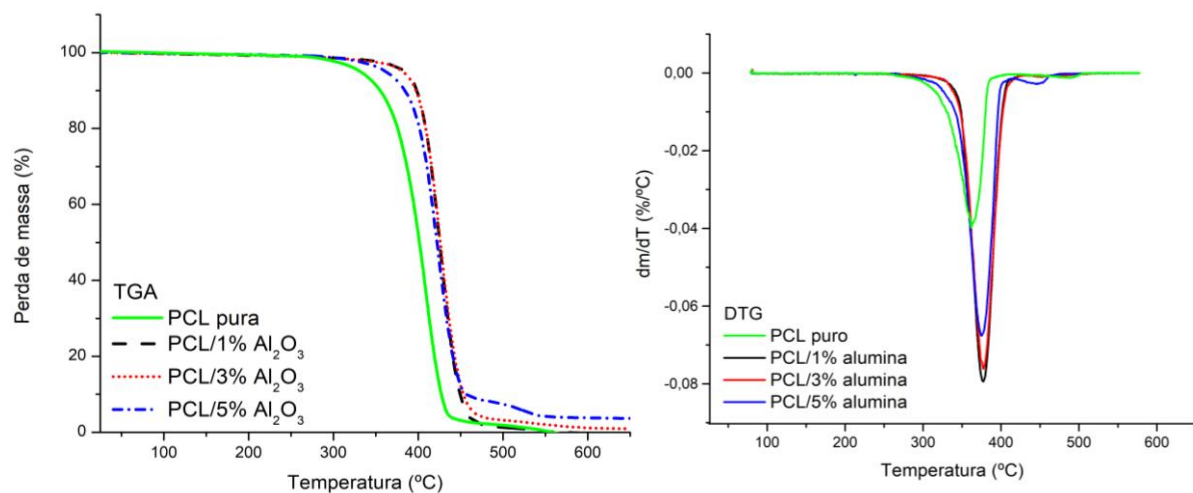


Fonte: Autor.

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

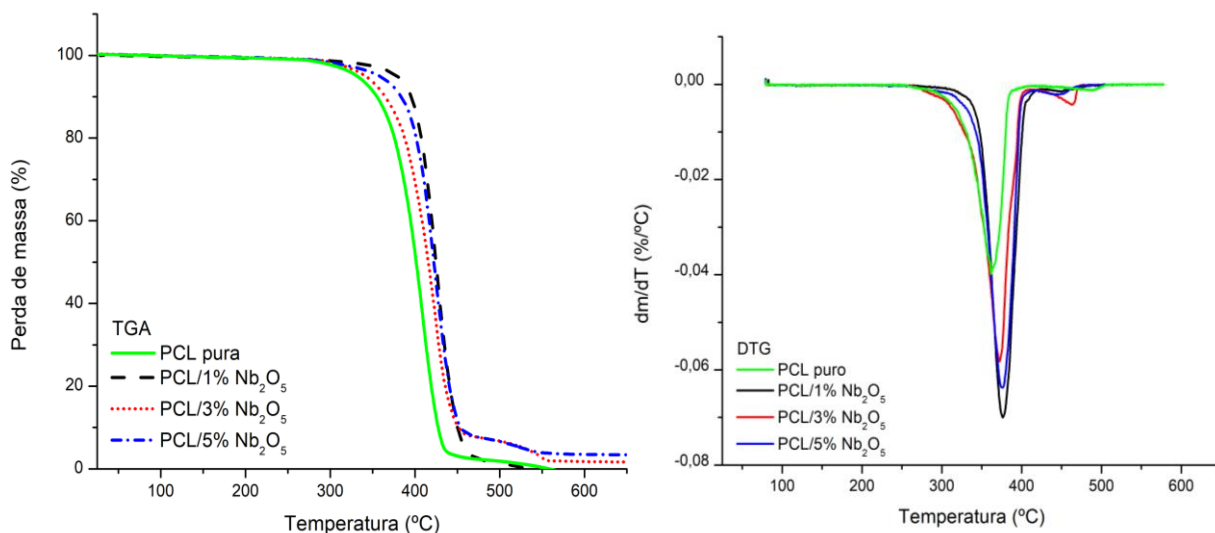
Nas Figura 25 e 26 são apresentadas as curvas de TGA e DTG para a amostra de PCL e compósitos de PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio.

Figura 25 - Curvas de TGA e DTG referentes à análise térmica da amostra de PCL e seus compósitos com alumina.



Fonte: Autor.

Figura 26 - Curvas de TGA e DTG referentes à análise térmica da amostra de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

De acordo com Khandanlou *et al* (2014), a policaprolactona possui mecanismo de degradação em duas etapas. Na primeira etapa (com a temperatura chegando em torno de 380 °C), ocorre a cisão aleatória da cadeia através da pirólise dos grupos éster, liberando CO₂, H₂O e ácido hexanóico. Na segunda etapa (380-550 °C), a ϵ -caprolactona (monômero cíclico) é constituída como produto de um processo de despolimerização, conforme apresentado no item 2.1.1.

Os termogramas dos compósitos apresentaram um ligeiro aumento da estabilidade da matriz polimérica, retardando o processo de degradação. Este comportamento pode ser atribuído a um efeito de barreira dos óxidos, que se acumulam na superfície do material volatilizante, evitando a transferência de calor para o polímero e difusão para a fase gasosa dos produtos voláteis de decomposição, o que é típico para compósitos (BULATOVIC *et al.*, 2014; FUKUSHIMA *et al.*, 2011).

Os dados de DTG para as amostras indicam que a taxa de degradação máxima são, aproximadamente, -0,040 para a PCL pura, -0,079 para PCL/1% Al₂O₃, -0,076 para PCL/3% Al₂O₃ e -0,067 para PCL/5% Al₂O₃, -0,07 para PCL/1% Nb₂O₅, -0,064 para PCL/3% Nb₂O₅ e -0,058 para PCL/5% Nb₂O₅.

As Tabelas 8 e 9 mostram, detalhadamente, as temperaturas de degradação para a PCL e compósitos com alumina e pentóxido de nióbio e ratificam as Figuras 25 e 26, indicando as temperaturas do processo de degradação térmica de acordo com os dados do TGA e DTG.

Conforme dito anteriormente, quando comparadas as temperaturas de degradação para a PCL pura com as temperaturas de degradação para os compósitos, seja com alumina ou pentóxido de nióbio e independente da concentração, observa-se uma maior estabilidade da matriz polimérica quando presente a adição dos óxidos.

Tabela 8 - Temperaturas de degradação a 10, 50 e $T_{\text{máx}}$ de degradação do material para as amostras de PCL pura e PCL/alumina em diferentes concentrações.

Amostra	$T_{10\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{50\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	Resíduo a 500°C (%)
PCL pura	355,1	401,4	408,0	1,9
PCL/1% Al_2O_3	398,0	424,9	428,9	1,3
PCL/3% Al_2O_3	397,1	425,9	429,3	3,1
PCL/5% Al_2O_3	383,9	422,0	425,0	7,3

Fonte: Autor.

Tabela 9 - Temperaturas de degradação a 10, 50 e $T_{\text{máx}}$ de degradação do material para as amostras de PCL pura e PCL/pentóxido de nióbio em diferentes concentrações.

Amostra	$T_{10\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{50\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$	Resíduo a 500°C (%)
PCL pura	355,1	401,4	408,0	1,9
PCL/1% Nb_2O_5	395,7	424,3	428,0	1,3
PCL/3% Nb_2O_5	364,9	415,6	421,8	6,7
PCL/5% Nb_2O_5	383,9	422,3	428,5	6,5

Fonte: Autor.

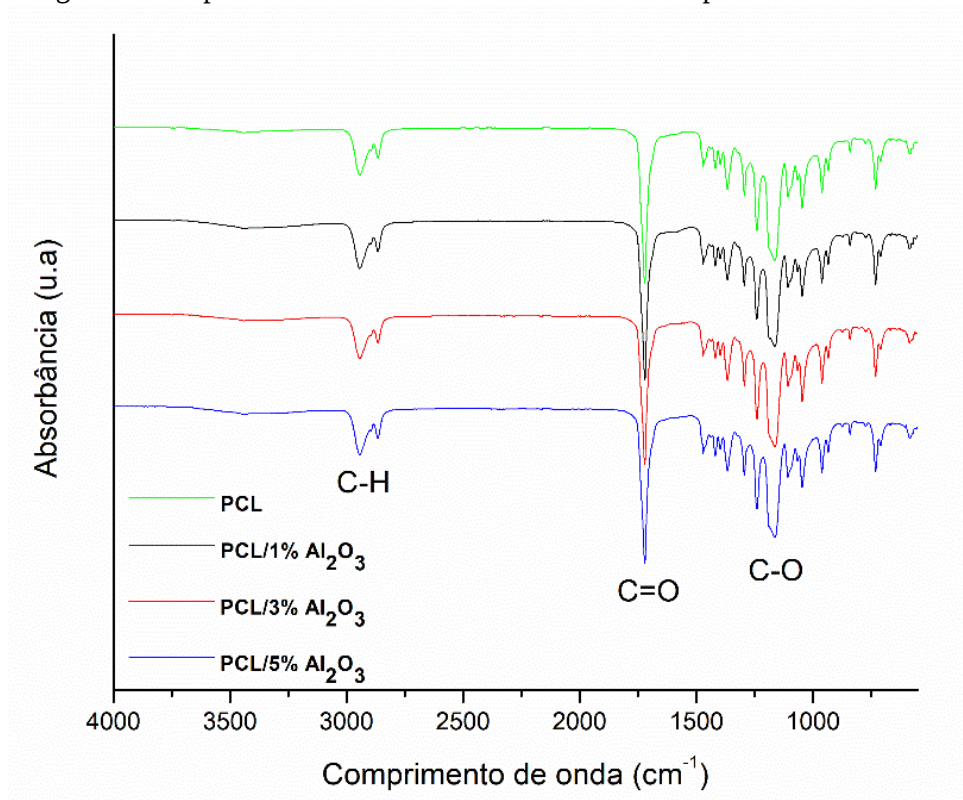
4.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO

Na Figura 27 e 28 são apresentados os espectros FTIR para a PCL pura e compósito de PCL/alumina e PCL/ Nb_2O_5 . Os picos principais observados foram nas bandas de 1167, 1726 e 2944/ 2865 cm^{-1} , que, conforme Lima e Andrade (2012), Safaeijavan *et al* (2014) e Khandanlou *et al* (2014) esses picos estão relacionados ao alongamento C-O (a 1167 cm^{-1}), ao estiramento de C=O (1726 cm^{-1}) e ao estiramento dos grupamentos C-H (2944 e 2865 cm^{-1}).

Segundo Renuka, Shijina e Praveen (2012), a Al_2O_3 apresenta picos entre 1000 cm^{-1} e 435 cm^{-1} , com a vibração em 738 cm^{-1} sendo atribuído às vibrações de flexão da ligação Al-O, e a vibração de estiramento Al-O-Al gera a banda a 620 cm^{-1} . O Nb_2O_5 possui picos entre 1200 – 400

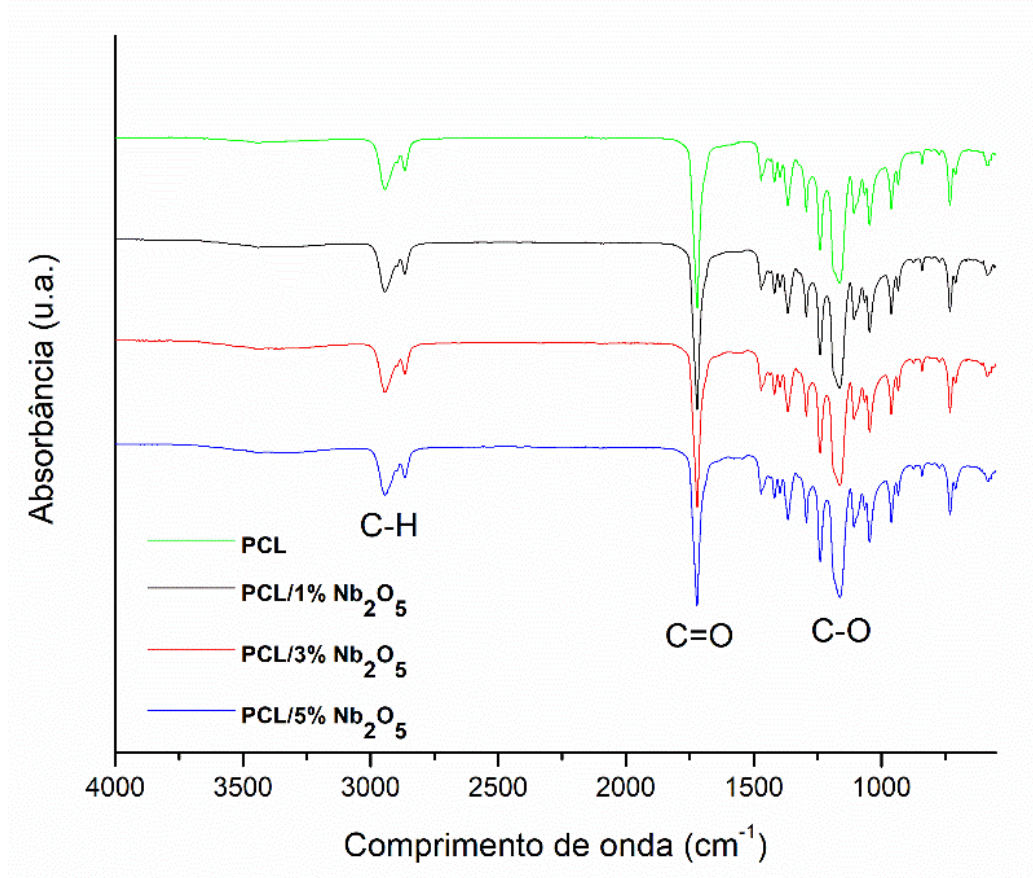
cm^{-1} , com o pico na faixa de 850 cm^{-1} referente ao acoplamento dos estiramentos do grupo Nb-O-Nb e picos na faixa de 995 e 950 cm^{-1} referentes ao estiramento de ligações terminais Nb – O (RISTIĆ; POPOVIĆ; MUSIĆ, 2004). No entanto, não foi possível identificar as vibrações características da alumina e do pentóxido de nióbio nos espectros contendo a PCL.

Figura 27 – Espectro de FTIR de amostras de PCL e compósitos com alumina.



Fonte: Autor.

Figura 28 – Espectro de FTIR de amostras de PCL e compósitos com Nb_2O_5 .

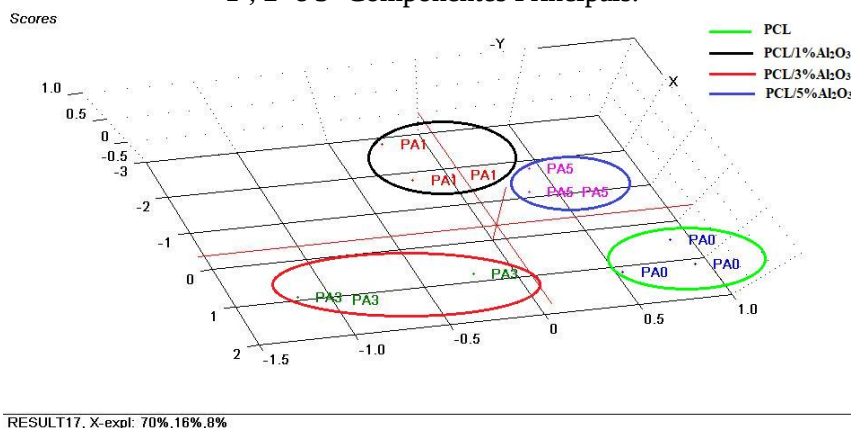


Fonte: Autor.

Ao comparar os espectros dispostos nas Figuras 27 e 28 para a PCL pura e seus compósitos com diferentes percentagens de alumina e pentóxido de nióbio, pode-se observar que, aparentemente não houve mudança qualitativa para os comprimentos de onda característicos da PCL. Devido os filmes aditivados não apresentarem mudanças visuais significativas, faz-se necessário da utilização de ferramentas estatísticas. Portanto, a análise de componentes principais (PCA) é necessária para a análise da incorporação da alumina e do pentóxido de nióbio.

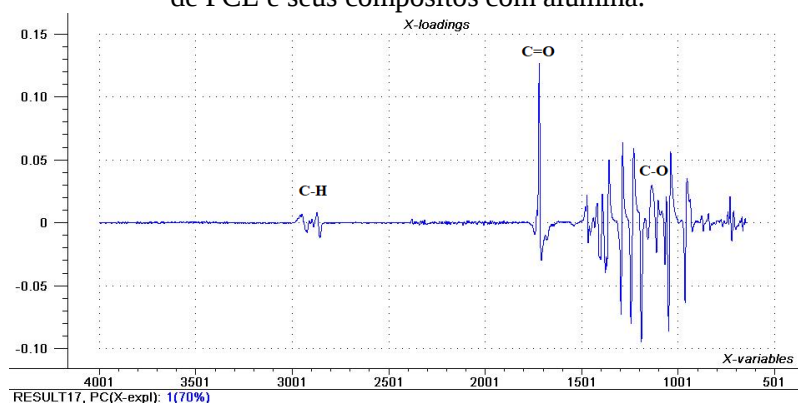
Para a realização das PCA foi utilizado o tratamento com a 1ª derivada usando Savitzky–Golay de 15 pontos. As Figuras 29 e 30 ilustram os *scores* das amostras nos componentes principais e do *loading* da componente principal 1 *versus* o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com alumina, respectivamente. Os gráficos dos *loadings* para as PC2 e PC3 estão no Apêndice C. Através dos gráficos das *scores* pode-se ter uma provável ideia da incorporação do aditivo na PCL.

Figura 29 – Gráfico das scores com as amostras PCL e seus compósitos com alumina dispostas nos eixos 1º, 2º e 3º Componentes Principais.



Fonte: Autor.

Figura 30 – Gráfico de loading da componente principal 1 versus o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com alumina.

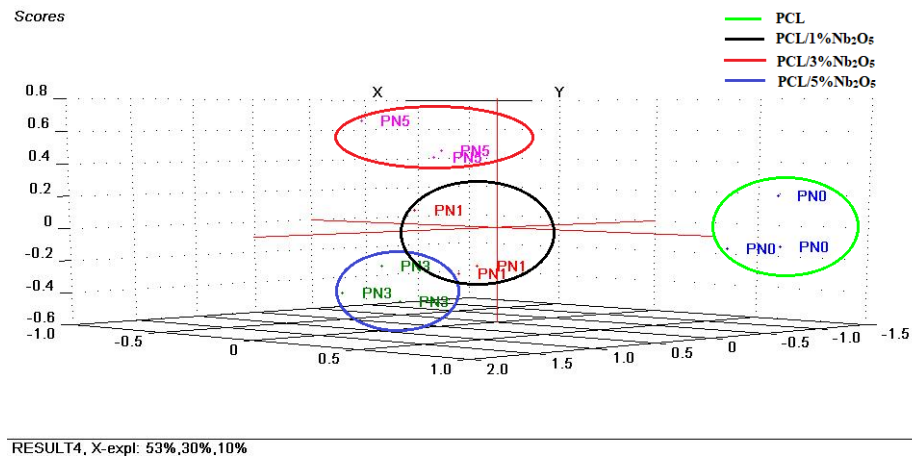


Fonte: Autor.

Como apresentado pelo gráfico das scores na Figura 29, os resultados analíticos demonstram que as amostras puderam ser separadas, onde maior parte da variação (70%) foi a do primeiro componente principal (PC1), o qual possui a maior parte da informação. Associando as 3 principais componentes (PC1, PC2 e PC3), têm-se 94% da variação total. Na Figura 30, é possível notar os mesmos picos nos comprimentos de onda característicos da PCL já mostrado anteriormente na Figura 27.

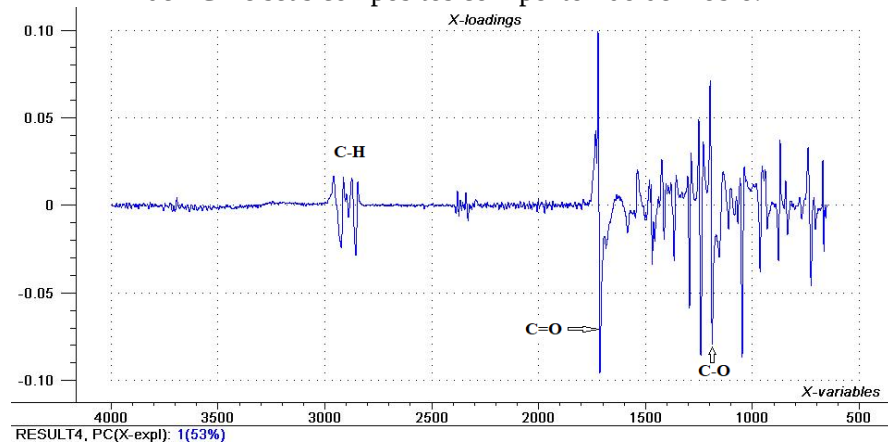
As Figuras 31 e 32 ilustram os scores das amostras nos componentes principais e do loading da componente principal 1 versus o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio, respectivamente. Os gráficos dos loadings para as PC2 e PC3 estão no Apêndice C.

Figura 31 – Gráfico das scores com as amostras PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio dispostas nos eixos 1º, 2º e 3º Componentes Principais.



Fonte: Autor.

Figura 32 – Gráfico de loading da componente principal 1 versus o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Semelhante ao que foi discutido acima para os compósitos de PCL com alumina, na Figura 31 as amostras também puderam ser separadas, onde maior parte da variação (53%) foi a do primeiro componente principal (PC1), o qual possui a maior parte da informação. Juntando as 3 principais componentes (PC1, PC2 e PC3), têm-se 93% da variação total. Na Figura 32, é possível notar os mesmos picos nos comprimentos de onda característicos da PCL já mostrado anteriormente na Figura 28. As componentes principais são as digitais da amostra analisada. Dito isso, foi possível observar que a adição dos óxidos, tanto alumina quanto pentóxido de nióbio alterou a quantitativamente a vibração dos grupos funcionais da policaprolactona, separando as amostras de compósitos das amostras da PCL pura.

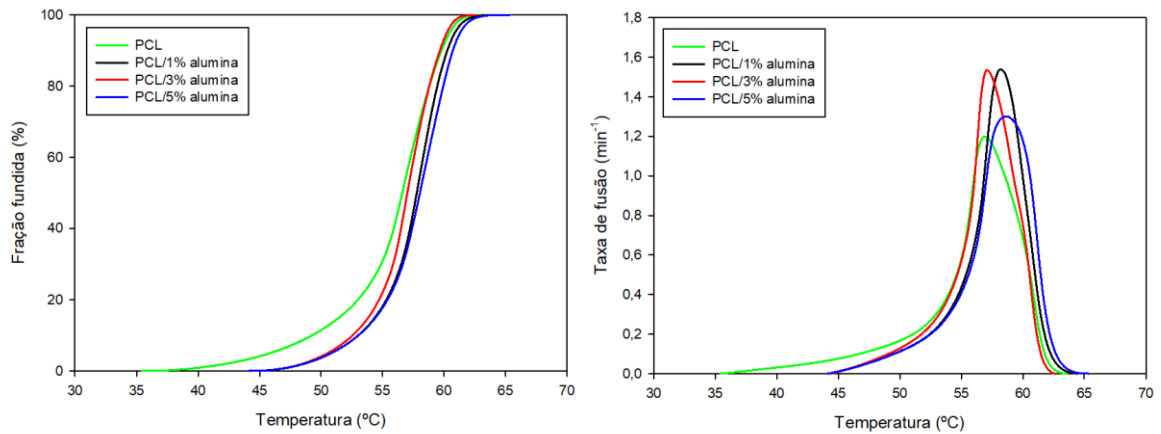
4.6 ESTUDO DA FUSÃO DOS COMPÓSITOS

A fusão foi avaliada sob o aspecto da variação da taxa de aquecimento e do teor de óxido.

4.6.1 Fusão dos compósitos de PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio

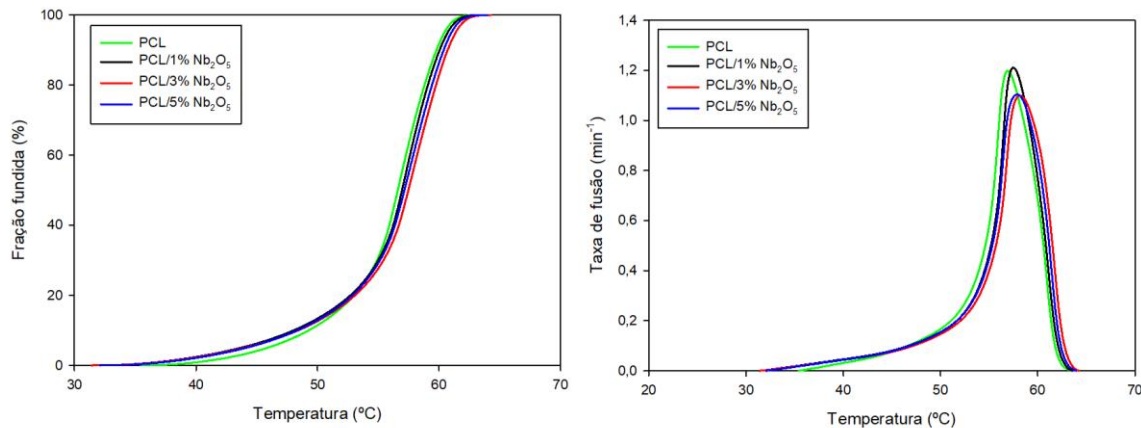
A fusão dos compósitos com alumina e pentóxido de nióbio foi primeiramente estudada para uma taxa de aquecimento fixa de 8°C/min, uma taxa considerada intermediária entre as taxas que serão estudadas na fusão e cristalização dos compósitos. As Figuras 33 e 34 apresentam a fração fundida e a taxa de fusão para a PCL e os compósitos PCL/ Al_2O_3 e PCL/ Nb_2O_5 . As Tabelas 10 e 11 apresentam os dados do evento de fusão para os compósitos PCL/ Al_2O_3 e PCL/ Nb_2O_5 .

Figura 33 – Fração fundida e a taxa de fusão para a PCL e os compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Figura 34 – Fração fundida e a taxa de fusão para a PCL e os compósitos PCL/ Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

Tabela 10 - Dados referentes aos compósitos com PCL/alumina, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min.

$\Phi = 8^{\circ}\text{C/min}$	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_m (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$F_{\max}$ (min ⁻¹)	$F_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_F (J/g)	ΔX_F (%)
PCL pura	5,48	37,0	56,6	62,5	56,9	5,2	1,20	0,49	2,48	51,3	35,4
PCL/1% alumina	5,23	45,2	57,8	63,2	58,2	4,0	1,54	0,71	1,59	36,6	25,2
PCL/3% alumina	6,26	45,3	57,0	61,9	57,1	4,3	1,54	0,74	1,49	46,3	31,9
PCL/5% alumina	6,21	45,2	58,0	63,7	58,7	4,9	1,30	0,68	1,62	40,4	27,9

Fonte: Autor.

Tabela 11 - Dados referentes aos compósitos com PCL/Nb₂O₅, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min.

$\Phi = 8^{\circ}\text{C/min}$	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_m (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	$F_{\max}$ (min ⁻¹)	$F_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_F (J/g)	ΔX_F (%)
PCL pura	5,48	37,0	56,6	62,5	56,9	5,2	1,20	0,49	2,48	51,3	35,4
PCL/1% pentóxido de nióbio	6,64	33,2	57,0	62,7	57,5	4,9	1,21	0,42	2,99	50,5	34,8
PCL/3% pentóxido de nióbio	7,74	33,3	57,5	63,4	58,2	5,5	1,10	0,41	3,05	52,3	36,1
PCL/5% pentóxido de nióbio	5,85	33,9	57,2	63,0	57,9	5,5	1,10	0,42	2,93	52,9	36,5

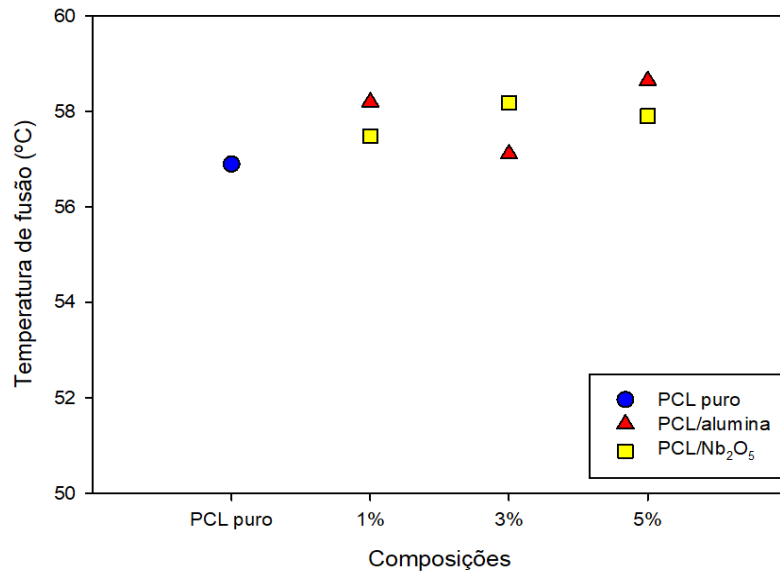
Fonte: Autor.

A partir dos dados da Tabela 10, observa-se que o evento de fusão foi ligeiramente afetado pela presença da alumina, tendo seu início um pouco retardado ($T_{0,1\%}$) e apresentando temperaturas de fusão (T_m) um pouco maiores quando comparado com a PCL nas mesmas condições. Para os compósitos com pentóxido de nióbio, o evento teve seu início antecipado e final retardado, ocorrendo todo o evento em uma faixa de temperatura maior que a amostra de PCL pura. Os valores de T_m encontrados através do programa Integral expostos na Tabela 11 também apresentaram um ligeiro aumento. Em relação às taxas de fusão ($F_{\max}$), os compósitos envolvendo alumina apresentaram valores maiores de taxas máximas quando comparados com a PCL pura e os compósitos PCL/pentóxido de nióbio. Tendo em consideração a cristalinidade exibida durante o evento da fusão (ΔX_F), os compósitos com alumina apresentaram uma diminuição (maior que 10%)

da cristalinidade, enquanto nos compósitos envolvendo o pentóxido de nióbio a cristalinidade parece não ter sido afetado pela presença da carga.

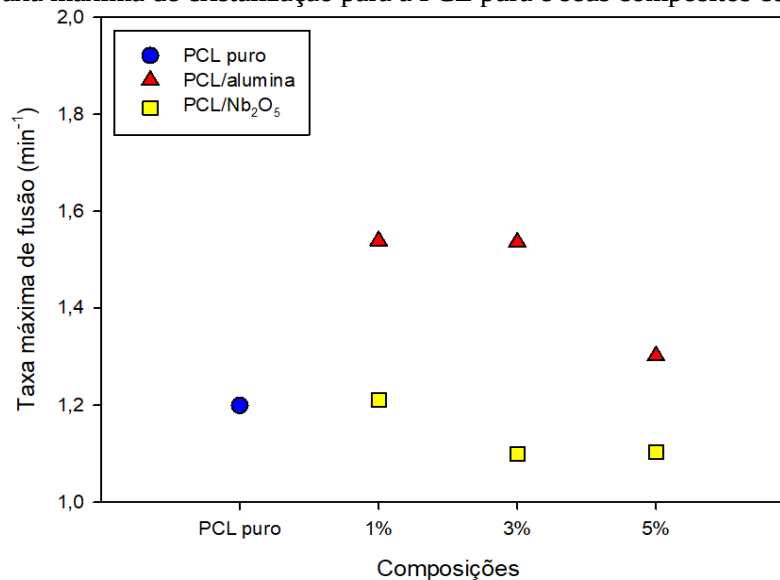
Para melhor visualização da descrição do parágrafo anterior, as Figuras 35, 36 e 37 apresentam as temperaturas do pico de fusão (também conhecidas como a temperatura de fusão), taxas máximas de fusão e cristalinidades exibida durante o evento de fusão para a PCL pura e compósitos com alumina e pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 35 – Temperatura do pico de fusão para a PCL pura e seus compósitos com Al_2O_3 e Nb_2O_5 .



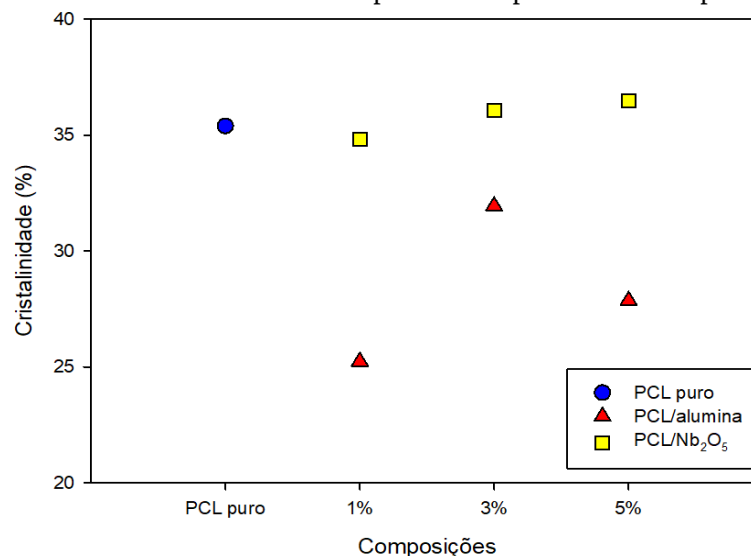
Fonte: Autor.

Figura 36 – Taxa máxima de cristalização para a PCL pura e seus compósitos com Al_2O_3 e Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

Figura 37 – Cristalinidade exibida durante a fusão para a PCL pura e seus compósitos com Al_2O_3 e Nb_2O_5 .



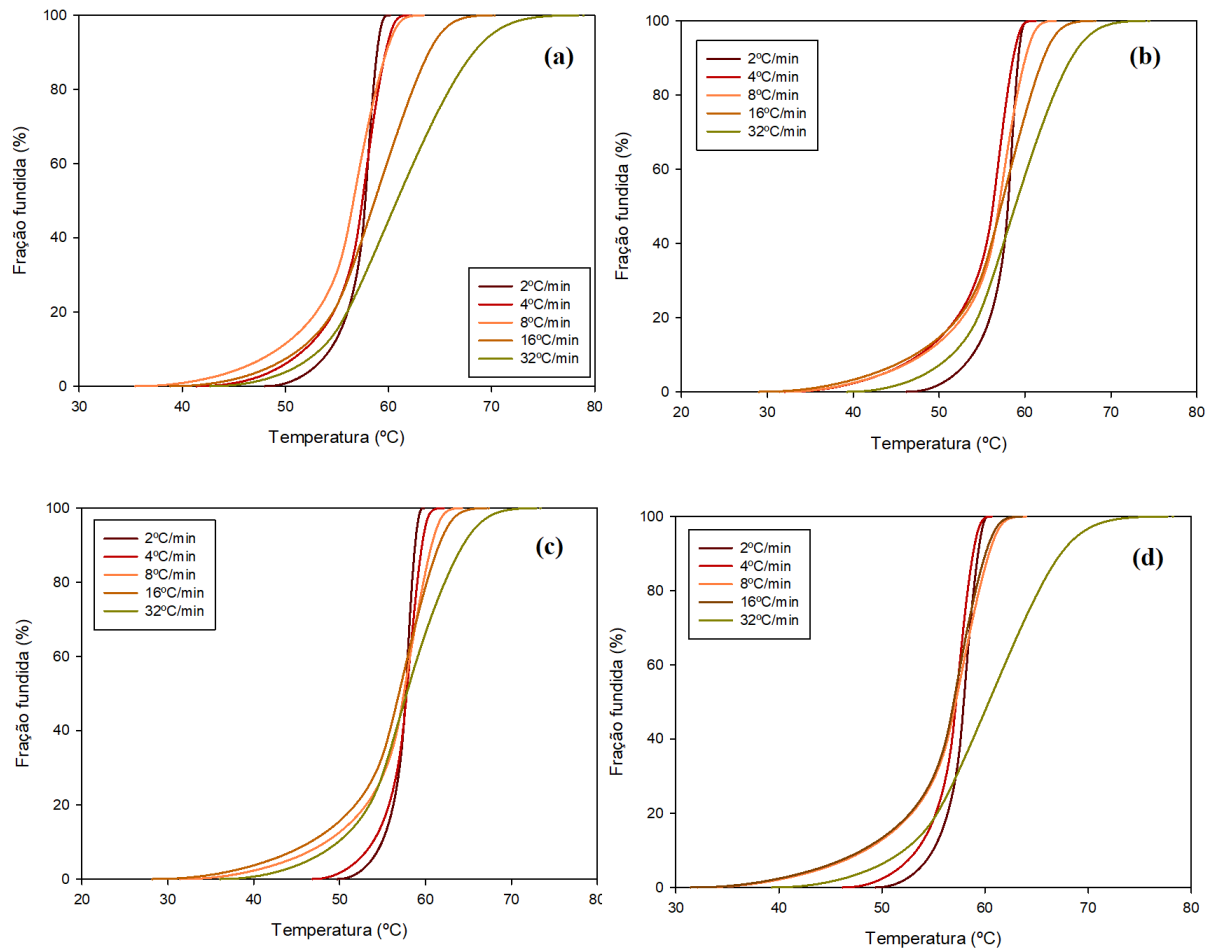
Fonte: Autor.

Nas Figuras 35, 36 e 37 os valores encontrados para os compósitos com pentóxido de nióbio apresentam valores bem próximos da PCL pura. No entanto, os resultados obtidos para os compósitos com alumina apresentaram valores com moderadas variações em relação a PCL quando comparadas as taxas de fusão e cristalinidade exibida na fusão. Estudo anterior realizado por Sousa *et al.* (2019) sugerem que incertezas de $\pm 0,2$ °C em temperaturas e 2% em cristalinidade são razoáveis para o equipamento utilizado.

4.6.2 Influência da taxa de aquecimento no comportamento da fusão dos compósitos

A Figura 38 mostra os perfis da fração fundida em função da temperatura para a PCL e seus compósitos com 1, 3 e 5% de pentóxido de nióbio, testados nas taxas de aquecimento de 2, 4, 8, 16 e 32 °C/min. A Figura D1 do Apêndice D apresenta esses mesmos dados para os compósitos com alumina. É possível observar que, embora as taxas e as composições mudem, o evento tende a ocorrer na mesma faixa de temperaturas. O perfil da fração fundida é levemente influenciado pela mudança da taxa. Em taxas pequenas e médias (2, 4 e 8°C/min), os perfis ficam muito próximos entre si.

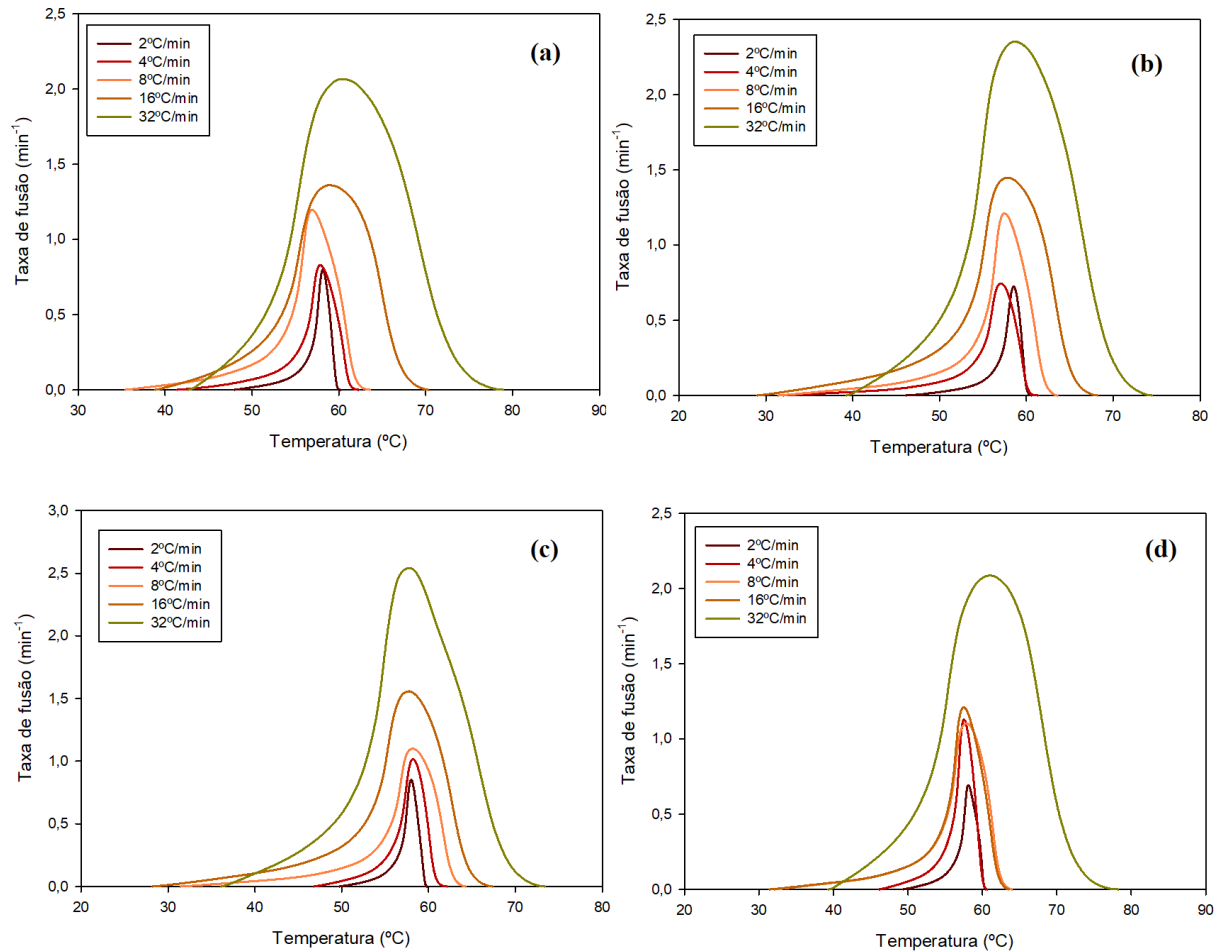
Figura 38 - Curvas da fração fundida em função da temperatura para as cinco taxas de aquecimento utilizadas. (a) PCL; (b) compósito com 1% Nb₂O₅; (c) compósito com 3% Nb₂O₅; (d) compósito com 5% Nb₂O₅.



Fonte: Autor.

Na Figura 39, são apresentados os perfis da taxa de fusão em função da temperatura para a PCL pura e para os compósitos com 1, 3 e 5% de pentóxido de nióbio, nas diferentes taxas de aquecimento usadas. Esses mesmos perfis para os compósitos com alumina estão na Figura D2 do Apêndice D. É possível observar que o aumento da taxa de aquecimento, eleva a taxa máxima de cristalização, correspondente à altura do pico formado por cada curva. Isso ocorre devido ao tempo que o processo de mudança de fase tem para ocorrer: quanto maior a taxa de aquecimento, menor o tempo disponível para o polímero ou o compósito passar pela fusão. Logo a taxa precisa ser maior para uma mesma massa possa passar pela fusão em um tempo menor (WELLEN *et al.*, 2015).

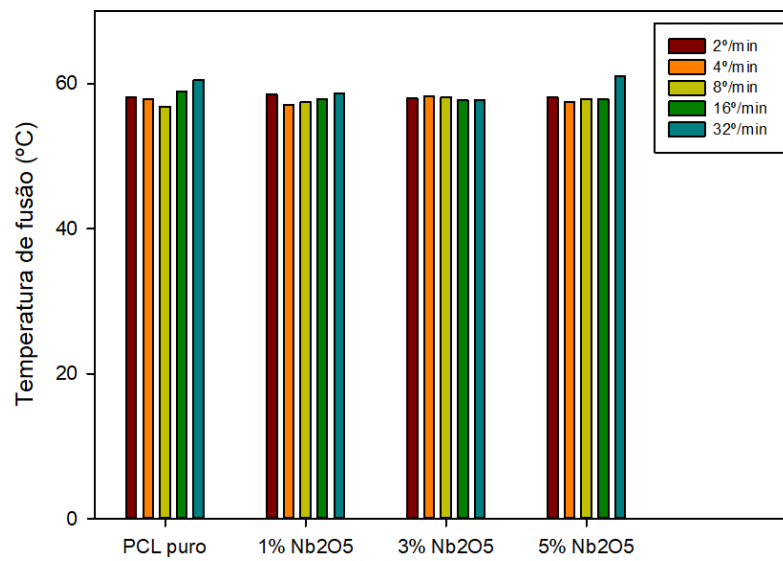
Figura 39 - Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para as taxas de aquecimento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% Nb₂O₅; (c) compósito com 3% Nb₂O₅; (d) compósito com 5% Nb₂O₅.



Fonte: Autor.

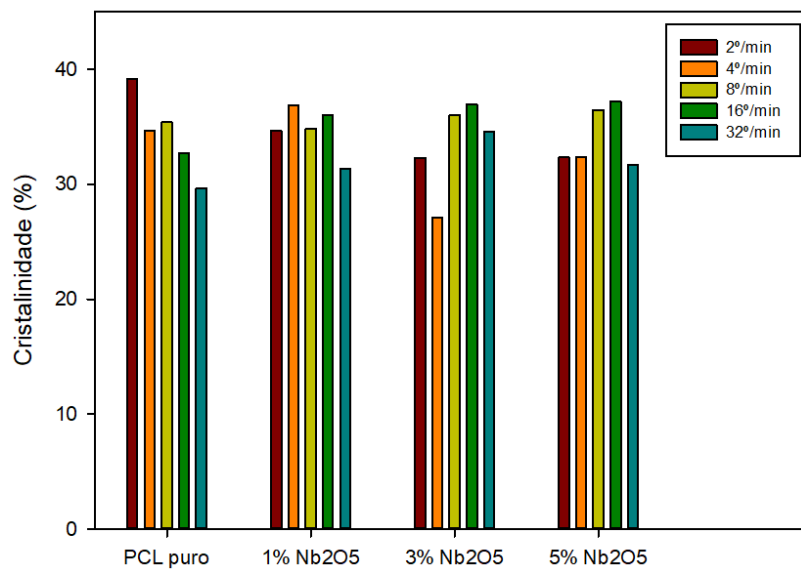
Nas Figuras 40, 41 e 42 é possível observar a comparação entre as temperaturas de fusão (temperaturas do pico de fusão) em função da taxa de aquecimento para cada composição, os valores de cristalinidade exibida na fusão e os valores de taxa máxima de fusão, respectivamente. As Figuras D3 a D5 do Apêndice D apresentam as temperaturas do pico de fusão, os valores de cristalinidade exibida na fusão e os valores de taxa máxima de fusão, respectivamente, para os compósitos com 1, 3 e 5% de alumina.

Figura 40 - Temperatura de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e composto PCL/pentóxido de nióbio.



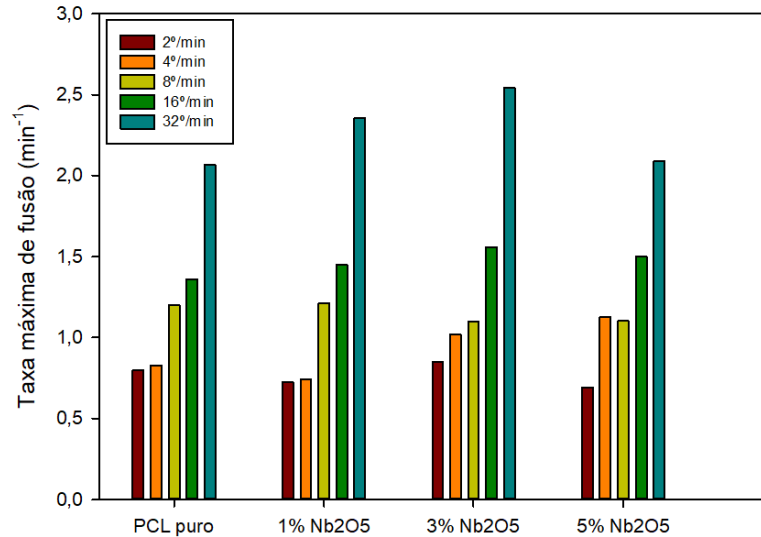
Fonte: Autor.

Figura 41 - Cristalinidade exibida no evento de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e composto PCL/pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Figura 42 – Taxas máximas de fusão no evento de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e composto PCL/pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

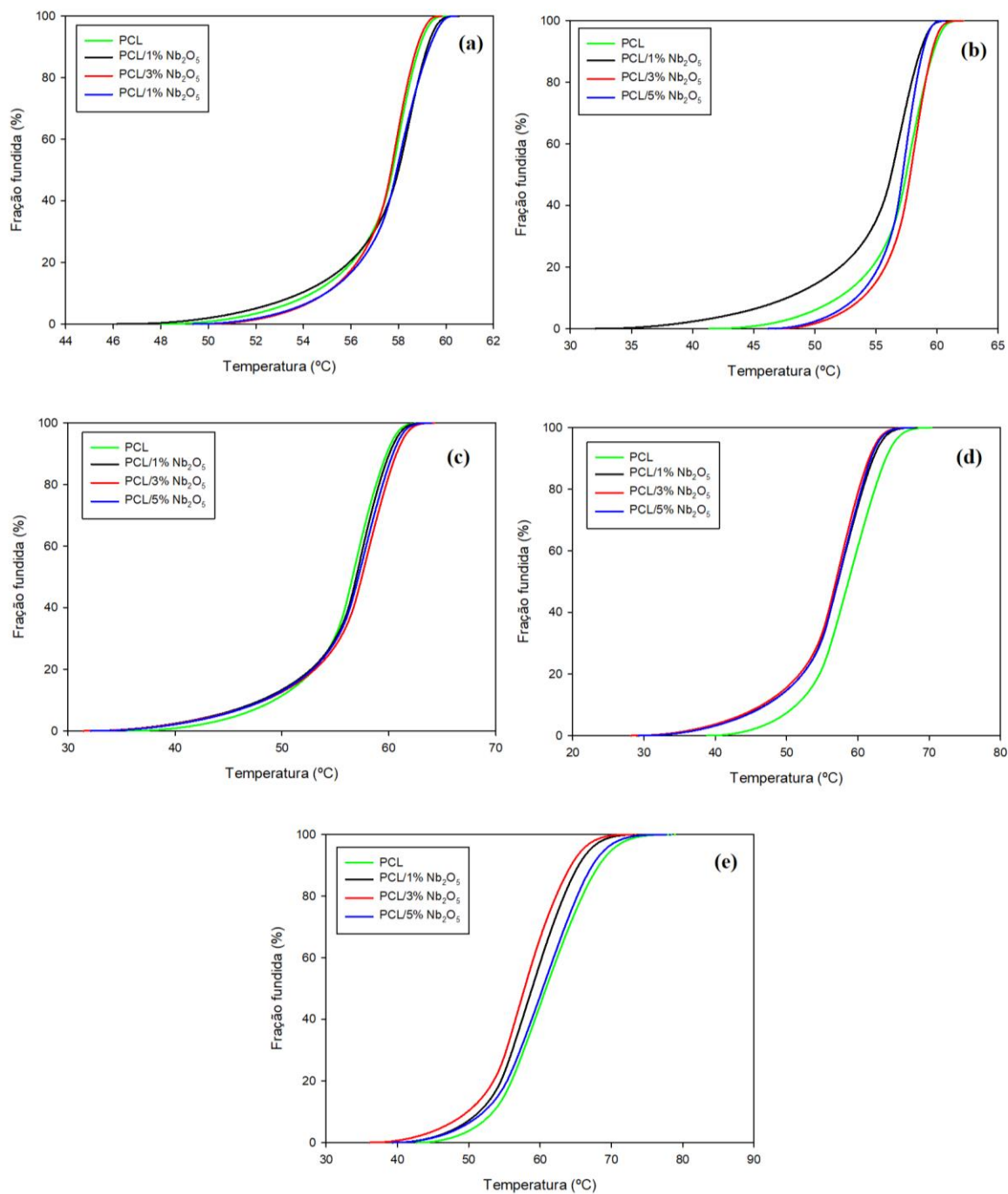
Na Figura 40, assim como na Figura D3 (Apêndice D) é possível notar a temperatura de fusão tende a permanecer constante, independente do aumento da taxa de fusão ou teor de pentóxido de nióbio ou alumina presente, indicando que a temperatura de fusão parece não ser afetada por esses parâmetros. Já nas Figuras 41 e D4 (Apêndice D), embora a cristalinidade desenvolvida na fusão não apresentou um padrão, ela tende a permanecer dentro do erro associado ao equipamento (10%), com exceções da PCL na taxa de 2 e 32 °C/min, PCL/3% Nb₂O₅ na taxa de 4 °C/min, PCL/1% Al₂O₃ nas taxas 8 e 32 °C/min e PCL/5% Al₂O₃ na taxa de 4°C/min.

Nas Figuras 42 e D5 (Apêndice D), fica evidente uma nova tendência que, conforme o aumento da taxa de aquecimento, é necessário que o evento de fusão seja mais rápido, refletindo no aumento da taxa máxima de fusão (CIPRIANO *et al.*, 2016). Os demais dados do evento da fusão para os compósitos PCL/Nb₂O₅ e PCL/Al₂O₃ estão nas Tabelas D1 a D7 do Apêndice D.

4.6.3 Influência do teor de carga no comportamento da fusão dos compósitos

Na Figura 43 pode-se ver os perfis da cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e seus compósitos com 1, 3 e 5% de pentóxido de nióbio, agrupados de acordo com as taxas de aquecimento de 2, 4, 8, 16 e 32 °C/min. Resultado análogo para os compósitos com alumina podem ser vistos na Figura D6 do Apêndice D. É possível notar que independente da taxa, as curvas ficaram muito próximas entre si.

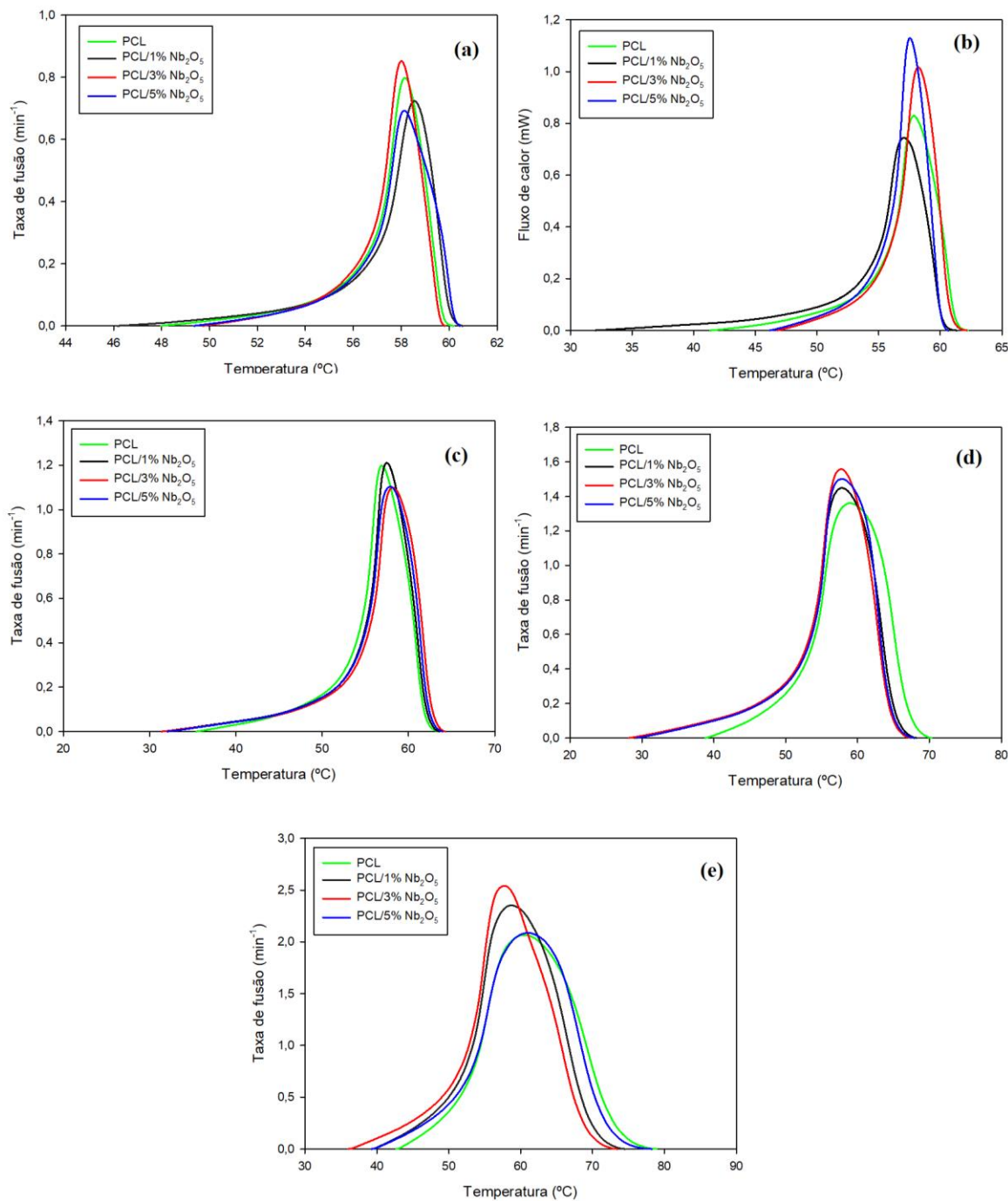
Figura 43 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e os compósitos com Nb_2O_5 . (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min.



Fonte: Autor.

Nas Figuras 44 e D7 (Apêndice D) pode-se observar os perfis de taxa de cristalização para as diferentes composições de PCL/pentóxido de nióbio e PCL/alumina, respectivamente, agrupados de acordo com a taxa de aquecimento.

Figura 44 - Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para a PCL e os compósitos com Nb_2O_5 . (a) $2^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $4^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) $8^\circ\text{C}/\text{min}$; (d) $16^\circ\text{C}/\text{min}$; (e) $32^\circ\text{C}/\text{min}$.

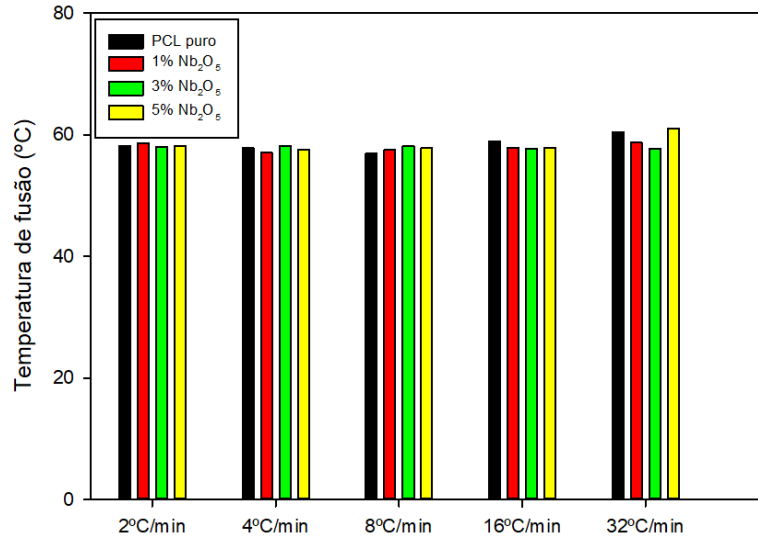


Fonte: Autor.

Semelhante à cristalinidade relativa apresentada anteriormente, as diferenças da taxa de fusão em função da composição também não seguem um padrão definido. Desta forma, a taxa de fusão é fortemente influenciada pela taxa de aquecimento, porém não é possível afirmar que seja influenciada pela quantidade de carga no compósito.

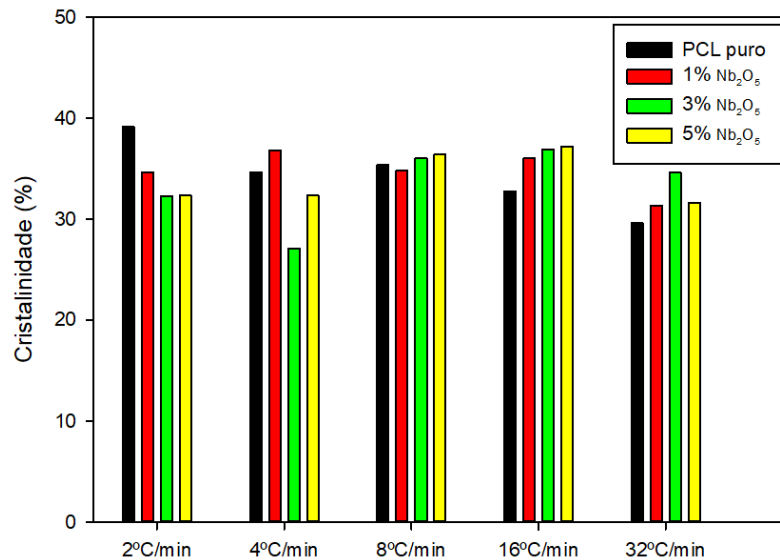
Nas Figuras 45, 46 e 47 são apresentadas as temperaturas de fusão, as cristalinidades relacionadas e as taxas máximas de fusão para a PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio. Nas Figuras D8 a D10 (Apêndice D) são apresentadas esses mesmos resultados para a PCL e seus compósitos com alumina.

Figura 45 - Temperatura de fusão para a PCL pura e compósitos com Nb_2O_5 para uma mesma taxa de aquecimento.



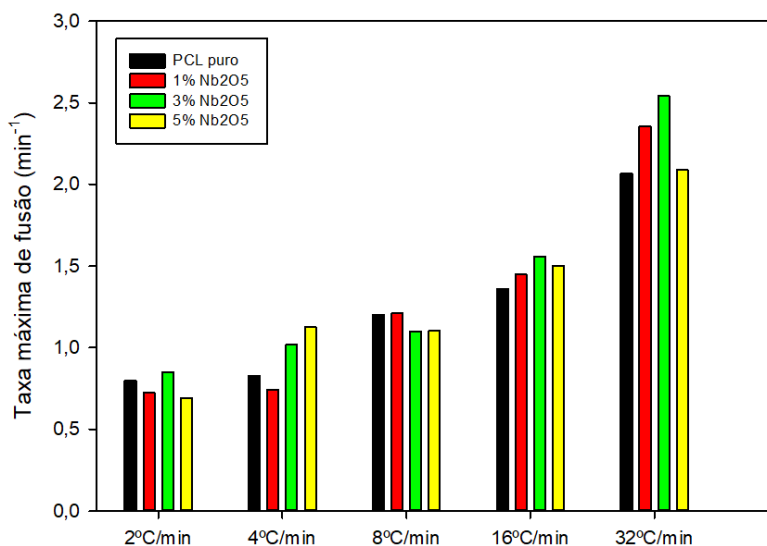
Fonte: Autor.

Figura 46 - Cristalinidade desenvolvida no evento de fusão para a PCL pura e compósitos com Nb_2O_5 para uma mesma taxa de aquecimento.



Fonte: Autor.

Figura 47 – Taxa máxima de fusão desenvolvida para a PCL pura e compósitos com Nb₂O₅ para uma mesma taxa de aquecimento.



Fonte: Autor.

É possível observar que as temperaturas de fusão para a PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio e alumina (Figura 45 e D8) permaneceram praticamente constantes, independente do teor de óxido ou taxa de aquecimento, indicando que o evento da fusão parece não ser influenciado por esses parâmetros. Resultado parecido foi encontrado Wellen *et al.* (2013) ao estudar a fusão do PHB por DSC que obteve valores praticamente constantes para a temperatura de fusão variando a taxa de aquecimento.

A cristalinidade medida na fusão não apresentou um padrão, mas tende a permanecer dentro do limite associado ao erro do equipamento com exceção da PCL na taxa de 2° C/min, PCL/3% Nb₂O₅ na taxa de 4° C/min, PCL/5% Al₂O₃ na taxa de 2° C/min, PCL1% Al₂O₃ na taxa de 8 e 32 °C/min (Figura 46 e D9). A taxa de fusão (Figuras 47 e D10) não apresentou um padrão com moderadas variações.

Resumindo todo o evento da fusão, a temperatura de fusão (T_m) tende a permanecer constante independente do aumento da taxa de aquecimento ou teor dos óxidos adicionados. Dessa mesma forma se comporta a cristalinidade exibida durante a fusão (X_F), ou seja, não foi influenciada por esses parâmetros. Já a taxa máxima de fusão é influenciada pela variação da taxa de aquecimento, mas não é possível afirmar com certeza que é influenciada com mudança de teor de óxido, pois ela tende a permanecer dentro de um valor para as taxas pequenas e sofre moderadas variações com o aumento da mesma.

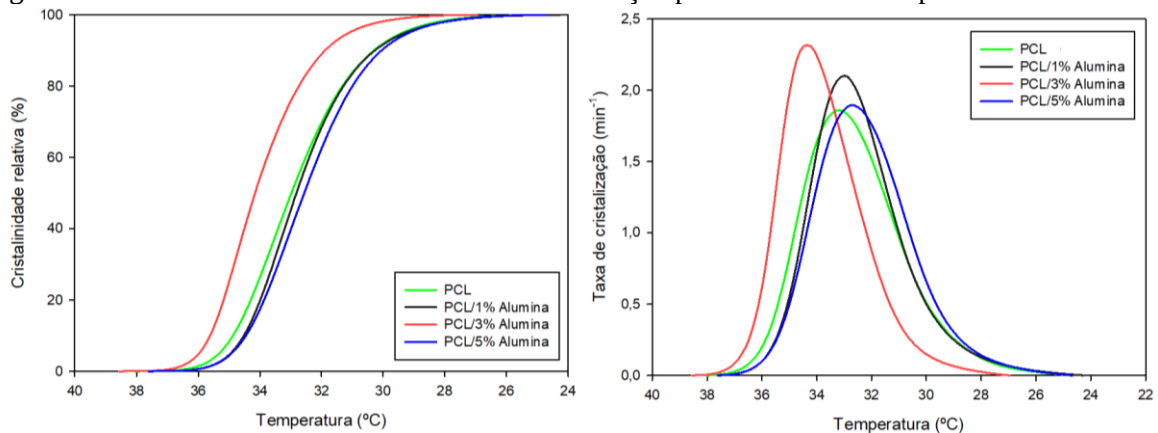
4.7 ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A cristalização foi avaliada sob o aspecto da variação da taxa de aquecimento e do teor de óxido.

4.7.1 Cristalização dos compósitos

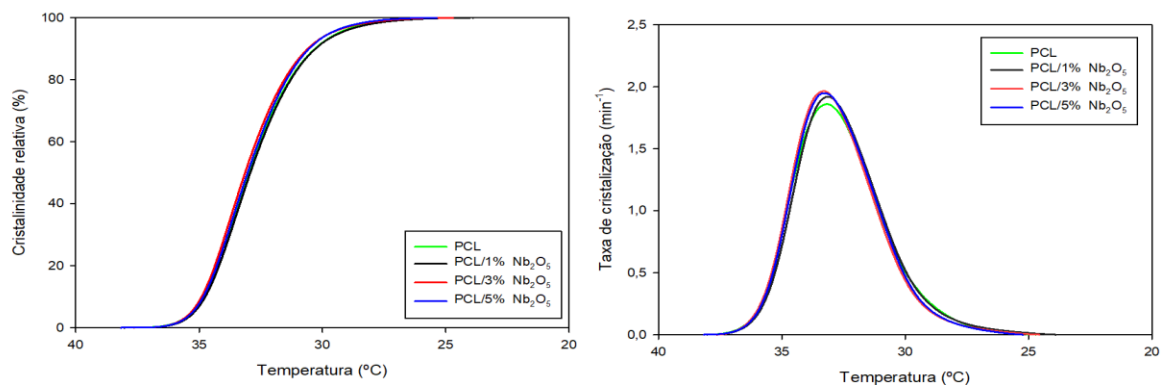
A cristalização dos compósitos com alumina e pentóxido de nióbio foi primeiramente estudada para uma taxa de resfriamento fixa de 8°C/min. As Figuras 48 e 49 mostram a cristalinidade desenvolvida durante o evento da cristalização e a taxa de cristalização para a PCL e os compósitos PCL/alumina e PCL/Nb₂O₅. As Tabelas 12 e 13 apresentam os dados do evento de cristalização para os compósitos PCL/alumina e PCL/Nb₂O₅.

Figura 48 - Cristalinidade relativa e a taxa de cristalização para a PCL e os compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Figura 49 - Cristalinidade relativa e a taxa de cristalização para a PCL e os compósitos PCL/pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Tabela 12 - Dados referentes aos compósitos com PCL/alumina, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min.

$\Phi =$ 8°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_C (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_C (J/g)	ΔX_C (%)
PCL pura	5,48	37,1	33,0	25,8	33,2	4,0	1,86	1,22	0,54	50,5	34,8
PCL/1% alumina	5,23	36,7	32,8	25,4	33,0	3,3	2,10	1,28	0,51	40,2	27,7
PCL/3% alumina	6,26	37,6	34,1	27,9	34,3	3,2	2,32	1,49	0,46	50,5	34,8
PCL/5% alumina	6,21	36,7	32,6	25,7	32,8	3,9	1,90	1,26	0,55	43,7	30,2

Fonte: Autor.

Tabela 13 - Dados referentes aos compósitos com PCL/pentóxido de nióbio, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min.

$\Phi =$ 8°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_C (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_C (J/g)	ΔX_C (%)
PCL pura	5,48	37,1	33,0	25,8	33,2	4,0	1,86	1,22	0,54	50,5	34,8
PCL/1% pentóxido de nióbio	6,64	37,0	32,9	25,1	33,1	3,9	1,92	1,23	0,54	48,7	33,6
PCL/3% pentóxido de nióbio	7,74	37,0	33,1	25,7	33,3	3,9	1,97	1,29	0,52	49,7	34,3
PCL/5% pentóxido de nióbio	5,85	37,1	33,0	26,3	33,3	3,9	1,95	1,30	0,53	50,4	34,8

Fonte: Autor.

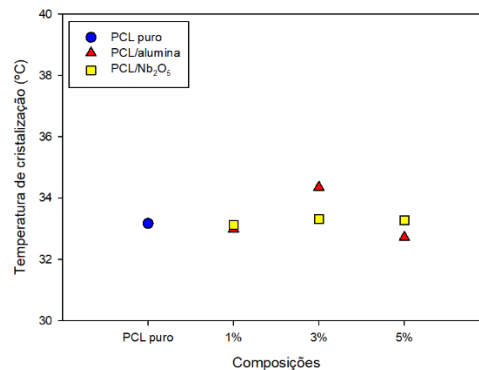
Para os compósitos com alumina, as curvas da Figura 48 e os dados obtidos através do programa Integral expostos na Tabela 12 não seguiram um padrão. Embora tenham apresentado valores próximos de Temperatura de pico de cristalização (T_C), para o compósito com 3% de alumina ocorreu um pequeno distanciamento do valor quando comparado com a PCL. A alumina presente na matriz de PCL provocou um aumento da taxa máxima de cristalização ($C_{máx}$) e, ao mesmo tempo, uma diminuição da cristalinidade desenvolvida no evento (ΔX_C) quando comparados com a PCL pura. A exceção na cristalinidade foi novamente o compósito PCL/3% alumina que apresentou valores análogos ao polímero puro. A diminuição da cristalinidade pode estar associada ao fenômeno conhecido como fase amorfa rígida (*Rigid Amorphous Phase* – RAP) no qual, ao redor do cristal ou da carga, forma-se uma fase amorfa imóvel e que não passa pelo processo de cristalização. Diversos autores já observaram esse fenômeno em seus trabalhos

MENCZEL1; JAFFE, 2007; XU; INCE; CEBE, 2003; RASTOGI *et al.*, 2004, ZIA; MILEVA; ANDROSCH, 2008).

Para os compósitos com PCL/pentóxido de nióbio, como é possível observar pelas curvas da Figura 49 e os dados do programa integral expostos na Tabela 13, os resultados de Temperatura de pico de cristalização (T_C), Taxa máxima de cristalização ($C_{máx}$) e a cristalinidade desenvolvida no evento (ΔX_C) obtidos foram bem parecidos ao da PCL pura, exibindo as curvas sobrepostas. Neste caso, o pentóxido de nióbio parece não provocar grande influência na cristalização.

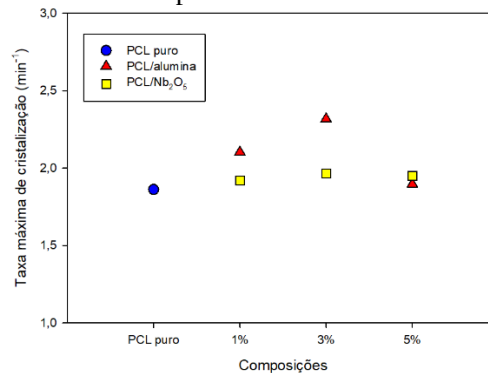
Para um melhor entendimento e visualização do que foi exposto nos dois parágrafos anteriores, as Figuras 50, 51 e 52 ilustram as temperaturas de cristalização, taxas máximas de cristalização e cristalinidades relativas para a PCL pura e compósitos com alumina e pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 50 – Temperatura de cristalização para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio.



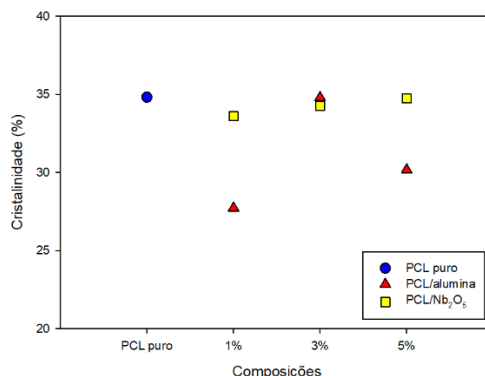
Fonte: Autor.

Figura 51 – Taxa máxima de cristalização para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Figura 52 – Cristalinidade desenvolvida durante a cristalização para a PCL pura e os compósitos PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Nas Figuras 50, 51 e 52 os valores encontrados para os compósitos com pentóxido de nióbio apresentam valores bem próximos da PCL pura, indicando que a adição do óxido, aparentemente, parece não provocar grandes alterações no comportamento de cristalização. Para os compósitos com alumina, embora tenham apresentado valores com uma maior variação, a variação pode ser considerada como pequena. A exceção ficou por conta da cristalinidade dos compósitos PCL/alumina, que apresentaram valores com moderada variação de 7,1%. Estudo anterior realizado por Sousa *et al.* (2019) sugerem que incertezas de $\pm 0,2$ °C em temperaturas e 2% em cristalinidade são razoáveis para o equipamento utilizado.

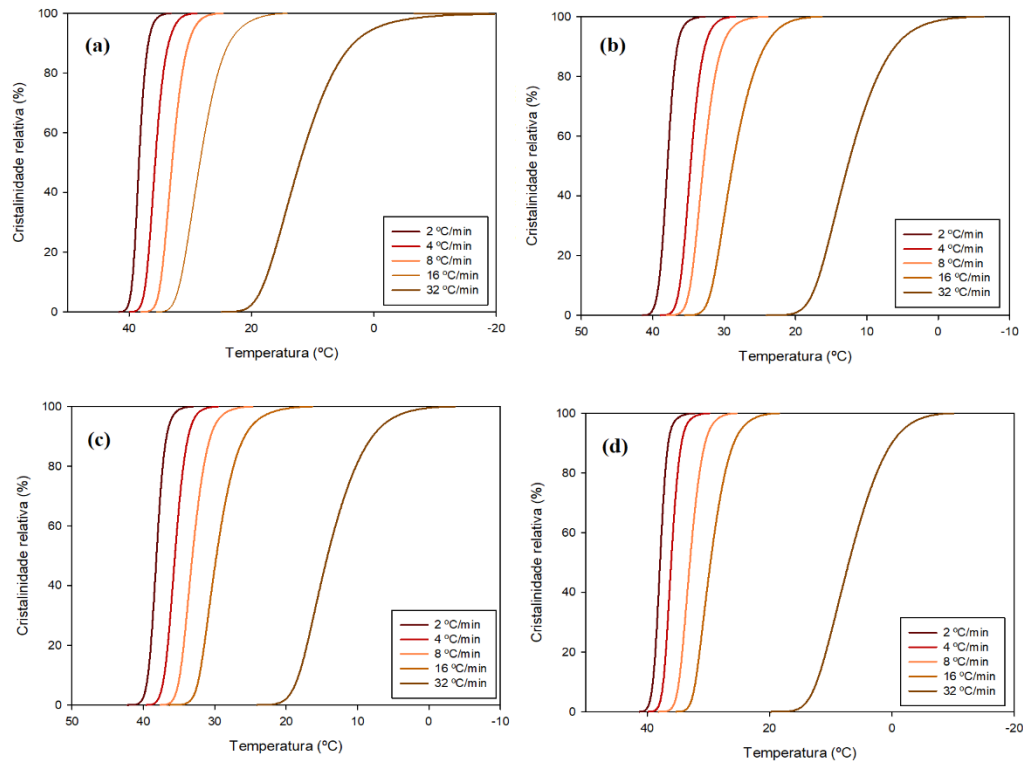
4.7.2 Influência da taxa de resfriamento no comportamento da cristalização dos compósitos

A Figura 53 mostra os perfis da cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e seus compósitos com 1, 3 e 5% de Nb₂O₅, testados nas taxas de resfriamento de 2, 4, 8, 16 e 32 °C/min. Já a Figura E1 do Apêndice E mostra esses mesmos perfis para a PCL pura e seus compósitos com 1, 3 e 5% de Al₂O₃, testados nas mesmas taxas.

Nas Figuras 53 e E1 (Apêndice E) pode-se observar que, para todas as composições testadas, a taxa de resfriamento tem influência significativa no perfil da cristalinidade relativa. As taxas maiores deslocam o evento para temperaturas mais baixas. Quanto mais elevada a taxa de resfriamento (mais rápido o processo de cristalização), menor será a temperatura à qual a cristalização ocorre (EHRENSTEIN; RIEDEL; TRAWIEL, 2004). Em taxas de resfriamento menores (mais lenta), há um tempo suficiente para iniciar a cristalização em uma temperatura mais alta. Já nas taxas de resfriamento mais rápidas, não há tempo suficiente, deslocando o evento da

cristalização para temperaturas menores. Wellen, Canedo e Rabello (2015) obtiveram perfis semelhantes ao estudar a influência da variação da taxa de aquecimento na cristalização do PHB/negro de fumo.

Figura 53 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% Nb₂O₅; (c) compósito com 3% Nb₂O₅; (d) compósito com 5% Nb₂O₅.

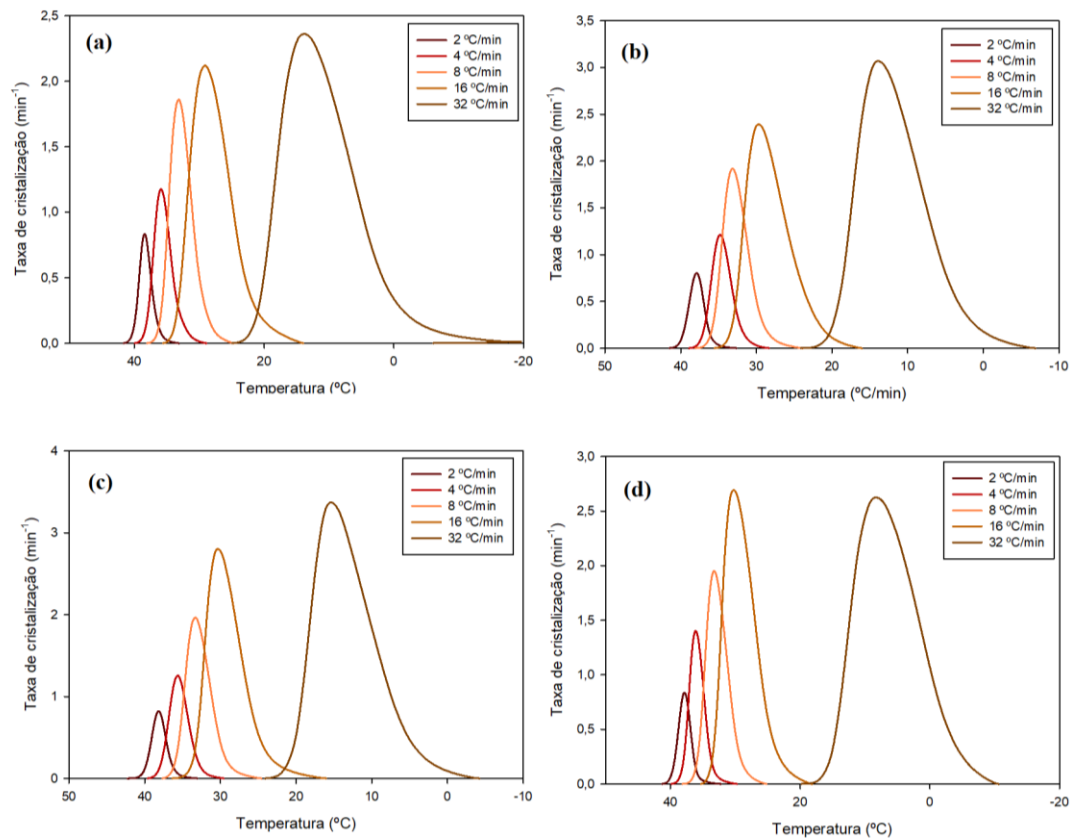


Fonte: Autor.

Na Figura 54 são apresentados os perfis da taxa de cristalização em função da temperatura para a PCL pura e para os compósitos com 1, 3 e 5% de Nb₂O₅, nas diferentes taxas de resfriamento usadas. Esses mesmos perfis são apresentados na Figura E2 do Apêndice E para os compósitos com alumina. É possível observar que o aumento da taxa de resfriamento, eleva a taxa máxima de cristalização, correspondente à altura do pico formado por cada curva, além de deslocar o pico para temperaturas inferiores. Este comportamento era esperado, pois ao se utilizar uma taxa alta para a mudança de fase, o material tem menos tempo para a transição, forçando uma maior quantidade cristalizar-se ao mesmo tempo. E como consequência, há um aumento da taxa e da largura do pico, indicando que a cristalização ocorre em uma faixa maior de temperatura como forma de compensar a perda do tempo (EHRENSTEIN; RIEDEL; TRAWIEL, 2004). Outro ponto a destacar é que com

o aumento da taxa de resfriamento, cristais formados são pequenos, pois não há tempo para o crescimento dos mesmos. Há uma formação muito grande de núcleos de cristais e estes não crescem, o que pode interferir nas propriedades mecânicas. Esses tipos de perfis são encontrados em trabalhos envolvendo cristalização, como por exemplo Wellen, Canedo e Rabello (2015) e Wellen *et al.* (2015).

Figura 54 - Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% Nb₂O₅; (c) compósito com 3% Nb₂O₅; (d) compósito com 5% Nb₂O₅.



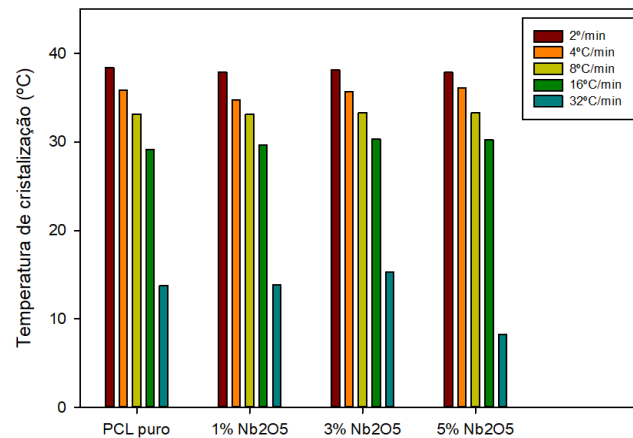
Fonte: Autor.

Na Figura 55 é possível observar a comparação entre as temperaturas de cristalização (temperaturas do pico de cristalização) em função da taxa de resfriamento para cada composição com o pentóxido de nióbio. Já na Figura E3 do Apêndice E também é possível observar as temperaturas de cristalização para os compósitos com alumina. Nessas Figuras (55 e E3) fica evidente o deslocamento do evento de cristalização para temperaturas inferiores com o aumento da taxa de resfriamento. Isso indica que, com uma baixa taxa de resfriamento, as cadeias de polímeros têm mais tempo para sair do fundido e formar o cristal e a cristalização pode ocorrer em

temperaturas mais altas. Ou seja, o evento possui um tempo maior para que ocorra a transferência de massa da fase líquida para os núcleos dos cristais formados. Dessa forma, espera-se que se tenha cristais com maiores dimensões.

Vários pesquisadores obtiveram resultados semelhantes (AHMED *et al.*, 2018; SHEHZAD; THOMAS; AL-HARTHI, 2014; KIM *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2005). Também é possível observar uma tendência na queda das temperaturas. O evento da fusão, como estudado na seção 4.6, ocorre em temperaturas mais elevadas (por volta 58 °C). No entanto, para que a cristalização ocorra, é necessário um super-resfriamento, isto é, uma diminuição mais acentuada da temperatura de cristalização quando comparada com a de fusão. A Tabela 14 apresenta os valores de super-resfriamento para a PCL pura para diferentes taxas de arrefecimento.

Figura 55 - Temperatura de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para a PCL pura e compósitos com pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Tabela 14 – Temperaturas de super-resfriamento para a PCL pura.

PCL pura	ΔT_{SR}
2°C/min	19,7
4°C/min	22,0
8°C/min	23,7
16°C/min	29,8
32°C/min	46,7

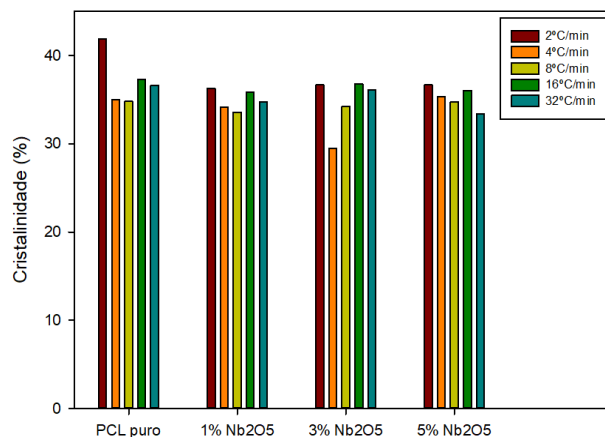
Fonte: Autor.

Através das Figuras 55 e D3 e da Tabela 14, pode-se constatar que, ao dobrarmos a taxa de resfriamento (em relação às taxas de 2, 4, 8 e 16 °C/min), é praticamente necessário um mesmo

super-resfriamento, com diferenças pequenas entre os valores. No entanto, para as taxas de 32 °C/min, é preciso um super-resfriamento de quase 50 °C. Isso é devido a taxa de resfriamento ser muito elevada, o que força o evento da cristalização ocorrer mais rápido. E como consequência, ocorre a diminuição da temperatura do evento. Foi observado essa mesma tendência de super-resfriamento no trabalho de Wellen *et al.* (2015). Os demais valores de super-resfriamento para os compósitos PCL/pentóxido de nióbio e PCL/alumina estão no Apêndice F.

Nas Figuras 56 e E4 do Apêndice E são apresentados os valores de cristalinidade desenvolvidas no evento de cristalização para os compósitos de Nb₂O₅ e Al₂O₃, respectivamente. Com base na Figura 56, observa-se que, exceto para a PCL (2°C/min) e PCL/3% Nb₂O₅, os valores percentuais da cristalinidade possuem uma diferença menor que 10%; ou seja, as variações se encontram na faixa de 35±3. Pode-se dizer, portanto, que a taxa de resfriamento não tem efeito significativo sobre a cristalinidade desenvolvida nos compósitos testados, pois as variações de cristalinidade podem ser comparáveis ao erro do próprio instrumento, o qual tem reprodutibilidade de 10% para cristalinidade (WELLEN *et al.*, 2013). No entanto para os compósitos com alumina (Figura E4), observa-se que todos os valores percentuais da cristalinidade possuem uma diferença maior que 10% entre os valores e não é possível identificar um padrão. A exceção fica por conta do compósito PCL/3% alumina.

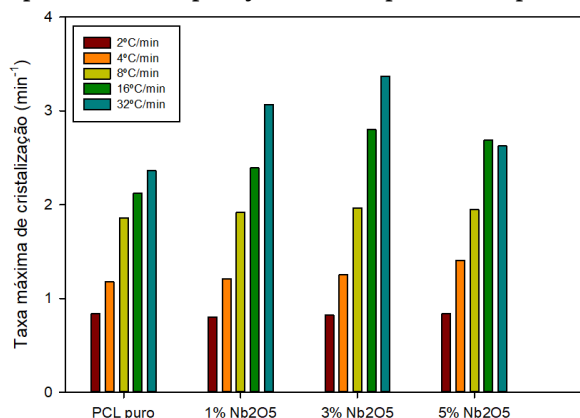
Figura 56 - Cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para cada composição de PCL pura e compósitos PCL/ Nb₂O₅.



Fonte: Autor.

Nas Figuras 57 e E5 é possível observar a comparação entre as taxas máximas de cristalização em função da taxa de resfriamento para cada composição de pentóxido de nióbio e alumina, respectivamente.

Figura 57 – Taxa máxima de cristalização desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para cada composição de PCL pura e compósitos PCL/ Nb₂O₅.



Fonte: Autor.

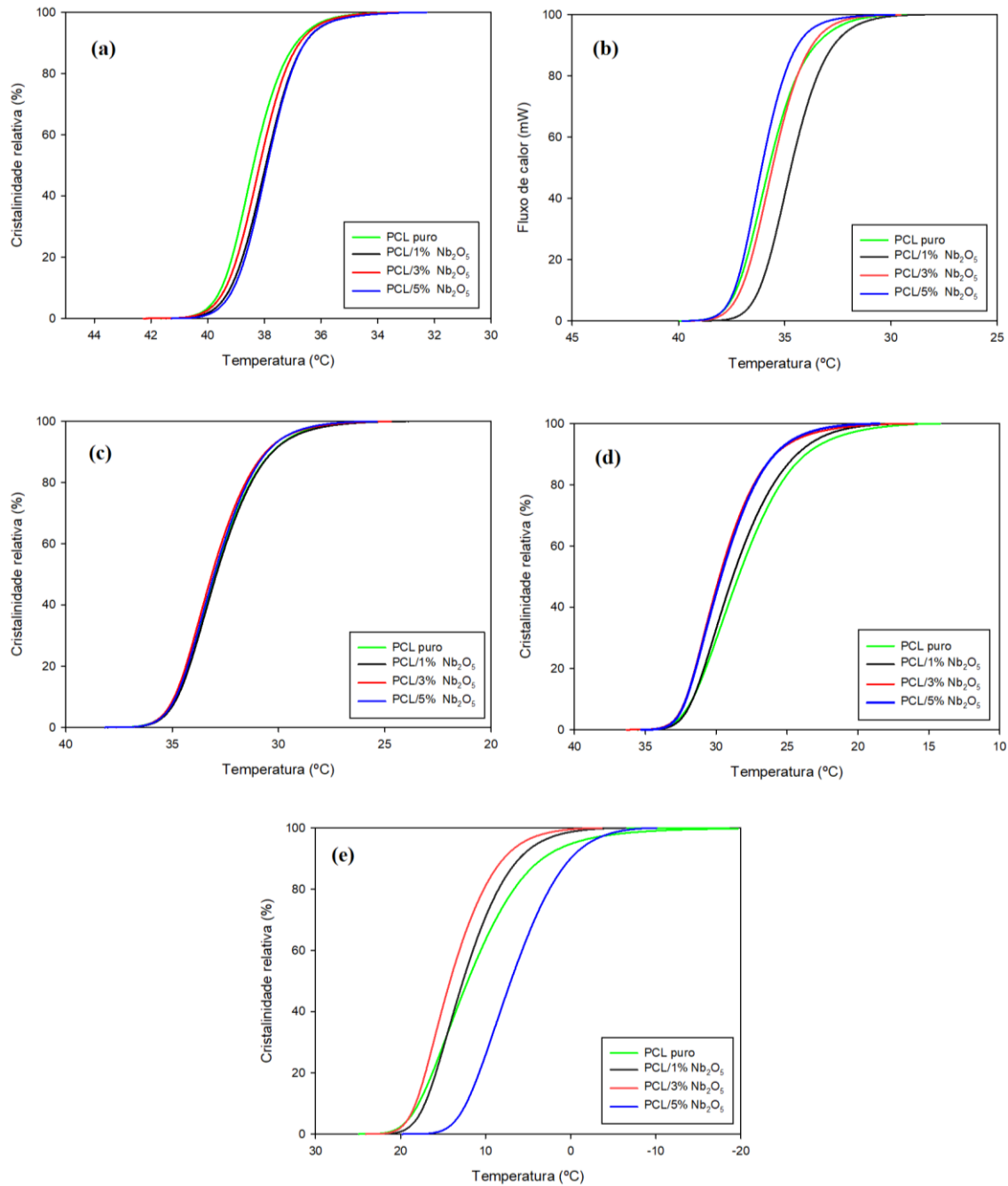
Na Figura 57 fica evidente uma tendência que, conforme o aumento da taxa de resfriamento, é necessário que o evento de cristalização seja mais rápido, refletindo no aumento da taxa máxima de cristalização. Essa mesma tendência foi observada por Vitorino *et al.* (2016). Os demais dados do evento da cristalização para os compósitos PCL/Nb₂O₅ e PCL/Al₂O₃ estão nas Tabelas E1 a E7 do Apêndice E. Outro ponto a destacar é que a variação da taxa de resfriamento modifica a nucleação dos cristais. Para taxas pequenas e moderadas, poucos núcleos são formados, mas estes podem crescer formando grande cristais devido um maior tempo para a transferência de massa do fundido para a fase cristalina. Para taxas altas, mais núcleos formadores de cristais são formados, no entanto permanecem pequenos devido o tempo para a mudança de fase ser pequeno.

4.7.3 Influência do teor de carga no comportamento da cristalização dos compósitos

Na Figura 58 pode-se observar os perfis da cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL e seus compósitos com 1, 3 e 5% de pentóxido de nióbio, agrupados de acordo com as taxas de resfriamento de 2, 4, 8, 16 e 32 °C/min. De forma semelhante, a Figura E6 do Apêndice E mostra os mesmos perfis para os compósitos com alumina.

A partir dessas Figuras (58 e E6), não foi possível observar um padrão na mudança do perfil de da cristalinidade de acordo com a composição dos compósitos, mas pode-se observar que, para as taxas de 2, 4, 8 e 16 e 32 °C/min, as curvas relativas a todos os compósitos se encontram deslocadas para temperaturas mais baixas conforme há um aumento da velocidade de resfriamento.

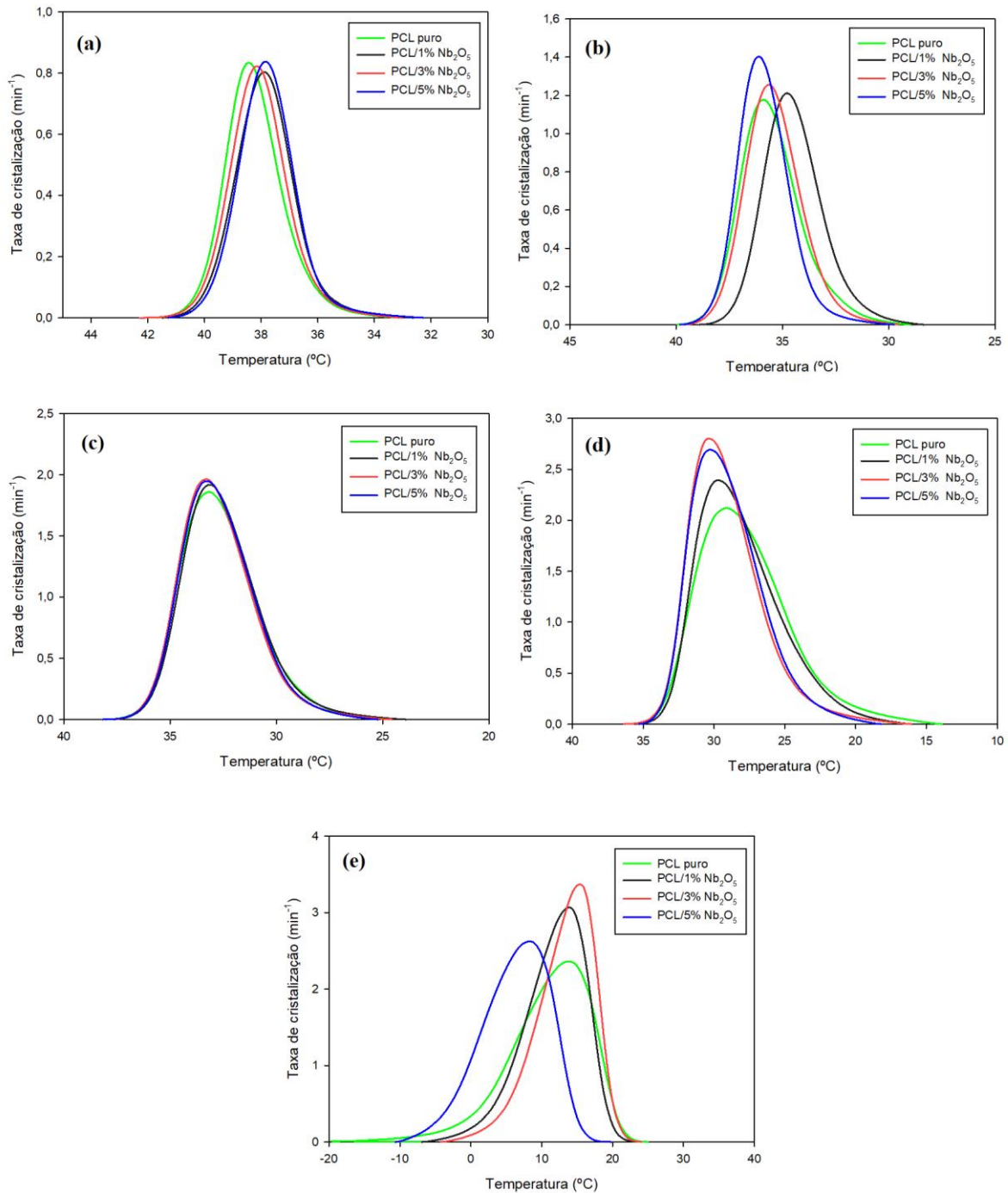
Figura 58 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e os compósitos com Nb_2O_5 . (a) $2^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $4^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) $8^\circ\text{C}/\text{min}$; (d) $16^\circ\text{C}/\text{min}$; (e) $32^\circ\text{C}/\text{min}$.



Fonte: Autor.

Na Figura 59 e E7 (Apêndice E) podem-se observar os perfis de taxa de cristalização para a PCL e as diferentes composições de compósitos pentóxido de nióbio e alumina, respectivamente, agrupados de acordo com a taxa de resfriamento.

Figura 59 - Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para a PCL e os compósitos com Nb_2O_5 . (a) $2^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $4^\circ\text{C}/\text{min}$; (c) $8^\circ\text{C}/\text{min}$; (d) $16^\circ\text{C}/\text{min}$; (e) $32^\circ\text{C}/\text{min}$.



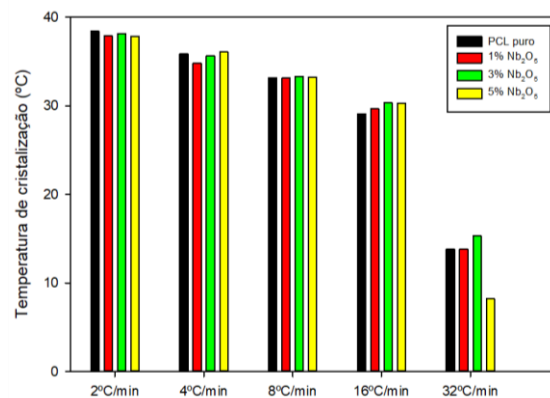
Fonte: Autor.

Semelhante à cristalinidade relativa apresentada anteriormente, as diferenças da taxa de cristalização em função da composição também não seguem um padrão definido. Mas com o aumento da taxa de resfriamento, a taxa de cristalização também aumenta, pois com uma velocidade mais rápida, o material tem menos tempo para se cristalizar, necessitando de uma taxa

maior para essa mudança. Desta forma, a taxa de cristalização é fortemente influenciada pela taxa de resfriamento, porém não é possível afirmar que seja influenciada pelo teor de carga no compósito.

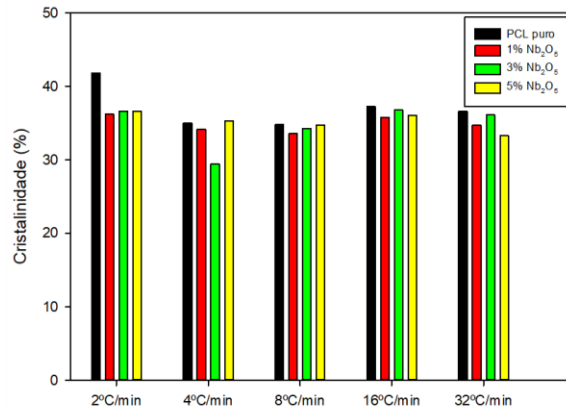
Nas Figuras 60 a 62 para a PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio, bem como nas Figuras E8 a E10 do Apêndice E para os compósitos com alumina, são apresentadas as temperaturas de cristalização, as cristalinidades relacionadas e as taxas máximas de cristalização, respectivamente.

Figura 60 - Temperatura de cristalização para a PCL pura e compósitos com Nb_2O_5 para uma mesma taxa de cristalização.



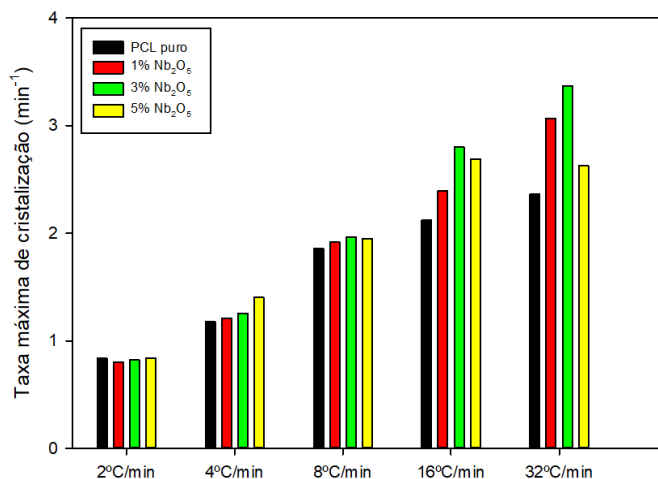
Fonte: Autor.

Figura 61 - Cristalinidade desenvolvida no evento de cristalização para a PCL pura e compósitos com Nb_2O_5 para uma mesma taxa de cristalização.



Fonte: Autor.

Figura 62 – Taxa máxima de cristalização desenvolvida para a PCL pura e compósitos com Nb_2O_5 para uma mesma taxa de cristalização.



Fonte: Autor.

É possível observar pelas Figuras 60 e E8 (Apêndice E) que, para uma mesma taxa de resfriamento, a temperatura de cristalização não é influenciada com o aumento do percentual dos óxidos apresentando valores próximos entre si, com exceção dos compósitos PCL/5% Nb_2O_5 , PCL/1% Al_2O_3 e PCL/5% Al_2O_3 para a taxa de 32°C/min, pois houve uma variação maior que 10% no valor da temperatura. Provavelmente isso ocorreu devido ao baixo teor de carga adicionado. Bajsić *et al.* (2014) obtiveram resultados semelhantes para compósitos PCL com micropartículas de TiO_2 .

Para a cristalinidade desenvolvida (Figura 61), a cristalinidade parece não ser afetada com o aumento do percentual de pentóxido de nióbio e com a taxa de resfriamento, com diferença em torno de no máximo cinco pontos percentuais. Com isso, observa-se que, exceto a PCL pura na taxa de 2°C/min e PCL/3% Nb_2O_5 na taxa de 4°C/min, os valores percentuais da cristalinidade possuem uma diferença menor que 10%. Pode-se afirmar, portanto, que o teor de pentóxido de nióbio não apresentou efeito significativo sobre a cristalinidade desenvolvida nos compósitos testados, pois as variações de cristalinidade podem ser comparáveis ao erro do próprio instrumento, o qual tem reprodutibilidade de 10% para cristalinidade (WELLEN *et al.*, 2013). No entanto, o mesmo não pode ser dito a respeito dos compósitos com alumina (Figura E9) pois não foi possível observar um padrão, sendo que na menor taxa de resfriamento foi onde obteve-se a maior variação para a cristalinidade com o aumento do percentual de alumina.

Em relação à taxa de cristalização (Figuras 62 e E10), para taxas pequenas e média (2, 4 e 8°C/min) o aumento do percentual de pentóxido de nióbio ou da alumina não provoca grandes

mudanças na taxa máxima de cristalização. Wellen, Canedo e Rabello (2015) obtiveram resultado semelhante no estudo das propriedades térmicas do PHB e do negro de fumo. No entanto, para as taxas de 16 e 32 °C/min, principalmente para o compósito PCL/3% alumina que apresenta valores bem destoantes dos demais, ocorre um moderado aumento na taxa de cristalização com o aumento do teor de carga, quando comparados a PCL pura.

Resumindo todo o evento da cristalização, a temperatura de cristalização (T_c) é influenciada pela mudança da taxa de resfriamento, mas não sofre variação com o teor de carga. A cristalinidade exibida durante a cristalização (X_c) não sofre mudança por nenhum desses fatores, já a taxa máxima de cristalização ($C_{máx}$), varia com o aumento da taxa de resfriamento, mas não sofre influência com o teor de carga.

O estudo da cristalização, seja a influência da taxa de resfriamento ou do teor dos óxidos, é importante porque tem aplicação prática, pois o processo a partir do qual a estrutura e morfologia acontecem partem da cristalização. Para obter produtos plásticos que atendam determinadas especificações, é importante conhecer as relações entre condições de processamento, comportamento de cristalização, desenvolvimento estrutural e morfológico e suas propriedades finais. E como o processamento de polímeros geralmente envolve condições de cristalização não-isotérmica, o estudo de cristalização não-isotérmica é crucial a partir de uma perspectiva científica (JAQUES *et al.* 2017).

4.8 ENSAIOS MECÂNICOS

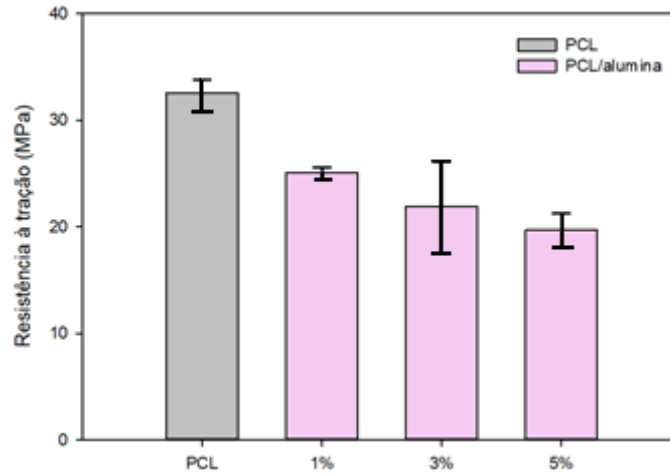
Os ensaios mecânicos foram avaliados quanto à resistência à tração e resistência ao impacto.

4.8.1 Resistência à Tração

Nas Figuras 63 e 64 são apresentados a resistência à tração, comparados com a da PCL pura, para os compósitos de PCL/alumina e PCL/pentóxido de nióbio, respectivamente. É possível observar que há uma pequena diminuição da resistência à tração com a adição de carga, independente do óxido adicionado ou quantidade, quando comparados com o polímero puro. Isso pode estar associado à formação de obstáculo, pela presença dos óxidos, no escorregamento das cadeias, diminuindo a resistência à tração. No entanto, o aumento do teor de carga não provoca

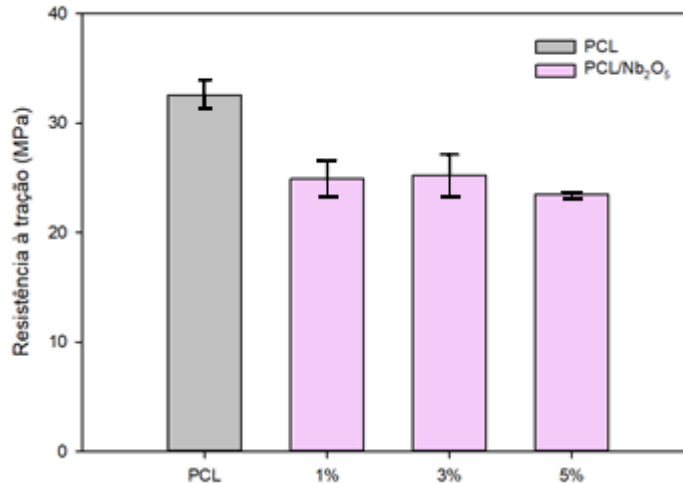
mudanças significativas na resistência à tração. Essas conclusões puderam ser confirmadas com o teste t de Student.

Figura 63 – Resistência à tração para a PCL e compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Figura 64 – Resistência à tração para a PCL e compósitos PCL/ Nb_2O_5 .

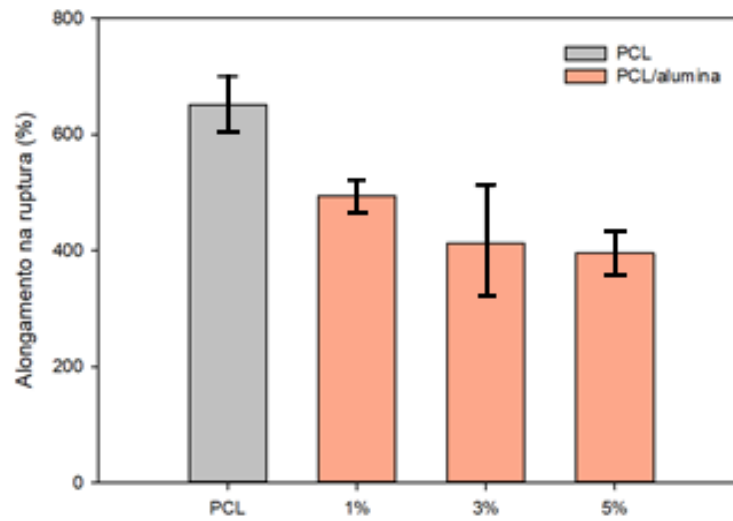


Fonte: Autor.

Nas Figuras 65 e 66 são apresentados o resultado do alongamento na ruptura, comparando com a PCL pura e seus compósitos com alumina e pentóxido de nióbio, respectivamente. É possível observar que a presença de partículas nos compósitos provoca uma diminuição do alongamento em relação a PCL pura. Entretanto, um aumento nos teores de alumina e pentóxido de nióbio não provocam mudanças significativas nos valores do alongamento, se comparadas às amostras contendo a mesma carga. Essas conclusões foram confirmadas com o teste t de Student. No entanto,

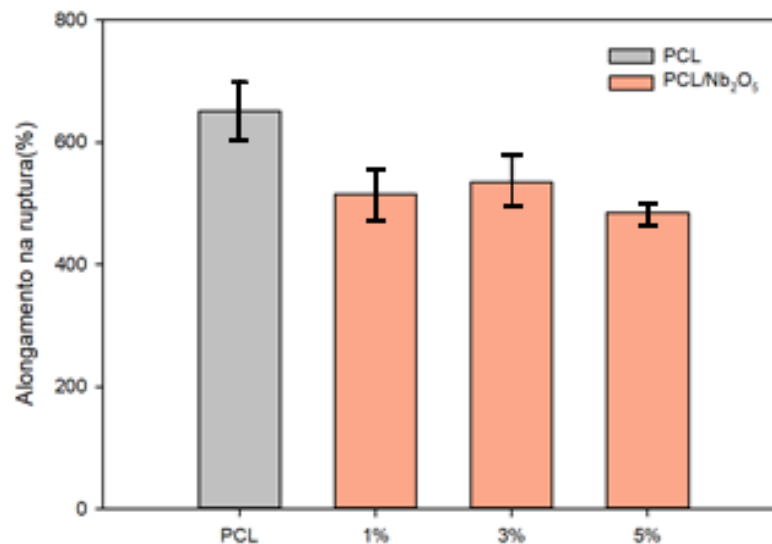
se compararmos os valores do alongamento das amostras contendo alumina com as amostras contendo pentóxido de nióbio, é possível perceber que a presença da alumina provocou uma queda maior. Isso pode ser devido ao tamanho das partículas da alumina, onde grãos com tamanhos elevados podem diminuir as propriedades mecânicas e dificultam a interação carga-matriz, como também a falta de compatibilizante pode ter afetado esse comportamento (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015; PEZZOTI; YAMAMOTO, 2014).

Figura 65 – Alongamento para a PCL e compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

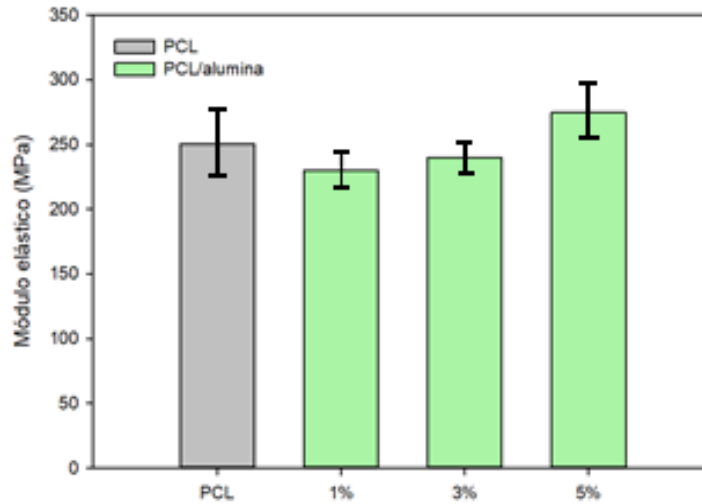
Figura 66 – Alongamento para a PCL e compósitos PCL/ Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

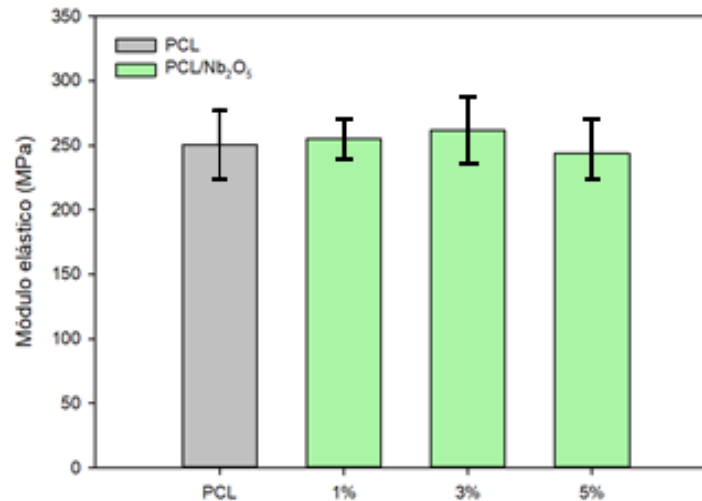
Nas Figuras 67 e 68 são apresentados o módulo elástico, comparados com a da PCL pura, para os compósitos com alumina e pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 67 – Módulo elástico para a PCL e compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Figura 68 – Módulo elástico para a PCL e compósitos PCL/ Nb_2O_5 .



Fonte: Autor.

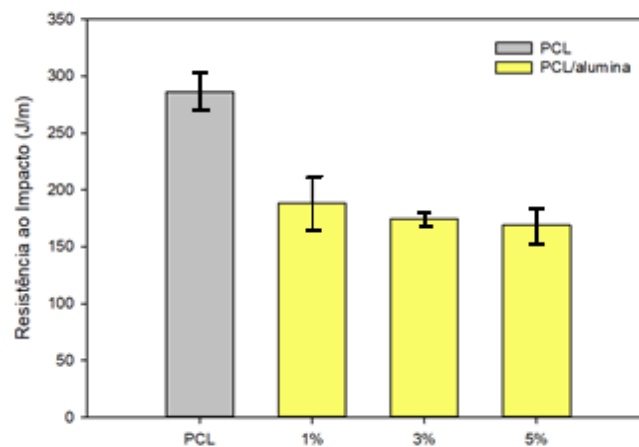
É possível observar que o Módulo elástico tendeu a permanecer constante, independente da adição dos óxidos, o que foi ratificado com o teste t de Student. Os resultados do ensaio de tração sugerem que há uma moderada diminuição das propriedades de tração quando se adiciona a carga, mas o aumento do teor de alumina ou pentóxido de nióbio parece não influenciar nos resultados do ensaio. Estudos realizados por Rosa, Franco e Calil (2001) também obtiveram uma diminuição das

propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento em seus trabalhos com compósitos PCL/amido. Mei e Oliveira (2017) também encontraram uma redução das propriedades mecânicas ao estudar o compósito PCL/borra de café. Para esses casos, bem como para o presente estudo, a diminuição das propriedades mecânicas pode estar associada à interação química na interface carga-matriz que não foi tão eficiente quanto o esperado.

4.8.2 Resistência ao Impacto

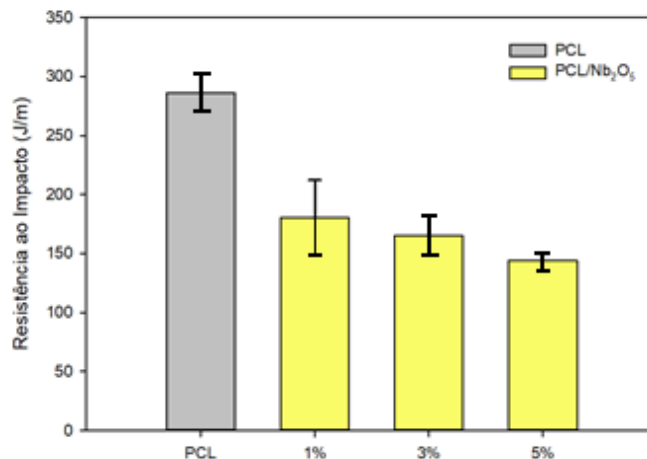
Na Figura 69 e 70 são apresentados os resultados de resistência ao Impacto para a PCL pura e seus compósitos com alumina e pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 69 – Resistência ao impacto da PCL pura e dos compósitos com alumina.



Fonte: Autor.

Figura 70 – Resistência ao impacto da PCL pura e dos compósitos com Nb₂O₅.



Fonte: Autor.

Através da Figura 69 e 70 é possível observar que há uma queda na resistência ao impacto, quando comparados os valores obtidos para os compósitos em relação a PCL pura, visto que a resistência ao impacto está associada à força das interações interfaciais entre a carga e a matriz, que alteram o mecanismo de absorção de impacto, o que para os sistemas apresentados isso não ocorreu. Uma explicação para esse fenômeno pode estar associada a irregularidades de forma, como também a falta de um compatibilizante. Assim, a adição de cargas causa uma menor tenacidade das amostras (TORRES *et al.*, 2017). No entanto, a diferença de percentual de carga não afetou os resultados da resistência ao impacto se comparados apenas o incremento de carga. Esses resultados foram confirmados pelo teste t de Student. Bezerra *et al.* (2014) também observaram uma diminuição da resistência ao impacto em quase 50% com a adição da carga em seus trabalhos com compósitos de PCL.

4.9 ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO

As propriedades do solo foram avaliadas antes de iniciar o ensaio de biodegradação.

4.9.1 Caracterização do solo

Os resultados da análise de fertilidade do solo podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultado da análise de fertilidade.

Características Químicas	Medida
Cálcio (meq/100g de solo)	6,82
Magnésio (meq/100g de solo)	8,46
Sódio (meq/100g de solo)	4,68
Potássio (meq/100g de solo)	5,94
Hidrogênio (meq/100g de solo)	0,00
Alumínio (meq/100g de solo)	0,00
Carbonato de Cálcio Qualitativo	Presença
Carbono Orgânico %	Acima do limite de detecção
Matéria Orgânica %	Acima do limite de detecção
Nitrogênio %	---
Fósforo Assimilável mg/100g	6,45
pH H ₂ O (1:2,5)	8,18
Cond. Elétrica – mmhos/cm (Suspensão Solo-Água)	3,13

Fonte: Autor.

*O equipamento tinha um limite máximo de detecção. O solo analisado possuía muito mais do que o equipamento conseguia medir.

Os ensaios de isolamento de *Streptomyces sp.* do solo, bacilos esporulados do solo e de isolamento de bolores do solo apresentaram, aproximadamente, $2,8 \times 10^6$, $3,3 \times 10^4$ e $4,5 \times 10^3$ UFC/mL, respectivamente. Esses resultados e o da fertilidade do solo mostraram que o solo era adequado para o ensaio de biodegradação.

4.9.2 Ensaio de biodegradação

A Figura 71 apresenta a amostra de algodão depois de enterrada no solo. Os resultados com o teste de tração podem ser vistos na Tabela 16.

Figura 71 – Amostra de algodão depois do processo de enterramento em solo.



Fonte: Autor.

Tabela 16 – Resultado do teste de Tração para o algodão.

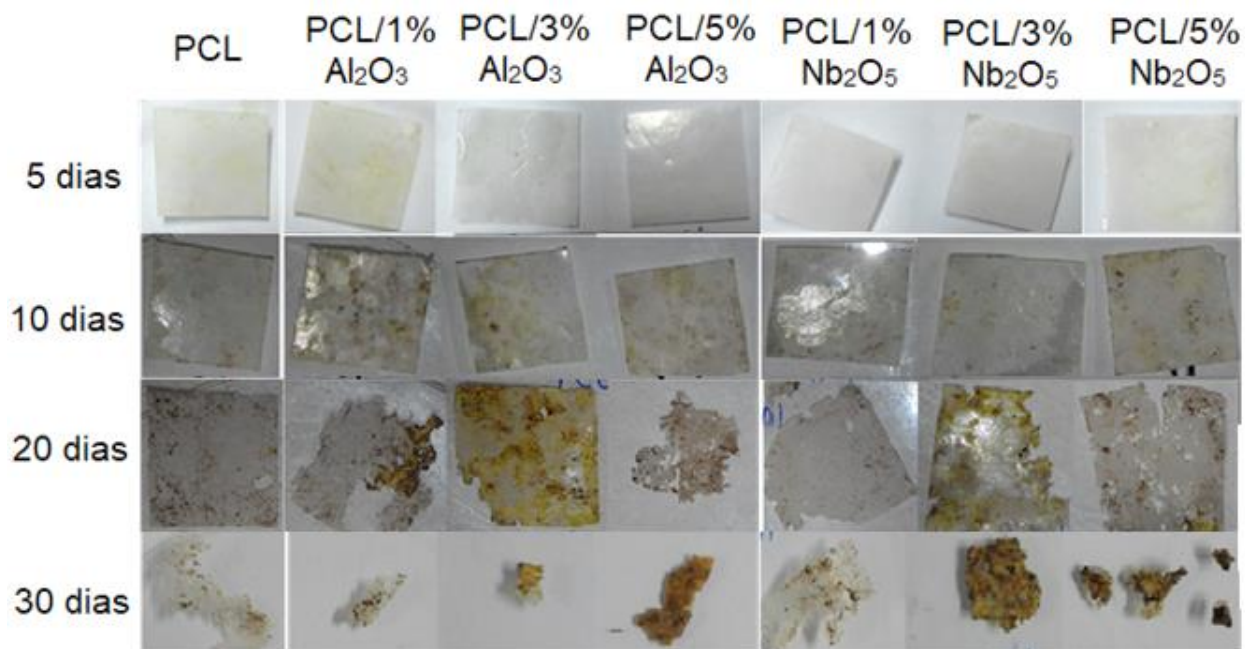
Parâmetro	Força máxima (N)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Módulo Elástico (MPa)
CP enterrado	$51,77 \pm 15,38$	$0,37 \pm 0,11$	$23,04 \pm 3,59$	$2,03 \pm 0,58$
CP sem enterrar	$112,76 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,11$	$36,30 \pm 10,45$	$3,63 \pm 1,48$

Fonte: Autor.

Como é possível observar através da Figura 71 e da Tabela 16, nos corpos de prova que foram enterrados, houve uma degradação das fibras pela ação dos micro-organismos, sendo mais facilmente rompidos no teste de tração.

A Figura 72 mostra o aspecto dos filmes para a PCL pura e seus compósitos PCL/ Al_2O_3 e PCL/ Nb_2O_5 após serem retirados do ensaio de biodegradação nos intervalos de tempo de 5, 10, 20 e 30 dias. Para o período de 45 dias, apenas resquícios das amostras foram identificados no solo, em quantidade muito reduzida impossibilitando sua separação e posterior tratamento.

Figura 72 – Filmes de PCL e compósitos PCL/ Al_2O_3 e PCL/ Nb_2O_5 após serem retirados do ensaio de biodegradação nos intervalos de tempo de 5, 10, 20 e 30 dias.

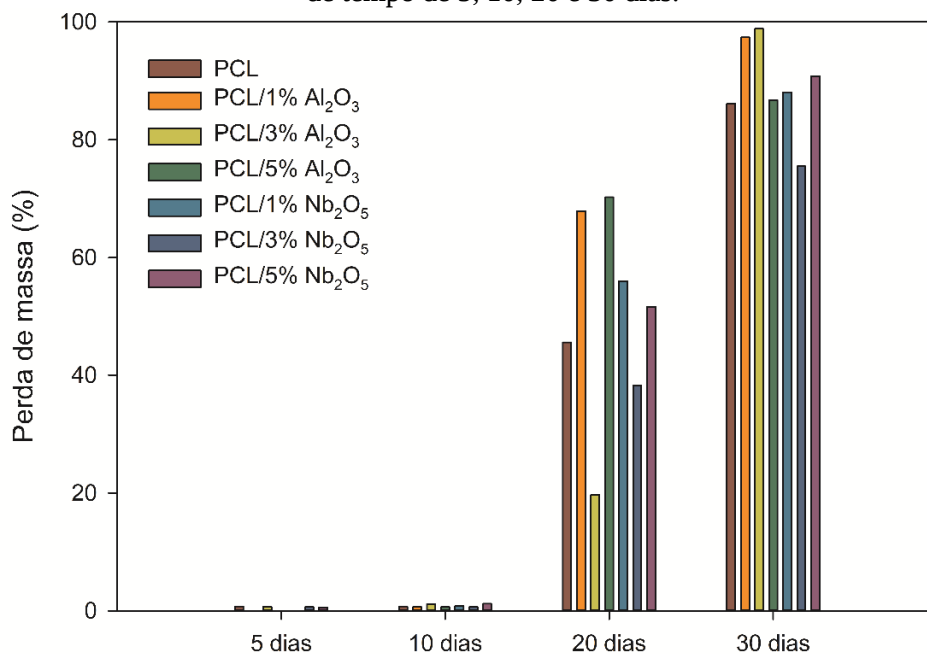


Fonte: Autor.

Como é possível observar na Figura 72, é perceptível a degradação avançando ao longo do tempo com a mudança de coloração dos filmes, indicando a atividade microbiana, e redução do tamanho dos filmes com o aparecimento de rachaduras e discontinuidades. Resultado idêntico foi obtido por Ando *et al.* (2015) ao estudar a biodegradação de um compósito PCL-PLA/ TiO_2 .

Na Figura 73 são apresentados os resultados de perda de massa para a PCL pura e respectivos compósitos.

Figura 73 – Perda de massa para os filmes de PCL e compósitos PCL/ Al_2O_3 e PCL/ Nb_2O_5 nos intervalos de tempo de 5, 10, 20 e 30 dias.



Fonte: Autor.

Como é possível observar na Figura 73, com o passar do tempo, as amostras foram tendo perdas de massas mais significativas. Também é importante ressaltar que a adição da carga, no geral, apresentou um efeito positivo na biodegradação dos compósitos, semelhante a Augustine, Kalarikkal e Thomas (2015) em seus estudos com compósitos com PCL/ ZnO . Os compósitos com alumina sofreram as maiores perdas de massa.

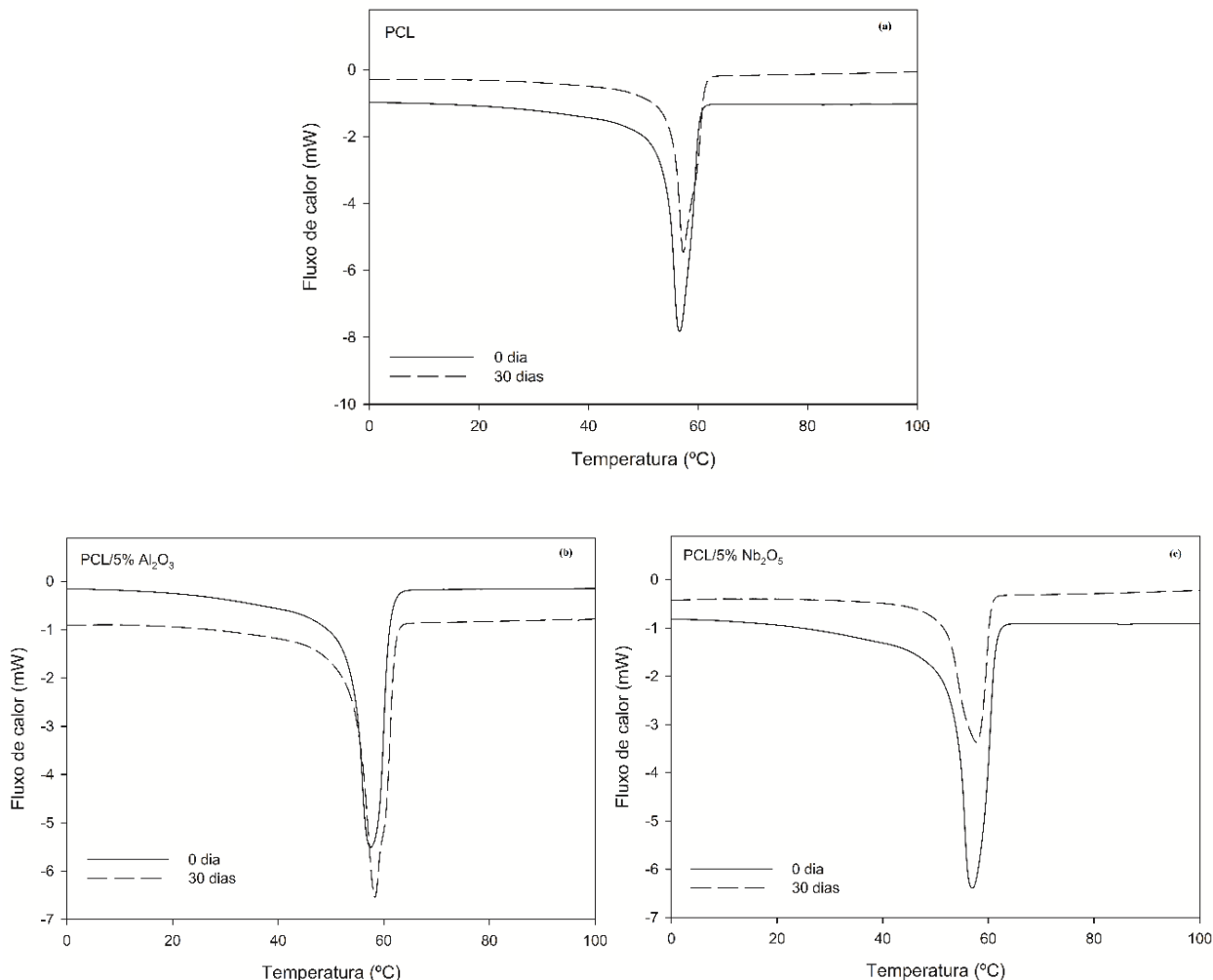
A evolução da biodegradação também foi analisada pela fusão das amostras através do DSC para os tempos de 0 e 30 dias. A Tabela 17 contém os parâmetros do evento e a Figura 74 mostra as curvas de fusão para a PCL e os compósitos PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PCL e compósitos de PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio.

Amostra \ Tempo	PCL		PCL/5% alumina		PCL/5% pentóxido de nióbio	
	Tm (°C)	X _c (%)	Tm (°C)	X _c (%)	Tm (°C)	X _c (%)
0	56,6	38,2	57,6	34,5	57,0	39,3
30	57,3	39,6	58,3	37,3	57,7	22,0

Fonte: Autor.

Figura 74 – Curvas de fusão para a PCL(a) e os compósitos PCL/5% Al_2O_3 (b) e PCL/5% Nb_2O_5 (c) para amostras antes e depois da biodegradação.



Fonte: Autor.

Os filmes de PCL e seus compósitos após 30 dias de biodegradação em solo apresentaram aumento da temperatura de fusão, como pode ser visto na Figura 74 e na Tabela 17, bem como um aumento da cristalinidade (com exceção do PCL/5% pentóxido de nióbio). Estas mudanças indicam reorganização das lamelas e aumento de sua espessura, respectivamente, após a degradação da fase amorfa, na qual a biodegradação é iniciada (LEFE`VRE *et al.*, 2002, Li *et al.*, 2012). Uma outra hipótese, é que como a região amorfa sofreu ataques microbianos, a região cristalina se manteve proporcionalmente maior, fazendo com que os parâmetros (T_m e X_C) aumentassem. Na amostra de PCL/5% pentóxido de nióbio ocorre uma diminuição da cristalinidade. Isso pode ser atribuído à

erosão em toda a extensão do filme, como pode ser melhor observado na Figura 72, na qual a amostra contendo 5% de pentóxido de nióbio é a mais desintegrada quando comparado com a amostra de PCL e PCL/5% alumina.

Resultados semelhantes foram obtidos por Gonçalves e Martins-Franchetti (2010) e Campos, Marconato e Franchetti (2010) ao testarem blendas de PCL/PHBV e PP/PCL, respectivamente.

4.10 MODELOS MACROCINÉTICOS

Foram selecionados os resultados de cristalização das amostras de PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, as quais possuíam a maior concentração de óxidos, como também a amostra de PCL pura, a título de comparação, para a construção dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo.

4.10.1 Modelo de Pseudo-Avrami

Através regressão linear de $\ln[-\ln(1-x)]$ e $\ln(\tau)$ (Equação 15) dos dados experimentais, foi possível obter os parâmetros do modelo K' e n' , onde $K' = K'(\phi)$ é o parâmetro do modelo e n' é um expoente (adimensional) que, em princípio, é independente de ϕ , mas que será modelado como possível função da taxa de resfriamento.

Um procedimento foi realizado para a escolha da faixa de adequação dos modelos como forma de melhorar o ajuste dos modelos aos dados de maior interesse (a faixa onde acontece a maior parte da cristalização). Portanto, a linearização abrange os pontos de 2 a 90% de cristalinidade relativa para as taxas de resfriamento de 2, 4 e 8 °C/min. Para as taxas de 16 e 32 °C/min, a linearização abrange os dados de cristalinidade de 2 a 80%.

A Tabela 18 apresenta os valores de $\ln K'$ e n' para cada taxa de resfriamento. O parâmetro K' aumenta à medida que a taxa de resfriamento aumenta. Dessa forma, fica evidente que esse parâmetro é função de ϕ . Já o parâmetro n' sofre uma pequena variação negativa com o aumento da taxa de resfriamento, indicando uma dependência desses parâmetros. Resultado semelhante foi encontrado por Wu e Chen (2006) e Hua, Kai e Inoue (2007) quando estudaram a cristalização não

isotérmica do compósito PCL/ nano tubos de carbono e compósitos de PCL/óxido de grafite, respectivamente, aplicando o modelo de Avrami modificado.

Tabela 18 – Parâmetros do modelo de Pseudo-Avrami para as amostras.

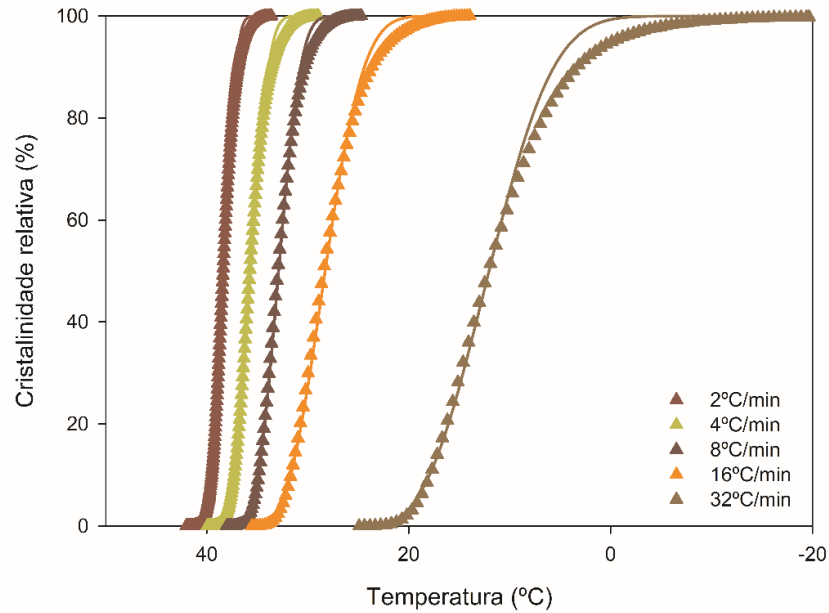
Composição	Taxa	$\ln k'$	k'	n'	r^2
PCL	2	$-3,45 \pm 0,01$	0,03	$4,66 \pm 0,02$	0,9982
	4	$-0,81 \pm 0,01$	0,44	$3,82 \pm 0,03$	0,9966
	8	$1,11 \pm 0,03$	3,03	$3,78 \pm 0,04$	0,9948
	16	$1,89 \pm 0,04$	6,62	$3,03 \pm 0,04$	0,9946
	32	$2,37 \pm 0,07$	10,69	$3,14 \pm 0,06$	0,9915
PCL/5% alumina	2	$-3,65 \pm 0,01$	0,03	$4,47 \pm 0,01$	0,9990
	4	$-0,71 \pm 0,01$	0,49	$4,12 \pm 0,02$	0,9978
	8	$1,15 \pm 0,02$	3,17	$3,80 \pm 0,03$	0,9968
	16	$2,54 \pm 0,08$	12,70	$3,63 \pm 0,07$	0,9901
	32	$2,53 \pm 0,08$	12,62	$3,64 \pm 0,08$	0,9894
PCL/5% pentóxido de nióbio	2	$-2,72 \pm 0,01$	0,07	$4,13 \pm 0,01$	0,9997
	4	$-0,39 \pm 0,01$	0,68	$4,13 \pm 0,02$	0,9991
	8	$1,17 \pm 0,03$	3,22	$4,09 \pm 0,05$	0,9948
	16	$2,80 \pm 0,06$	16,44	$3,29 \pm 0,05$	0,9954
	32	$2,80 \pm 0,08$	16,44	$3,57 \pm 0,07$	0,9915

Fonte: Autor.

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 18, foi realizado o cálculo da cristalinidade relativa estimada, ponto a ponto, para cada taxa de resfriamento a partir dos valores experimentais para o tempo. Os valores da cristalinidade relativa estimada foram comparados com a cristalinidade relativa experimental em função da temperatura. As Figuras 75 e 76 apresentam, respectivamente, a adequação dos modelos (linha) aos dados experimentais (triângulos) e a discrepância ($X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}/X_{\text{exp}}$) entre eles para a PCL pura. As Figuras G1 a G4 do Apêndice G apresentam esses

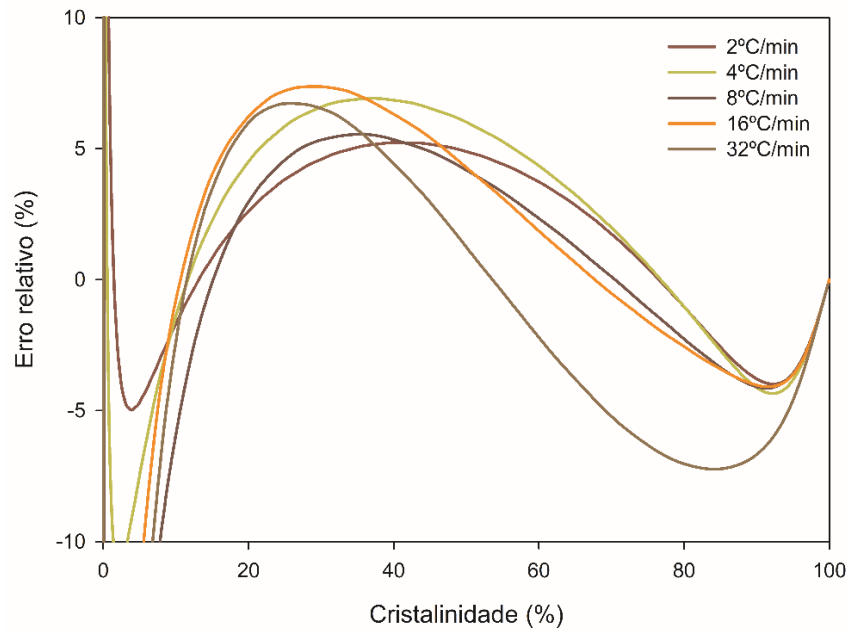
mesmos resultados para os compósitos PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 75 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Pseudo-Avrami (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para a PCL.



Fonte: Autor.

Figura 76 - Erro relativo versus cristalinidade experimental para a PCL.



Fonte: Autor.

Como é possível observar nas Figuras 75 e 76, como também nas Figuras G1 a G4 do Apêndice G, o modelo de Pseudo-Avrami para o evento de cristalização não isotérmica, a partir do fundido, consegue ser representativo para as cinco taxas de resfriamento estudadas, apresentando um erro relativo de aproximadamente 10% para a faixa de 10 a 90 % de cristalinidade (faixa onde está concentrada 80% do processo de cristalização).

É importante ressaltar que este modelo não propõe um mecanismo para o crescimento dos cristais, como o modelo de Avrami. Eles possuem princípios distintos. O modelo de Avrami tem como fundamento a fixação da temperatura, enquanto que no modelo de Pseudo-Avrami, o fluxo de energia é fixado (CANEDO, 2015).

Outro aspecto importante é que o presente trabalho possui como foco estudar a cinética de cristalização. Este estudo não está direcionado para o uso e aplicações, mas contribui para uma visão mais aprofundada sobre o comportamento de cristalização dos materiais propostos. O estudo da cinética de cristalização fornece informações importantes, tais como se o modelo superestima ou subestima os valores da cristalinidade e qual erro envolvido. Cabe para cada processo avaliar se um erro de, por exemplo, 10% é aceitável ou não.

4.10.2 Modelo de Ozawa

O modelo de Ozawa correlaciona a cristalinidade relativa (x) com a taxa de resfriamento (ϕ) a temperatura (T) constante, como já visto anteriormente na equação 16. Entretanto, o software INTEGRAL utilizado para tratar os dados obtidos no DSC disponibiliza a cristalinidade relativa (x) como função da temperatura (T) a taxa de resfriamento (ϕ) constante. Dessa forma, faz-se necessário realizar uma transformação de variável para correlacionar os dados e obter o modelo.

Para a transformação de variável, foi utilizado o programa INTERPOL, que interpola os dados para intervalos de temperatura $\Delta T = 3^\circ\text{C}$, obtendo valores de y (lado esquerdo da Equação 18) para uma determinada temperatura e taxa de resfriamento, como pode exemplificado na Tabela 19.

Tabela 19 - Matriz de Ozawa.

	ϕ
T	Y

Obtida a matriz de valores de y a partir do programa INTERPOL, foi confeccionada a matriz transposta, Tabela 20, com o objetivo de transformar a variável independente da cristalinidade relativa da temperatura (T) para a taxa de resfriamento (ϕ).

Tabela 20 - Matriz transposta de Ozawa.

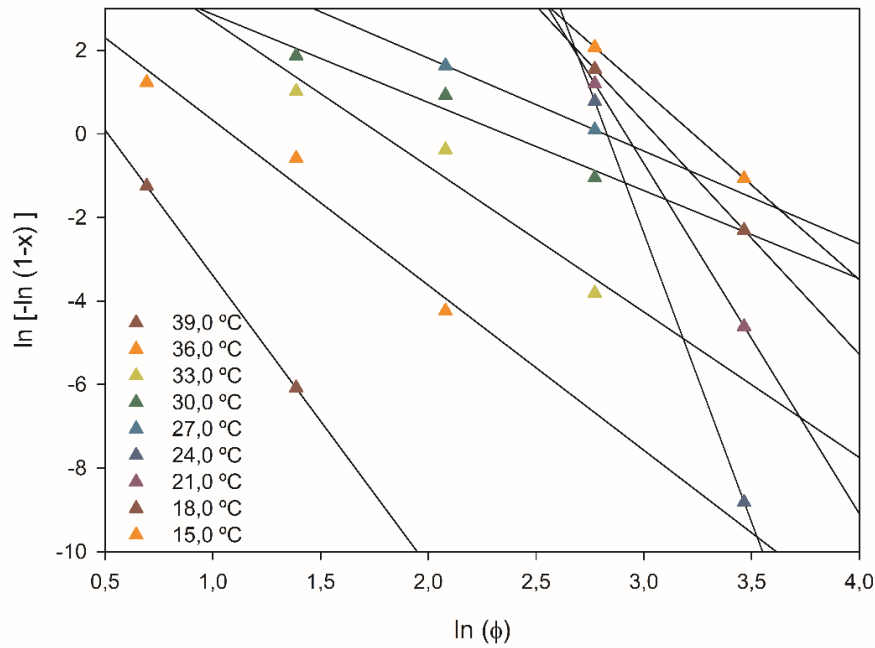
	T
ϕ	Y

No Apêndice H são apresentadas as Tabelas H1 a H6 com as matrizes de Ozawa e respectivas transpostas para a PCL e seus compósitos com 5% de alumina e 5% de pentóxido de nióbio.

Através da Equação 16, foi possível calcular os valores estimados da cristalinidade relativa em função dos parâmetros de Ozawa ($k=k(T)$ e m) e da taxa de resfriamento (ϕ) utilizada. Como foi realizada uma mudança da variável independente, tais parâmetros foram modelados como possível função da temperatura.

Para a obtenção dos parâmetros de Ozawa foram realizadas regressões lineares da Equação 18. Essas regressões são exemplificadas pelos plots de Ozawa ($\ln(\phi)$ versus y) e podem ser vistas na Figura 77 para a PCL e nas Figuras H1 e H2 do Apêndice H para os compósitos com alumina e pentóxido de nióbio.

Figura 77 - Plots de Ozawa y versus $\ln \phi$ para cada temperatura para a PCL.



A partir da Figura 77 e das Figuras H1 e H2 do Apêndice H, foram aplicadas regressões linear para cada plot, de forma a obter os valores do logaritmo do parâmetro de Ozawa ($\ln k$), e do expoente de Ozawa (m) para cada temperatura. Para a PCL é possível observar, a partir da Figura 77, que existe apenas uma zona de cristalização e que os plots de Ozawa entre 39 °C e 15 °C apresentam um comportamento aproximadamente linear. A partir da seleção dos pontos, os parâmetros de Ozawa foram determinados com as incertezas correspondentes na Tabela 21 para a PCL e na Tabela H7 do Apêndice H para PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio.

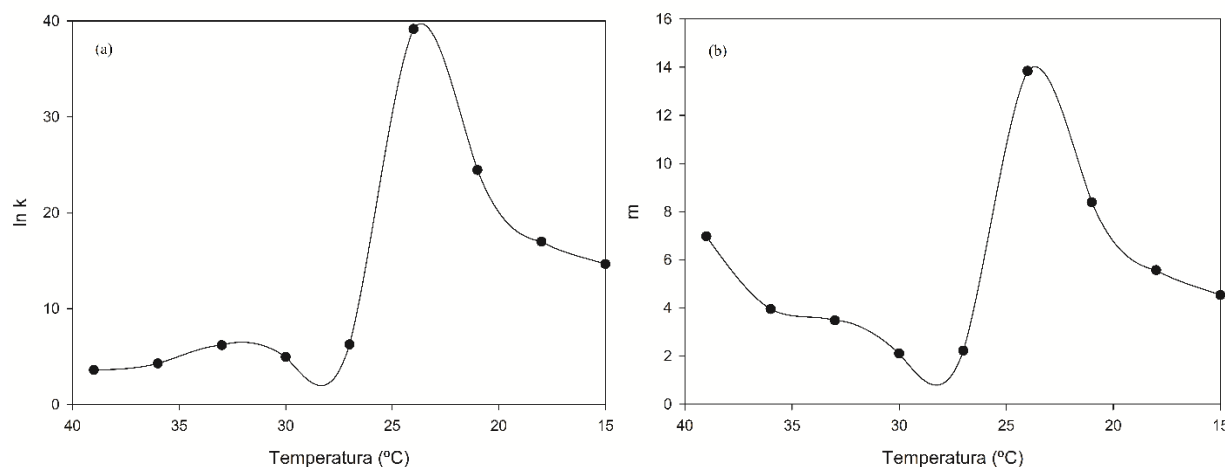
Tabela 21 - Parâmetros de Ozawa para cada plot para PCL.

Composição	T (°C)	ln k	k (min.°C ⁻¹) ^m	m	r ²
PCL	39,0	3,58 ± 0,00	35,87	6,97 ± 0,00	1
	36,0	4,28 ± 1,15	72,24	3,95 ± 0,77	0,9638
	33,0	6,18 ± 1,82	428,99	3,48 ± 0,84	0,9444
	30,0	4,96 ± 0,92	142,59	2,11 ± 0,43	0,9604
	27,0	6,25 ± 0,00	518,01	2,22 ± 0,00	1
	24,0	39,16 ± 0,00	1,02 x 10 ¹⁷	13,84 ± 0,00	1
	21,0	24,46 ± 0,00	4,20 x 10 ¹⁰	8,39 ± 0,00	1
	18,0	16,98 ± 0,00	2,37 x 10 ⁷	5,57 ± 0,00	1
	15,0	14,64 ± 0,00	1,68 x 10 ⁷	4,53 ± 0,00	1

Fonte: Autor.

A partir dos dados da Tabela 21, plotaram-se os gráficos de ln(k) *versus* T e m *versus* T (Figura 78 para a PCL, Figuras H3 e H4 do Apêndice H para PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, respectivamente).

Figura 78 – (a) Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura (b) dependência do expoente de Ozawa com a temperatura para a PCL.



Fonte: Autor.

A partir da Figura 78, foi possível observar que tanto o parâmetro de Ozawa quanto o expoente de Ozawa são dependentes da temperatura. Com isso, os dados de $\ln k$ e m como função da temperatura podem ser correlacionados empiricamente por polinômios de quarto grau, como nas Equações 23 e 24 (a exceção ficou por conta do compósito PCL/5% pentóxido de nióbio que foi correlacionado empiricamente com polinômios de terceiro grau):

$$\ln k = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (23)$$

$$m = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4 \quad (24)$$

Os coeficientes das Equações 23 e 24 foram obtidos através da regressão biquadrada (ou cúbica) dos dados das Figuras 78, H3 e H4 do Apêndice H e são apresentados nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Coeficientes da Equação 23 para os parâmetros de Ozawa.

$\ln k$	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
PCL	-280,82	38,01	-1,55	0,02	$-6,74 \times 10^5$
PCL5% alumina	-1075,10	173,51	-9,74	0,23	$-2,01 \times 10^3$
PCL/5% pentóxido de nióbio	120,75	-11,30	0,37	$-4,03 \times 10^3$	-

Fonte: Autor.

Tabela 23 - Coeficientes da Equações 24 para os parâmetros de Ozawa.

M	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
PCL	-84,49	10,38	-0,33	$1,19 \times 10^{-3}$	$5,10 \times 10^{-5}$
PCL/5% alumina	-399,64	64,36	-3,61	0,09	$-7,40 \times 10^{-4}$
PCL/5% pentóxido de nióbio	-33,90	-3,80	-0,14	$1,73 \times 10^{-3}$	-

Fonte: Autor.

A partir dos dados experimentais e utilizando os coeficientes descritos na Tabela 22 e 23, foi possível calcular a cristalinidade relativa ponto a ponto para cada temperatura medida pelo DSC com a devida taxa de resfriamento a partir da Equação 16.

As Figuras 79 e 80 mostram, respectivamente, a adequação dos modelos de Ozawa (linha) aos dados experimentais (triângulos) e a discrepância entre eles para a PCL pura. As Figuras H5 a H8 do Apêndice H apresentam esses mesmos resultados para os compósitos PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 79 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Ozawa (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para a PCL.

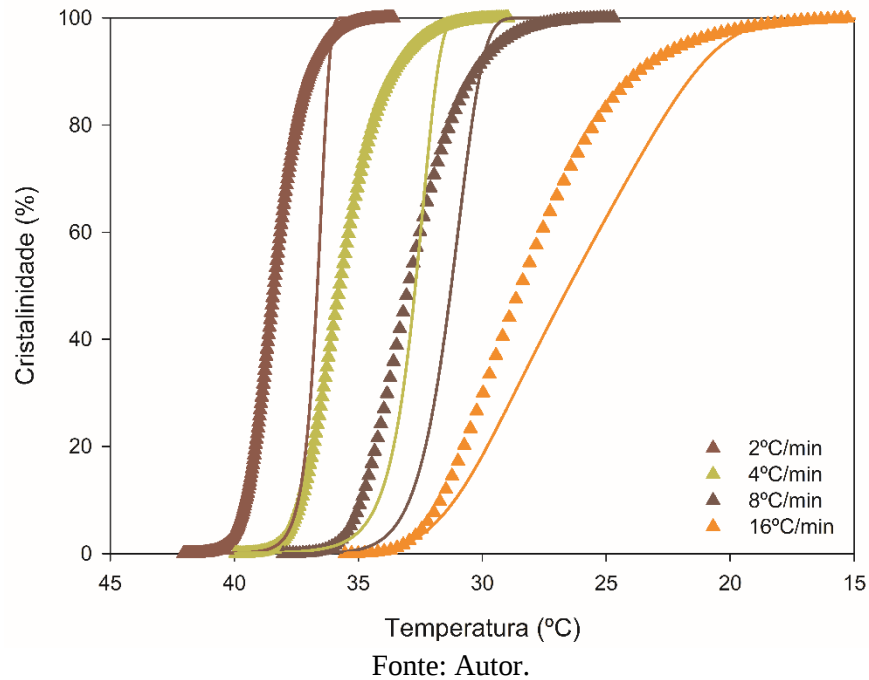
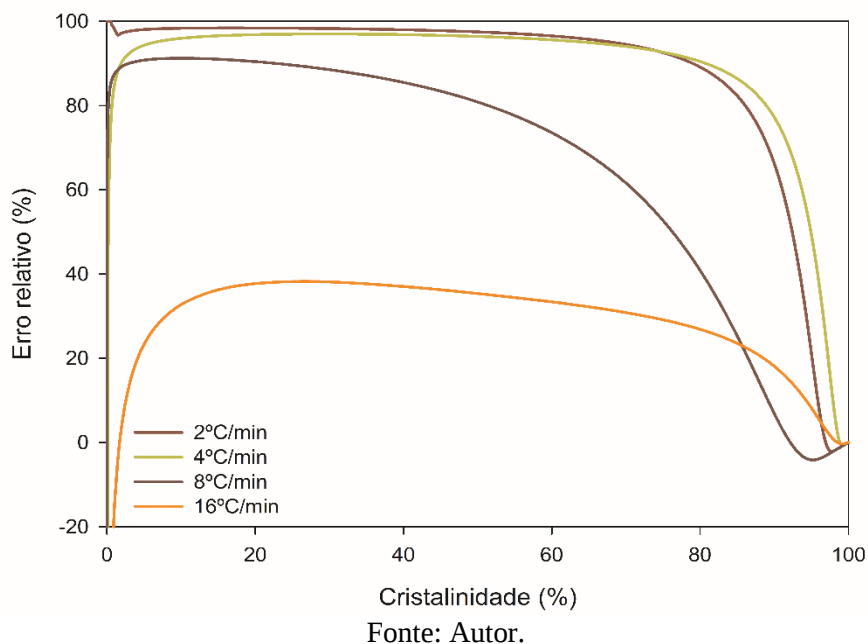


Figura 80 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para a PCL.



Através das Figuras 79, 80 e das H5 a H8 do Apêndice H, foi possível notar que o modelo de Ozawa não descreveu adequadamente os resultados experimentais, apresentando erros relativos da ordem de 100%. Esse resultado, de certa forma, já era previsto, uma vez que foram utilizados apenas 5 taxas de resfriamento e, conseqüentemente, 5 pontos para correlacionar os dados. Os modelos de Pseudo-Avrami e Mo possuem entre 50 e 200 pontos, enquanto o Modelo de Ozawa apresenta o número de pontos igual as diferentes taxas de resfriamento (ϕ) utilizadas nos experimentos, razão provável da ocorrência da grande discrepância entre o valor do modelo e o experimental. Vale mencionar que os resultados para a taxa de resfriamento de 32°C/min não foram apresentados, pois o erro relativo foi superior a 100%.

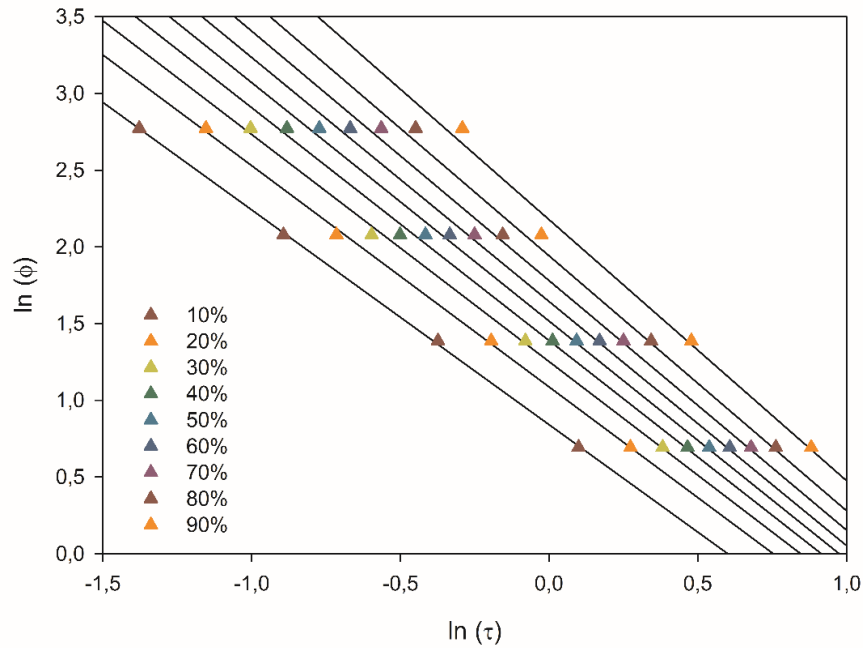
4.10.3 Modelo de Mo

Este modelo utiliza na correlação dos dados da Equação 19 a taxa de resfriamento (ϕ) com o tempo (τ) medido a partir do início do evento, mantendo a cristalinidade relativa (x) constante, na qual $F(x)$ é o parâmetro do modelo descrito como função da cristalinidade relativa e α é o expoente que pode ou não ser dependente da cristalinidade relativa. Tanto $F(x)$ quanto α são obtidos através da Equação 21 pela regressão linear dos dados.

Os dados experimentais utilizados nas correlações são obtidos a taxa de resfriamento constante. No entanto, para correlacionar esses dados experimentais de acordo com o modelo de Mo é necessário primeiro transformá-los a partir da Equação 20. Essa transformação é realizada pelo programa INTERPOL. Os resultados das interpolações dos dados podem ser vistos na Tabela I1 a I3 no Apêndice I.

A partir dos dados das Tabelas I1 a I3, foram traçados os gráficos de $\ln \phi$ versus $\ln (\tau)$, conhecido como ‘plot de Mo’, para diferentes valores da cristalinidade relativa (x), como podem ser vistos na Figura 81 para a PCL e nas Figuras I1 e I2 do Apêndice I para PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 81 - Plot de Mo para valores seletos da cristalinidade relativa (x) para a PCL.



Os plots de Mo são utilizados para definir qual grau da regressão deverá ser empregado para obtenção dos parâmetros do modelo de Mo, $F(x)$ e α . A partir da Figura 81 e das Figuras I1 e I2 do Apêndice I, ficou evidente que o comportamento é aproximadamente uma função de primeiro grau e, portanto, foi realizada uma regressão linear para obtê-los. A Tabela 24 apresenta os valores de $\ln F$, F e α para cada cristalinidade relativa e suas incertezas, bem como o coeficiente de correlação r^2 para a PCL. Da mesma forma, a Tabela I4 (Apêndice I) apresenta os valores de $\ln F$, F , α e r^2 para PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio.

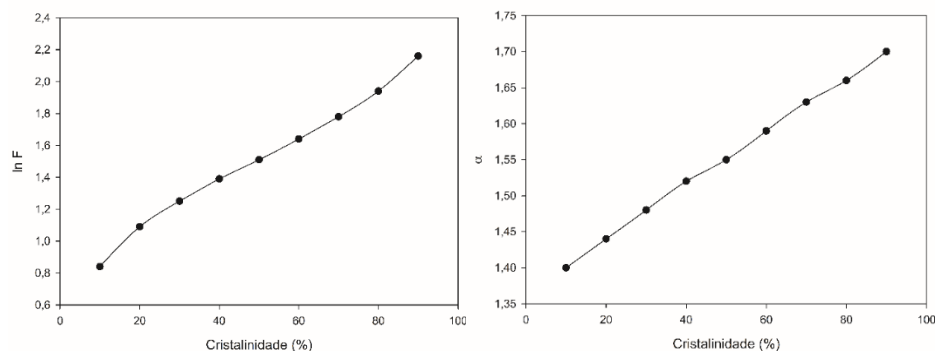
Tabela 24 - Parâmetros de Mo e suas incertezas versus cristalinidade relativa.

Amostras	X	lnF	F	α	r^2
PCL	10	$0,84 \pm 0,01$	2,32	$1,40 \pm 0,02$	0,9997
	20	$1,09 \pm 0,02$	2,97	$1,44 \pm 0,03$	0,9990
	30	$1,25 \pm 0,03$	3,49	$1,48 \pm 0,05$	0,9981
	40	$1,39 \pm 0,03$	4,01	$1,52 \pm 0,06$	0,9969
	50	$1,51 \pm 0,04$	4,53	$1,55 \pm 0,07$	0,9957
	60	$1,64 \pm 0,04$	5,16	$1,59 \pm 0,08$	0,9942
	70	$1,78 \pm 0,05$	5,93	$1,63 \pm 0,10$	0,9926
	80	$1,94 \pm 0,06$	6,96	$1,66 \pm 0,11$	0,9906
	90	$2,17 \pm 0,07$	8,76	$1,70 \pm 0,13$	0,9873

Fonte: Autor.

É possível perceber, pela Tabela 22 e Tabela I4 do Apêndice I, que $\ln(F)$ e α variam conforme o aumento da cristalinidade relativa. Mesma conclusão encontrada por Chen *et al.*, (2017) estudando a cristalização não isotérmica de compósitos com PHB. Para melhor visualizar essa dependência, foi plotado o gráfico de $\ln(F)$ versus x e α versus x, como podem ser vistos nas Figura 82 para a PCL, bem como nas Figuras I3 e I4 do Apêndice I para PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 82 – Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para a PCL.



Fonte: Autor.

Através das Figuras 82 e I3 e I4 do Apêndice I, é possível notar que tanto $\ln(F)$ e α podem ser aproximadas por funções do primeiro grau, podendo ser estimadas pelas Equações 25 e 26:

$$\ln(F) = a_0 + a_1x \quad (25)$$

$$\alpha = b_0 + b_1x \quad (26)$$

nas quais os coeficientes lineares e angulares foram estimados pelas regressões das Figuras 82 e I3 e I4 (Apêndice I) e podem ser vistos nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 25 – Coeficientes da Equação 25.

$\ln F$	a_0	a_1
PCL	0,75	0,02
PCL/5% alumina	0,94	0,01
PCL/5% pentóxido de nióbio	0,81	0,01

Fonte: Autor.

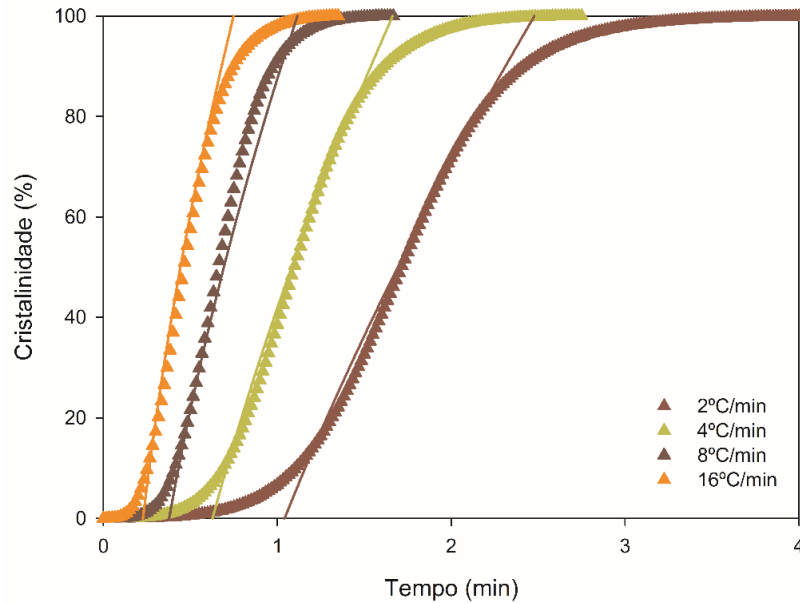
Tabela 26 – Coeficientes da Equação 26.

A	b_0	b_1
PCL	1,37	$3,72 \times 10^{-3}$
PCL/5% alumina	1,22	$2,68 \times 10^{-3}$
PCL/5% pentóxido de nióbio	1,23	$3,16 \times 10^{-3}$

Fonte: Autor.

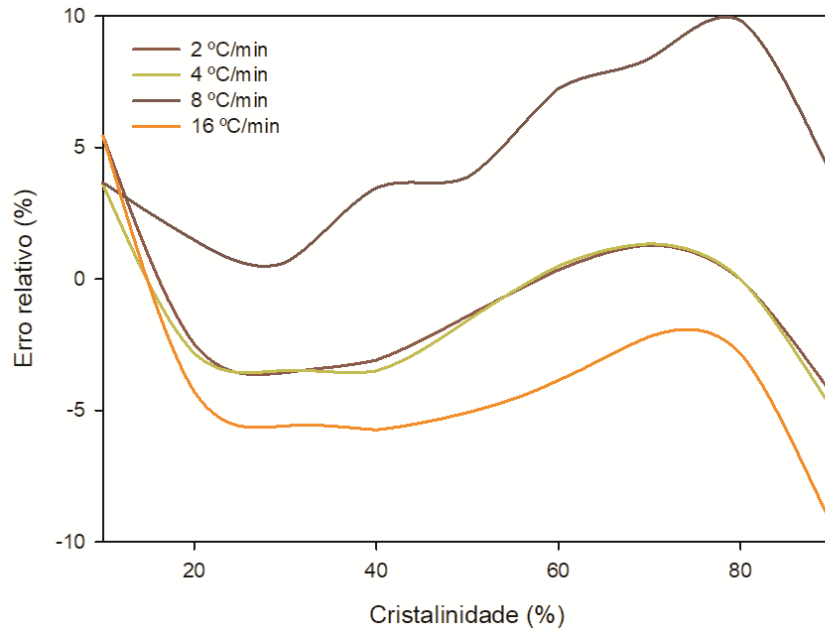
Utilizando os coeficientes obtidos nas Tabelas 25 e 26 com um reajuste da Equação 19 foram efetuados os cálculos para o tempo em função da cristalinidade em diferentes taxas de resfriamento. As Figuras 83 e 84 apresentam a adequação dos modelos de Mo (linha) aos dados experimentais (triângulos) e a discrepância entre eles para a PCL pura, respectivamente. As Figuras I5 a I8 do Apêndice I apresentam esses mesmos resultados para os compósitos PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio, respectivamente.

Figura 83 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Mo (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para a PCL.



Fonte: Autor.

Figura 84 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para a PCL.



Fonte: Autor.

Através das Figuras 83 e 84, como também para as Figuras I5 a I8 do Apêndice I, para uma faixa de cristalinidade entre 10 e 90%, o Modelo de Mo correlaciona os dados experimentais de forma adequada com um erro relativo de até 10%. Este nível de incerteza pode ser aceitável em algumas aplicações. Para $x < 10\%$ e $x > 90\%$ o modelo de Mo é simplesmente inaplicável.

Segundo Canedo (2016), a análise térmica dificilmente resolve problemas. Em engenharia de materiais, os resultados experimentais da cinética de cristalização de termoplásticos semicristalinos e sua modelagem macroscópica é uma contribuição, na cadeia que vai da síntese do polímero à fabricação de produtos. Diferentes aplicações em diferentes estágios dessa cadeia requerem resultados confiáveis com um grau de aproximação à realidade admissível para cada caso. O objetivo deste estudo é fornecer os resultados junto com uma estimativa de sua incerteza.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, compósitos de poli(caprolactona) com as cargas de alumina ou pentóxido de nióbio foram preparados em misturador interno, sendo estudado o comportamento reológico durante o processamento. Esses compósitos, assim como a PCL pura, foram analisados por MO, TGA, FTIR, DSC e ensaios mecânicos. Também foi analisada a biodegradabilidade dos materiais em solo, como foram propostas correlações de modelos macrocinéticos aos dados experimentais de cristalização não isotérmica.

Os óxidos utilizados neste trabalho (alumina e pentóxido de nióbio) foram caracterizados por FR-X, espalhamento dinâmico de luz, DR-X e MEV, que comprovaram a natureza dos materiais recebidos.

Os resultados reológicos indicaram que a carga foi misturada adequadamente na matriz. Embora a temperatura não tenha se estabilizado, as variações entre os valores iniciais e finais do período foram menores que 2°C, tornando-se uma diferença insignificante. Já no torque, houve uma pequena inclinação no período final do processamento, mas que quando analisada mais profundamente a respeito de degradação da matriz polimérica, a queda do torque foi diminuta, indicando que a degradação da matriz polimérica foi baixa.

A microscopia óptica mostrou que houve uma boa distribuição das partículas dos óxidos na matriz polimérica, no entanto, para a alumina, ocorreu um aumento dos aglomerados. Para os termogramas dos compósitos, as adições dos óxidos proporcionaram um discreto aumento da estabilidade da matriz polimérica, retardando o processo de degradação térmica.

Nos espectros de FTIR, aparentemente, a presença da alumina ou do pentóxido de nióbio não proporcionou nenhuma mudança qualitativa das bandas para os comprimentos de ondas característicos dos óxidos ou do polímero. Ao utilizar a ferramenta estatística das PCA, as amostras puderam ser separadas, com as 3 principais componentes (PC1, PC2 e PC3) representando 94% da variação total para os compósitos envolvendo alumina e 93% da variação total para os compósitos com pentóxido de nióbio.

O evento da fusão nos compósitos não sofreu alterações significativas com a adição de carga quando comparadas com as propriedades da matriz polimérica, com o fenômeno permanecendo em uma mesma faixa de temperatura independente da variação da taxa de aquecimento ou teor de carga.

As propriedades térmicas de cristalização foram sensíveis às variações da taxa de aquecimento/resfriamento, seja o polímero puro ou em compósitos. O aumento da taxa de resfriamento deslocou o pico de cristalização para temperaturas menores. No entanto, a variação da concentração de carga nos compósitos parece não provocar grandes alterações.

A adição de partículas de alumina e pentóxido de nióbio na matriz polimérica provocaram uma moderada diminuição da resistência à tração e resistência impacto em comparação ao polímero puro, mas quando comparados apenas o aumento do teor de carga, não foram observadas mudanças significativas.

Nos ensaios de biodegradação, todos os materiais (tantos os compósitos envolvendo alumina ou pentóxido de nióbio, quanto a PCL pura) sofreram ataques microbianos, sendo impossível realizar a separação dos resquícios dos filmes do solo com 45 dias.

A cinética de cristalização não isotérmica da PCL pura e dos compósitos PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio foi modelada de acordo com os modelos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo. Para os modelos de Pseudo-Avrami e Mo, ocorreu um bom ajuste aos dados experimentais, com discrepâncias máximas em torno de 10% para a cristalinidade relativa. Já para o modelo de Ozawa, não foi possível representar o evento da cristalização não isotérmica para os materiais testados. Portanto, pode-se recomendar o uso dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami e Mo para caracterizar os materiais estudados nos processos que envolvam a cristalização, contanto que os critérios aceitos pelo processo estejam dentro dos limites do modelo escolhido.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos posteriores, pode-se:

- Modificar a superfície da carga como também aumentar o teor para verificar se ocorrem mudanças mais significativas em algumas propriedades testadas;
- Uso de compatibilizante;
- Estudo da permeabilidade para buscar aplicações como embalagem alimentícias;
- Uso de um software, como por exemplo o MATLAB, para o cálculo dos parâmetros dos modelos macrocinéticos e verificar se ocorre um melhor ajuste.

REFERÊNCIAS

ADROIT MARKET RESEARCH. **Biodegradable polymers market to reach 800 kilo tons by 2025.** 2018. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/04/19/1806988/0/en/Biodegradable-Polymers-Market-to-reach-800-kilo-tons-by-2025-Adroit-Market-Research.html> Acesso em: 28 set.19.

AGULYANSKY, A. **Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds.** New York: Elsevier, 2004.

AHMED, J.; LUCIANO, G.; SCHIZZI, I.; ARFAT, Y.-A.; MAGGIORE, S.; THAI, T.L.A. Non-isothermal crystallization behavior, rheological properties and morphology of poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide nanosheets composite films. **Thermochim. Acta**, v. 659, p. 96-104, 2018.

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology.** 1 ed. Alemanha: WILEY-VCH, 2003.

Alcoa Alumínio S.A. **Alumina calcinada A1.** 2002. Disponível em: <http://www.sudametal.com/info/Alumina%20calcinada%20A-1.pdf> . Acesso em: 21 nov. 2017.

ALMEIDA, T. G.; NETO, J. E. S.; COSTA, A. R. M.; DA SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

ALVES, T. S.; NETO, J. E. S.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 256-04. **Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics**, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 638-02a. **Standard test method for tensile properties of plastics**, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 883-00. **Standard terminology relating to plastics**, New York, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G 160-02. **Standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial**, 2012.

AN, Y.; DONG, L.; MO, Z.; LIU, T.; FENG, Z. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(beta-hydroxybutyrate). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 36, 1305-1312, 1998.

ANDO, H.; KAWASAKI, N.; YAMANO, N.; UEGAKI, K.; NAKAYAMA, A. Biodegradation of a poly(ϵ -caprolactone-co-l-lactide)–visible-light-sensitive TiO₂ composite with an on/off biodegradation function. **Polymer Degradation and Stability**, v. 114, p. 65–71, 2015.

AOYOGI, Y.; YAMASHITA, K.; DOI, Y.; Thermal degradation of poly[(R)-3-hidroxybutirate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide]. **Polymer Degradation and Stability**, v.76, p.53-59, 2002.

AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

ARAÚJO, T. L. **Estudo do efeito da radiação gama em compósitos de poli(cloreto de vinila) e pentóxido de nióbio**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) – Departamento Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

AUGUSTINE, R.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S. Effect of zinc oxide nanoparticles on their vitreodegradation of electrospun polycaprolactone membranes in simulated body fluid. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 65, p. 28–37, 2015.

AVÉROUS, L. Polylactoc Acid: synthesis, properties and applications. *In: Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Oxford: Elsevier, 2008.

AVÉROUS, L; POLLET, E. **Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology**. London: Springer-Verlag, 2012.

BAJSIĆ, E.G.; BULATOVIĆ, V.O.; SLOUF, M.; ŠITUM, A. Characterization of Biodegradable Polycaprolactone Containing Titanium Dioxide Micro and Nanoparticles. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, v. 8, p. 611-615, 2014.

BAKHSHESHI-RAD, H. R.; HAMZAH, E; ISMAIL, A. F.; DAROONPARVAR, M.; YAJID. M. A. M.; MEDRAJ, M. Preparation and characterization of NiCrAlY/nano-YSZ/PCL composite coatings obtained by combination of atmospheric plasma spraying and dip coating on MgCa alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 440-452, 2016.

BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. Shropshire, England: Smithers Rapra, 2. ed. 2014.

BEHEREI, H.H.; SHALTOUT, A.A.; MOBROUK, M.; ABDELWAHED, N.A.M.; DAS, D.B. Influence of niobium pentoxide particulates on the properties of brushite/gelatin/alginate membranes. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 107, p. 1361–1371, 2018.

BENZAID, R.; CHEVALIER, J.; SAÂDAOUI, M.; FANTOZZI, G.; NAWA, M.; DIAZ, L. A.; TORRECILLAS, R. Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia–alumina nanocomposite for medical applications. **Biomaterials**, v. 29, p. 3636-3641, 2008.

BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; ROSA, M. F. **Estudos das propriedades mecânicas de compósitos de poli(ϵ -caprolactona)/ linter de algodão**. 21º CBECIMAT - Cuiabá, 2014.

BIKIARIS DN. Nanocomposites of aliphatic polyesters: an overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1908-28, 2013.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1984.

BITENCOURT, J. F. S. **Confecção e caracterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3. ed. Hoboken: J. Wiley, 2012.

BULATOVIC, V. O.; BAJŠIC, E. G.; FILIPAN, V.; SUTLOVIĆ, I.; GALOVIĆ, J. **Thermal degradation of pcl and pcl/ micro and nano composites**. MATRIB: International conference on materials, tribology, recycling. Vela Luka, 2014.

CALANDRELLI, L., IMMIRZI, B., MALINCONICO, M. Natural and Synthetic Hydroxyapatite Filled PCL: Mechanical Properties and Biocompatibility Analysis. **Journal of Bioactive and compatible polymers**, v. 19, 2004.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S M. M. Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume. **Polímeros**, v. 20, p. 295-300, 2010.

CAMPOS, H. G. **Propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina e zircônia com adição de céria**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Departamento de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CANEDO E. L.; ALMEIDA Y. M. B.; **Cristalização de Polímeros – Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**. ANP PRH-28/DEQ/UFPE, Recife, 2016.

CANEDO, E. L., **Polymer Processing in the Internal Laboratory Mixer**. PPGCEMat/UFCG - Campina Grande (PB), 2. ed. 2017.

CANEDO, E. L.; ALVES, T.S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.

CANEVAROLO Jr, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

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

CHAUDHURI, B.; MONDAL, B.; KUMAR, S.; SARKAR, S. C. Myoblast differentiation and protein expression in electrospun graphene oxide (GO)-poly (ϵ -caprolactone, PCL) composite meshes. **Materials Letters**, v. 182, p. 194–197, 2016.

CHAVALITPANYAA, K.; PHATTANARUDEEA. S. Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Compatibilized with Block Copolymer. **Energy Procedia**, v. 34, p. 542 – 548, 2013.

CHEN, J.; WU, D.; TAM, K.C.; PAN, K.; ZHENG, Z. Effect of surface modification of cellulose nanocrystal on nonisothermal crystallization of poly(β -hydroxybutyrate) composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1821–1829, 2017.

CHUA, T.-K.; TSENG, M.; YANG, M.-K. Degradation of poly(ϵ -caprolactone) by thermophilic streptomyces thermoviolaceus subsp. thermoviolaceus 76T-2. **AMB Express**, v. 3, p. 8, 2013.

CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal melt crystallization of PHB/babassu compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 755-769, 2016.

COELHO, A. C. V. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de matérias-primas particuladas e sólidos não-metálicos (impsol) sobre hidróxidos e óxidos de alumínio**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

DI SERIO, M.; TURCO, R.; PERNICE, P.; ARONNE, A.; SANNINO, F.; SANTACESARIA, E. Valuation of Nb₂O₅-SiO₂ catalysts in soybean oil epoxidation. **Catalysis Today**, 192, 112-116, 2012.

DPNM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário mineral de 2015**, 2016.

DUARTE, M. A. T. **Estudo do processamento e da degradação térmica do poli(3-hidroxibutirato) e de suas blendas com poli(ϵ -caprolactona)**. 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2004.

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal Analysis of Plastics**. Hanser Publishers, Munich, 2004.

FALCÃO, G. A.; VITORINO, M. B.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 4423-4436, 2017.

FERRETO, H. F. R. **Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FLOCK, W. M. Bayer: Processed Aluminas In: ONODA JR., G.Y.; HENCH, L. L. **Ceramic processing before firing**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1978. p. 85-100, 1978.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis- Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, p. 811- 816, 2006.

FUKUSHIMA K, ABBATE C, TABUANI D, GENNARI M, RIZZARELLI P, CAMINO G. Biodegradation trend of poly(epsilon-caprolactone) and nanocomposites. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, p. 566-74, 2010.

FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; ABBATE, C.; ARENA, M.; RIZZARELLI, P. Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed sílica. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 139-152, 2011.

GANDHI, M. R.; VISWANATHAN, N.; MEENAKSHI, S. Preparation and application of alumina/chitosan biocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 47, p. 146-154, 2010.

GANESH, M.; GROSS, R. A. Embedded enzymatic biomaterial degradation: Flow conditions & relative humidity. **Polymer**, v. 53, 3454-3461, 2012.

GOLLA, B.R.; TUMMALA, M.; AKHIL, P.S.; JAMES, A.R. Novel High-Density Polyethylene-Niobium Pentoxide Dielectric Materials. **Polymer Composites**, v. 40, p. 749-757, 2018.

GONÇALVES, S. P. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Action of soil microorganisms on PCL and PHBV blend and films. **Journal of Polymers and the Environment**, v.18, p. 714–719, 2010.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the elements**. ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=EvTI-ouH3SsC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Greenwood,+N.+N.%3B+Earnshaw,+A.%3B+Chemistry+of+Materials%3B+ed.+Butterworth-Heinemann:+Oxford,+1998.&ots=pObYOBdtG3&sig=yJ0XUU0wD-sQNjI38PmQP0kuoY#v=onepage&q=Greenwood%2C%20N.%20N.%3B%20Earnshaw%2C%20A.%3B%20Chemistry%20of%20Materials%3B%20ed.%20Butterworth-Heinemann%3A%20Oxford%2C%201998.&f=false> . Acessado em: 20 jan. 17.

HOHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd, 2003.

HOTA, G.; KUMAR, B.; RAMAKRISHNA, W. Fabrication and characterization of a boehmite nanoparticle impregnated electrospun fiber membrane for removal of metal ions. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 212-217, 2008.

HUA, L.; KAI, W.H.; INOUE, Y. Crystallization behavior of poly(ϵ -caprolactone)/graphite oxide composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 4225–4232, 2007.

Importadora e Exportadora de Medidores Polimate Ltda. Disponível em <http://www.polimate.com.br/poli/pd/196-haake-polylab-qc.html> . Acesso em: 16 nov. 15.

IWABUSHI S, JAACKS V, KERN W. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 177. p. 2975–2979, 1976.

JAIQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; RIES, A.; CANEDO, E. L. WELLEN, R. M. R. Nonisothermal crystallization studies of PBT/ZnO compounds: Ozawa and Mo model. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2017.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC. **Polymer**, v. 19, p. 1142-1144, 1978.

KASPRZYK-HORDERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances in colloid and interface science**, v. 110, p. 19-48, 2004.

KHANDANLOU, R.; AHMAD, M. B.; SHAMELI, K.; HUSSEIN, M. Z.; ZAINUDDIN, N.; KALANTARI, K. Mechanical and Thermal Stability Properties of Modified Rice Straw Fiber Blend with Polycaprolactone Composite. **Journal of Nanomaterials**, p. 1-9, 2014.

KIM, H., KNOWLES, J. C., KIM, H. Hydroxyapatite/poly(ϵ -caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery. **Biomaterials**, v. 25, p. 1279–1287, 2004.

KIM, J.; KWAK, S.; HONG, S.M.; LEE, J.R.; TAKAHARA, A.; SEO, Y. Nonisothermal Crystallization Behaviors of Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 43, p. 10545-10553, 2010.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, p. 27-36, 1990.

KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. Development of alumina–ceria ceramic composite cutting tool. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 22, p. 17-20, 2004.

KWEON H, YOO M.K., PARK I.K., KIM T.H., LEE H.C., LEE H.S., OH J.S., AKAIKE T., CHO C.S. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 5, 2003.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: A review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 3484–3504, 2009.

LE, T.; KIM, T.; LEE, S.; PARK, E. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 3085-3091, 2017.

LEFE`VRE, C.; TIDJANI, A.; WAUVEN, C. V.; DAVID, C. The Interaction Mechanism between Microorganisms and Substrate in the Biodegradation of Polycaprolactone. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 1334–1340, 2002.

LEITUNE, V. C. B. **Pentóxido de nióbio como carga para materiais de base polimérica para uso odontológico**. 2012. Tese (Doutorado em Odontologia) - Departamento de Odontologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

LI, F.; YU, D.; LIN, X.; LIU, D.; XIA, H.; CHEN, S. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) by a new *Penicillium oxalicum* strain DSYD05-1. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 28, p. 2929–2935, 2012.

LIMA, F. F.; ANDRADE, C. T. Síntese e caracterização de copolímeros do tipo aba para encapsulação de hemoglobina bovina. **Química Nova**, v. 35, p. 956-961, 2012.

LIMA, J. C.; SOUSA, J. C.; ARRUDA, S. A.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L. Polycaprolactone Matrix Composites Reinforced With Brown Coir: Rheological, Crystallization, and Mechanical Behavior. **Polymer Composites**, v. 40, 2019.

LIMA, J. M. G. **Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2010.

LIMA, S. P. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). **Polymer Engineering & Science**, v. 37, p. 568-575, 1997.

LIU, T.; MO, Z.; ZHANG, H. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEK_mK. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 815-821, 1998.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015.

LÜDERWAND I. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 178, p. 2603–2607, 1977.

MANASILP, A.; GULARI, E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 17-25, 2002.

MARINHO, V. A.; PEREIRA, C. A.; VITORINO, M. B.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172, 2017.

MARINS, N.H.; LEE, B.E.J.; SILVA, R.M.; RAGHAVAN, A.; CARRENO, N.L.V.; GRANDFIELD, K. Niobium pentoxide and hydroxyapatite particle loaded electrospun polycaprolactone/gelatin membranes for bone tissue engineering. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 182, 2019.

MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2. ed. Berlin: Springer, 2007.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. New York: Oxford University Press, p.361–362, 1999.

MARQUES, O. M.; LIMA, M. A. G.; PALHA, M. A. P.; ALBUQUERQUE, S. M. S. C. **Práticas de microbiologia**. Recife: Editora da UFPE, 2013.

MÁRTIRES, R. A. C. **Alumínio**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009.

MAZZARINO, L. **Systèmes nanostructurés d'écors par du chitosane pour la délivrance buccale de la curcumine**. 2013. Tese (Doutorado) - Université de Grenoble, 2013.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli(ϵ -caprolactona) e borra de café. **Polímeros**, v.27, p. 99-109, 2017.

MENCZEL, J.D.; PRIME, R. B. **Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications**. New York: John Wiley and Sons, 2009.

MENCZEL, J. D.; JAFFE, M. How did we find the rigid amorphous phase? **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, p. 357–362, 2007.

MILAK, P. C.; MINATTO, F. D.; DE NONI JR., A.; MONTEDO, O. R. K. Wear performance of alumina-based ceramics - a review of the influence of microstructure on erosive wear. **Cerâmica**, v. 61, p. 88-103, 2015.

MORTENSEN, A. **Concise encyclopedia of composite materials**. 2. ed. New York: Elsevier, 2007.

MOSLEH, Y.; EBRAHIMI, N.G.; MAHDAVIAN, A.; ASHJARI, M. TPU/PCL/ nanomagnetite ternary shape memory composites: studies on their thermal, dynamic-mechanical, rheological and electrical properties. **Iranian Polymer Journal**, v. 23, p. 137-145, 2014.

MUBARAK, Y.; HARKIN-JONES, E. M. A.; MARTIN, P. J.; AHMAD, M. Modeling of non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 42, p. 3171-3182, 2001.

MUSHTAQ, A.; PERVEZ, S.; HUSSAIN, S.; ASIF, M.; USMAN SIDDIQUE, M.; MIRZA, J. A.; KHAN, M. M.; KHALID, U.; HAQ, M. A.; SHAHZAD, K. Preparation and characterization of

silver coated alumina for isolation of iodine-131 from fission products. **Journal of Engineering and Manufacturing Technology**, v. 2, p. 1-9, 2014.

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

NASCIMENTO, W. J.; BONADIO, T. G. M.; FREITAS, V. F.; WEINAND, W. R.; BAESSO, M. L.; LIMA, W. M. Nanostructured Nb₂O₅–natural hydroxyapatite formed by the mechanical alloying method: A bulk composite. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, p. 84-89, 2011.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, 1971.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. McGraw-Hill, 2002.

PENKHRUE, W.; KHANONGNUCH, C.; MASAKI, K.; PATHOM-AREE, W.; PUNYODOM, W.; LUMYONG, S. Isolation and screening of biopolymer-degrading microorganisms from northern Thailand. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 31, p. 1431–1442, 2015.

PEROGLIO, M.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; CHAZEAU, L.; GAUTHIER, C.; HAMAIDE, T. Toughening of bio-ceramics scaffolds by polymer coating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 2679-2685, 2007.

PERSENAIRE, O.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(epsilon-caprolactone). **Biomacromolecules**, v. 2, p. 288-294, 2001.

PERSISTENCE MARKET RESEARCH. **Global Market Study on Polycaprolactone: Rising Awareness and Shift Towards the Adoption of Biodegradable Polymers Enabling Increasing Usage of Polycaprolactone, 2018 – 2026**, 2018. Disponível em: <https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/polycaprolactone-market.asp>. Acesso em: 28 set. 19.

PERSTORP. **CAPA for bioplastics**: turning biopolymers into the plastic of natural choice, 2015.

PERSTORP. **Fichas de dados de segurança**, 2016.

PEZZOTI, G.; YAMAMOTO, K.; Artificial hip joints: The biomaterials challenge. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 31, p. 3-20, 2014.

PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, v. 38, p. 957-971, 2015.

PORTAL DE PERIÓDICOS CAPES/MEC. Disponível em: http://www-periodicos-capes-gov-br.ez16.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=index.php?option=com_pmetabusca&mn=88&smn=88&type=m&metalib=aHR0cDovL3JucC1wcmltby5ob3N0ZWQuZlZxsaWJyaXNncm91cC5jb20vcHJpbW9fbGlicmFyeS9saWJ3

ZWivYWN0aW9uL3NIYXJjaC5kbz92aWQ9Q0FQRVNfVjE=&Itemid=119 . Acesso em: 01 set. 19.

QUINTANA, D. A.; BACA1, E.; MOSQUERA, E.; VARGAS, R. A.; DIOSA, J. E. Improving the ionic conductivity in nanostructured membranes based on poly(vinyl alcohol) (PVA), chitosan (CS), phosphoric acid (H_3PO_4), and niobium oxide (Nb_2O_5). **Ionics**, v. 25, p. 1131–1136, 2018.

RAMÍREZ, G.; RODIL, S. E.; ARZATE, H.; MUHL, S.; OLAYA, J. J. Niobium based coatings for dental implants. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2555-2559, 2011.

RANI, R. A.; ZOOLFAKAR, A. S.; OU, J. Z.; FIELD, M. R.; AUSTIN, M.; KALANTAR-ZADEH, K. Nanoporous Nb_2O_5 hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 149-156, 2013.

RASTOGI, R.; VELLINGA, W. P.; RASTOGI, S.; SCHICK, C.; MEIJER, H. E. H. The three-phase structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p. 2092–2106, 2004.

RÊGO, S. A. B. C. **Desenvolvimento e produção de cerâmica Al_2O_3 - TiO_2 reforçada com Óxido de terras raras (Céria e Lantânia) para revestimento inerte de peças metálicas da indústria petrolífera**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

RENUKA, N. K.; SHIJINA, A. V.; PRAVEEN, A. K. Mesoporous γ -alumina nanoparticles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency. **Materials Letters**, v. 82, p. 42–44, 2012.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais) – Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual de São Paulo, Guaratinguetá, 2011.

RISTIĆ, M.; POPOVIĆ, S.; MUSIĆ, S. Sol-gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders. **Materials Letters**, v. 58, p. 2658-2663, 2004.

ROMERO, R.; DALCHIELE, E. A.; MARTÍN, F.; LEINEN, D.; RAMOS-BARRADO, J. R. Electrochromic behaviour of Nb_2O_5 thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, p. 222-229, 2009.

ROSA, D. S., PARTANO FILHO, R. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Moara Editora, Bragança Paulista, 2003.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros**, v. 11, p. 82-88, 2001.

ROSÁRIO, D. C. C. **Estudo da influência dos íons Mg^{2+} e Zr^{4+} na transição da fase amorfogama da alumina**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SABOYA, D. Visão geral sobre polímeros biodegradáveis. In: Semana de Polímeros. IMAUFRJ, 7., 2013, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: IMAUFRJ, 2013. Disponível em: <http://www.ima.ufrj.br/wp-content/uploads/2013/11/30-13.45-Pol%C3%ADmeros-biodegrad%C3%A1veis.pdf> . Acesso em 17 mar.18.

SAFAEIJAVAN, R.; SOLEIMANI, M.; DIVSALAR, A.; EIDI, A.; ARDESHIRYLAJIMI, A. Biological behavior study of gelatin coated PCL nanofibrous electrospun scaffolds using fibroblastos. **Journal of Paramedical Sciences**, v. 5, p. 67-73, 2014.

SANTOS, E. R. F. **Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ - alumina, MCM-41/ γ - alumina e compósito MFIMCM-41/ γ -alumina) destinadas separação emulsão óleo/água.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

SANTOS, P. S. **Tecnologia das Argilas**. v.2, São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SHEHZAD, F.; THOMAS, S.P.; AL-HARTHI, M.A. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/graphene nanocomposites prepared by in-situ polymerization. **Thermochim. Acta**, v. 589, p. 226-234, 2014.

SINGHA, J., CHAUHANB, A. Overview of wear performance of aluminium matrix composites reinforced with ceramic materials under the influence of controllable variables. **Ceramics International**, v. 42, p. 56–81, 2016.

SOARES, V. K. S.; GOMES, M. A.; SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S.; HAYASI, C. H. Produção de nanopartículas de Al₂O₃ utilizando água de coco maduro (coco seco). **Cerâmica**, v. 59, p. 160-164, 2013.

SOUSA, J.C.; ARRUDA, S.A.; LIMA, J.C.; WELLEN, R.M.R.; CANEDO, E.L.; ALMEIDA, Y.M.B. Crystallization kinetics of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposite with coconut fiber. **Matéria**, v. 24, n. 3, 2019.

SREETHAWONG, T.; NGAMSINLAPASATHIAN, S.; LIM, S. H.; YOSHIKAWA, S. Investigation of thermal treatment effect on physicochemical and photocatalytic H₂ production properties of mesoporous-assembled Nb₂O₅ nanoparticles synthesized via a surfactant-modified sol–gel method. **Chemical engineering journal**, v. 215, p. 322-330, 2013.

SUZUKI, Y.; DURAN, H.; AKRAM, W.; STEINHART, M.; FLOUDAS, G.; BUTT, H. Multiple nucleation events and local dynamics of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) confined to nanoporous alumina. **Soft Matter**, v. 9, p. 9189-9198, 2013.

TEERAPHATPORNCHAI, T.; NAKAJIMA-KAMBE, T.; SHIGENO-AKUTSU, Y.; NAKAYAMA, M.; NOMURA, N.; NAKAHARA, T.; UCHIYAMA, H. Isolation and characterization of a bacterium that degrades various polyester-based biodegradable plastics. **Biotechnology Letters**, v. 25, p. 23–28, 2003.

TOKIWA, Y.; CALABIA, B. P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, p. 3722-3742, 2009.

TORRES, E.; FOMBUENA, V.; VALLÉS-LLUCH, A.; ELLINGHAM, T. Improvement of mechanical and biological properties of Polycaprolactone loaded with Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes. **Materials Science and Engineering: C**, v. 75, p. 418-424, 2017.

UNEP. **SINGLE-USE PLASTICS**: a roadmap for sustainability, 2018.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers**. Elsevier, 4. ed., Amsterdam, 2009.

VENTURA, A. M. F.M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v.21, 2009.

VITORINO, M. B. C.; CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal melt crystallization of PHB/babassu compounds kinetics of crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 755-769, 2016.

VOGEL, C.; SIESLER, H. W. Thermal Degradation of Poly(ϵ -caprolactone), Poly(L-lactic acid) and their Blends with Poly(3-hydroxy-butyrate) Studied by TGA/FT-IR Spectroscopy. **Macromolecular Symposia**, v. 265, p. 183-194, 2008.

WANG, Q.; SONG, W.-L.; FAN, L.-Z.; SONG, Y. Facile fabrication of polyacrylonitrile/alumina composite membranes based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel polymer electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries. **Journal of Membrane Science**, v. 486, p. 21-28, 2015.

WANG, Y.; RODRIGUEZ-PEREZ, M. A.; REIS, R. L.; MANO, J. F. Thermal and Thermomechanical Behaviour of Polycaprolactone and Starch/Polycaprolactone Blends for Biomedical Applications. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 290, p. 792-801, 2005.

WANG, Z.; HU, Y.; WANG, W.; ZHANG, X.; WANG, B.; TIAN, H.; GU, H. Fast and highly-sensitive hydrogen sensing of Nb₂O₅ nanowires at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 4526-4532, 2012.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Materials Research**, v. 30, p. 3211-3226, 2015.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; ARAUJO JÚNIOR, I. C.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of poly(3-hydroxybutyrate): effect of heating/cooling rates on phase transformation. **Polímeros**, v. 25, p. 296-304, 2015.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. The melting behaviour of poly(3-hydroxybutyrate) by DSC. Reproducibility study. **Polymer Testing**, v. 32, p. 215-220, 2013.

WU, C-S. Preparation and Characterizations of Polycaprolactone/Green Coconut Fiber Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 948-956, 2010.

WU, T.-M.; CHEN, E.-C. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of poly(ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, p. 1309–1317, 2006.

XU, H.; INCE, B. S.; CEBE, P. Development of the crystallinity and Rigid Amorphous Fraction in cold-crystallized isotactic polystyrene. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 3026–3036, 2003.

YOUNG, M D.; TRAN, N.; TRAN, P. A.; JARRELL, J. D.; HAYDA, R. A.; BORN, C. T. Niobium oxide–polydimethylsiloxane hybrid composite coatings for tuning primary fibroblast functions. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 102, p. 1478-1485, 2014.

YUNOS, D.M.; BRETCANU, O.; BOCCACCINI, A.R. Polymer-bioceramic composites for tissue engineering scaffolds. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 4433–4442, 2008.

ZELLNER, L. **Capa™ for bioplastics- Turning biopolymers into the plastic of natural choice.** Perstorp, [201?]. 22 slides, color. Disponível em: https://www.perstorp.com/~media/files/perstorp/presentations/capa%20for%20bioplastics_14002%20ext.ashx . Acesso em: 24 jan. 17.

ZHOU, P.; WANG, S.; TAO, C.; GUO, X.; HAO, L.; SHAO, Q.; LIU, L.; WANG, Y.-P.; CHU, W.; WANG, B.; LUO, S.-Z.; GUO, Z. PAA/alumina composites prepared with different molecular weight polymers and utilized as support for nickel-based catalyst. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, p. 2325-2335, 2017.

ZIA, Q.; MILEVA, D.; ANDROSCH, R. Rigid Amorphous Fraction in Isotactic Polypropylene. **Macromolecules**, v. 41, p. 8095-8102, 2008.

APÊNDICE A – CÁLCULO DAS MASSAS PARA O PROCESSAMENTO

A equação básica é:

$$m = \rho f V_F \quad (1)$$

na qual m é a massa total do material (carga e matriz) a ser alimentado no misturador (*massa da batelada*), ρ é a densidade desse material, f é fração da câmara de processamento ocupada pelo material (*fator de preenchimento*) e V_F é o *volume livre* da câmara de processamento. Para o Haake Rheomix 3000 com rotores tipo *roller*, $V_F = 310 \text{ cm}^3$. Massa e volume livre são constantes, mas a densidade e, portanto, o fator de preenchimento depende do estado do material (sólido, fluido) e da temperatura, que variam durante o processamento.

Consequentemente, se quiser utilizar o mesmo fator de preenchimento em diferentes testes, deve variar a massa de batelada. É conveniente manter o fator de preenchimento constante para facilitar a comparação dos resultados obtidos. Duas condições são geralmente utilizadas na avaliação das massas:

- (a) *A condição da alimentação*: materiais sólidos particulados a temperatura ambiente. Assegura as mesmas condições durante o aquecimento do material e fusão do polímero no início do processamento. Não é muito interessante no caso presente.
- (b) *A condição do processamento do fundido*: polímero à temperatura de processamento do fundido, carga dispersa no polímero fundido. Assegura que o processamento ocorra nas mesmas condições durante o estágio final de processamento. Durante esse estágio ocorre principalmente a dispersão e distribuição da carga sólida na matriz polimérica, as interações carga-matriz, e a formação da microestrutura do material. Este será o critério escolhido.

Usa-se neste laboratório um fator de preenchimento $f = 0,7$ nas condições de processamento do polímero fundido (isto é, aproximadamente, a 150°C), o mesmo em todos os testes, seja com PCL pura ou com compósitos. O $f = 0,7$ (70% da câmara cheia, 30% da câmara vazia) é um valor razoável: permite engajar os mecanismos de dissipação de energia mecânica em sólidos particulados, que resultam no rápido aquecimento do material e fusão do polímero no início do teste, assim como promovem uma boa circulação axial do fundido depois disso, maximizando a uniformidade da dispersão.

Necessita-se estimar a densidade do material (PCL e compósitos) a 150°C , densidade que depende da composição e da temperatura.

Para todas as estimativas utilizaram-se volumes específicos (inversa das densidades). Para um compósito com uma fração mássica de carga w o volume específico pode ser avaliado utilizando a “regra das misturas”:

$$V = wV_S + (1 - w)V_P \quad (2)$$

sendo V é o volume específico do compósito, V_S é o volume específico da carga sólida e V_P é o volume específico da matriz polimérica.

Utilizou-se então $\rho_{alumina} = 3,75 \text{ g/cm}^3$ ($V_S = 0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$) e $\rho_{pentóxido \text{ de } nióbio} = 4,6 \text{ g/cm}^3$ ($V_S = 0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$). Utilizou-se a suposição de que a densidade da carga não varia muito entre a temperatura ambiente (25°C) e a temperatura de processamento (150°C).

A densidade da PCL, de acordo com a folha técnica é $1,144 \text{ g/cm}^3$. Mas essa é a densidade do polímero sólido semicristalino à temperatura ambiente e precisa-se da densidade da PCL fundido (amorfo) a 150°C . A densidade dos polímeros varia com a temperatura. Através de uma tabela padrão para a PCL, foi possível interpolar e encontrar o volume específico para a temperatura desejada.

Levando em consideração os volumes específicos da carga e matriz nas condições de processamento (150°C), $V_{alumina} = 0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_{pentóxido \text{ de } nióbio} = 0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $V_P = 0,997 \text{ cm}^3/\text{g}$, o volume específico V dos compósitos nas condições de processamento para diferentes valores do teor de carga pode ser estimado pela Eq.(2). Com a densidade $\rho = 1/V$ assim avaliada, a massa da amostra é obtida com a Eq.(1). A massa de cada insumo é simplesmente:

$$\begin{aligned} m_S &= wm \\ m_P &= (1 - w)m \end{aligned} \quad (3)$$

APÊNDICE B – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

SOUSA, J.C.; COSTA, A.R.M; LIMA, J.C.; ARRUDA, S.A; ALMEIDA, Y.M.B.; CANEDO, E.L. Polycaprolactone (PCL)/alumina and PCL/niobium pentoxide composites: Rheology, crystallization, and mechanical properties. **Polymer Composites**, p. 1–12, 2019.

Fator de impacto: 2.268

Qualis (Engenharia II): A1

Received: 9 July 2019 | Revised: 31 October 2019 | Accepted: 12 November 2019
DOI: 10.1002/pc.25452



RESEARCH ARTICLE



Polymer
COMPOSITES

WILEY

Polycaprolactone (PCL)/alumina and PCL/niobium pentoxide composites: Rheology, crystallization, and mechanical properties

Jokderléa C. Sousa¹ | Anna Raffaella M. Costa¹ | Juliana C. Lima¹ |
Salim A. Arruda¹ | Yêda M. B. Almeida¹ | Eduardo L. Canedo²

¹Department of Chemical Engineering,
Federal University of Pernambuco, Recife,
Brazil

²Department of Materials Engineering,
Federal University of Campina Grande,
Campina Grande, Brazil

Correspondence

Jokderléa C. Sousa, Department of
Chemical Engineering, Federal University
of Pernambuco, Recife, Brazil
Email: jokderlea@hotmail.com

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico, Grant/Award
Number: CNPq - Brazil 130496/2015-4

Abstract

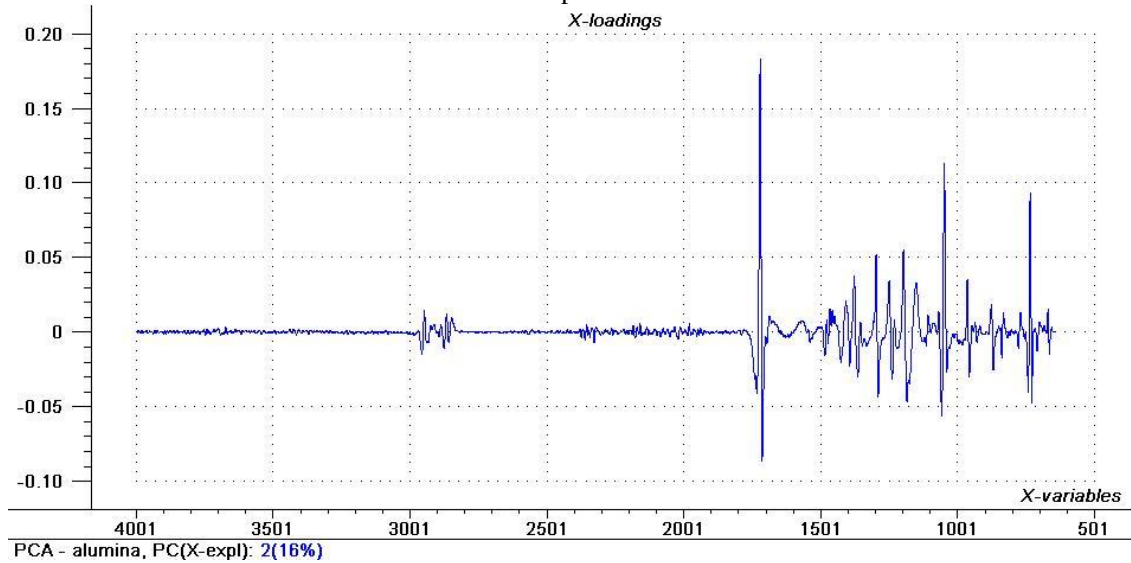
Polymeric polycaprolactone (PCL) matrix composites reinforced with alumina and niobium pentoxide were prepared in a laboratory internal mixer and studied by differential scanning calorimetry (DSC), tensile and impact tests, in addition to the particle distribution in the matrix. The objective of this study was to evaluate the influence of the oxide content on the rheology, crystallization, and mechanical properties of these composites. According to the rheological analysis, the composites were well mixed and the polymer matrix used in the composites can be considered thermally stable during processing. The effect of the fillers on degradation during processing was minimal. DSC analyses indicate that, in general, the increase in the filler content does not change the crystallization temperature, irrespectively of the oxide added. For the niobium pentoxide composites, crystallinity does not appear to be affected by an increase in filler content or cooling rate. Both tensile strength and elongation at break decreased with filler addition while impact strength decreased and Young's modulus was apparently unaffected. There was good distribution of the oxide particles in the polymer matrix.

KEYWORDS

alumina, crystallization, DSC, niobium pentoxide, PCL, rheology

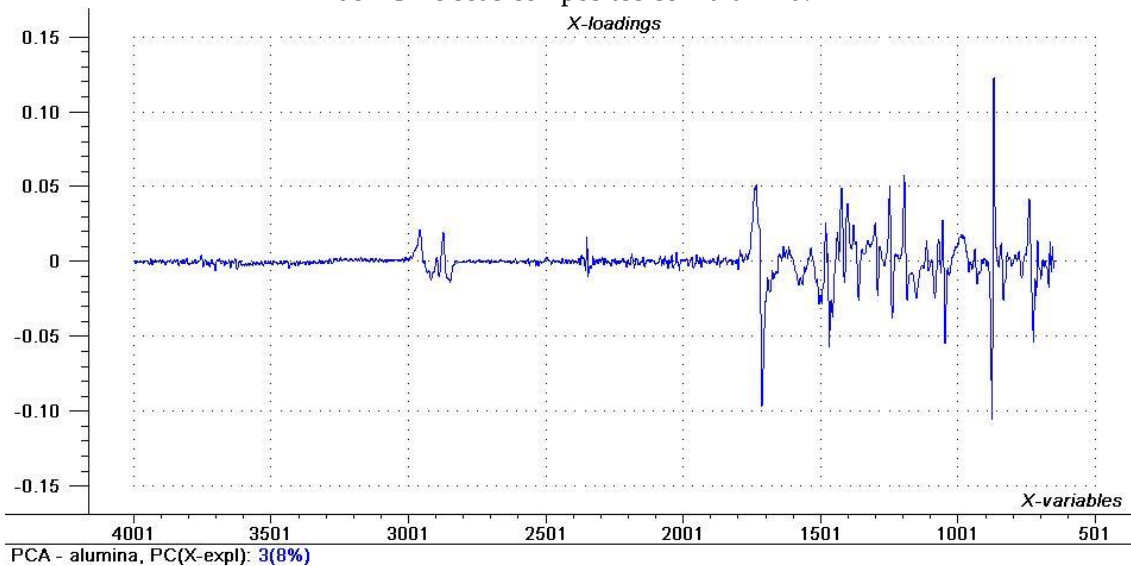
APÊNDICE C –GRÁFICOS DOS LOADINGS DAS PC2 E PC3 PARA DA PCL PURA E COMPÓSITOS ENVOLVENDO Al_2O_3 E Nb_2O_5 .

Figura 1 – Gráfico de loading da componente principal 2 *versus* o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com alumina.



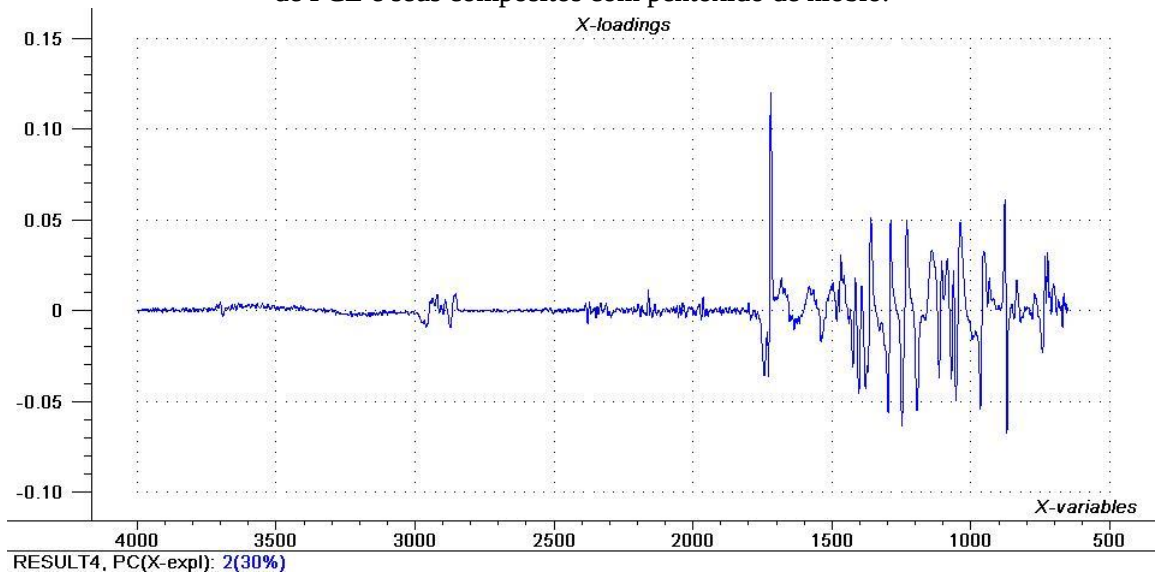
Fonte: Autor.

Figura 2 – Gráfico de loading da componente principal 3 *versus* o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com alumina.



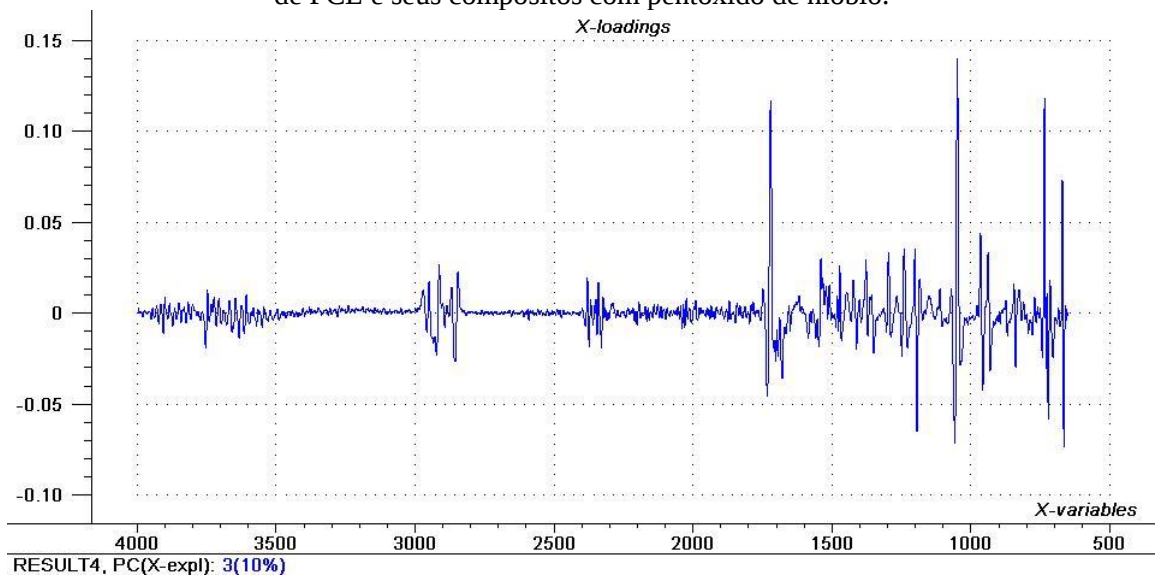
Fonte: Autor.

Figura 3 – Gráfico de loading da componente principal 2 *versus* o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

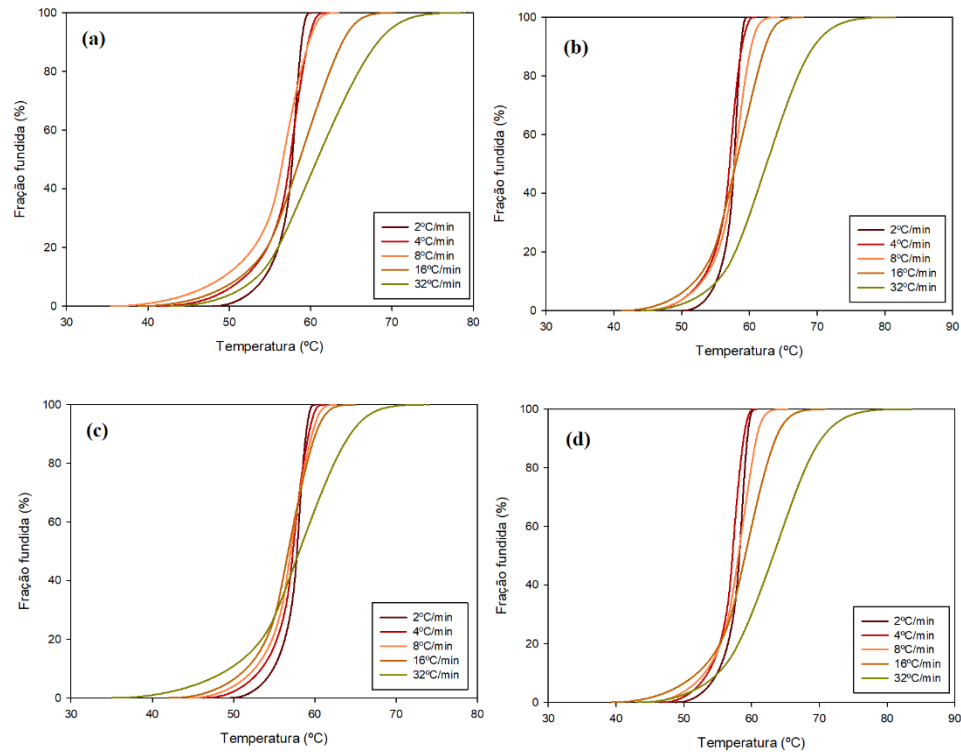
Figura 4 – Gráfico de loading da componente principal 3 *versus* o comprimento de onda para as amostras de PCL e seus compósitos com pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

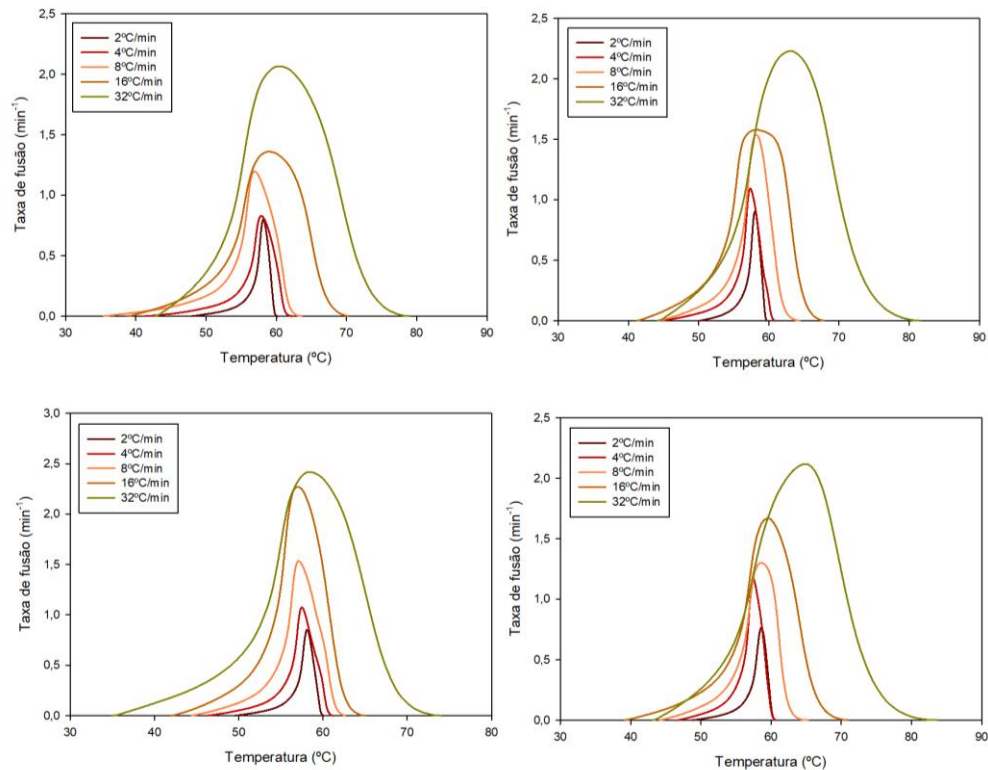
APÊNDICE D – DADOS DO EVENTO DA FUSÃO

Figura 1 - Curvas da fração fundida em função da temperatura para as cinco taxas de aquecimento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% alumina; (c) compósito com 3% alumina; (d) compósito com 5% alumina.



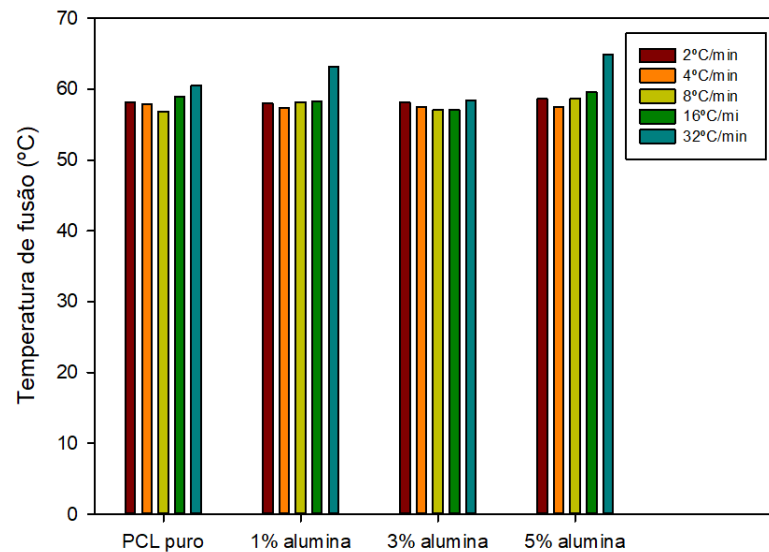
Fonte: Autor.

Figura 2 - Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para as taxas de aquecimento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% alumina; (c) compósito com 3% alumina; (d) compósito com 5% alumina.



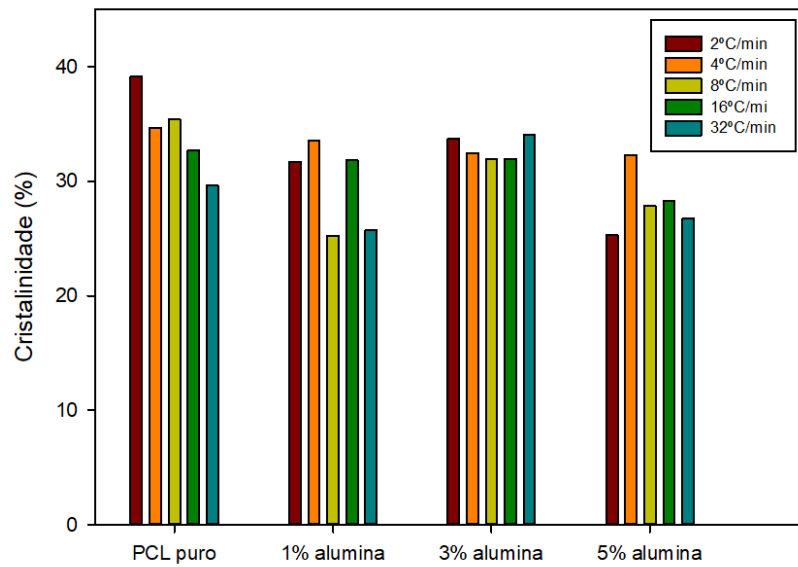
Fonte: Autor.

Figura 3 - Temperatura de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e compósito PCL/alumina.



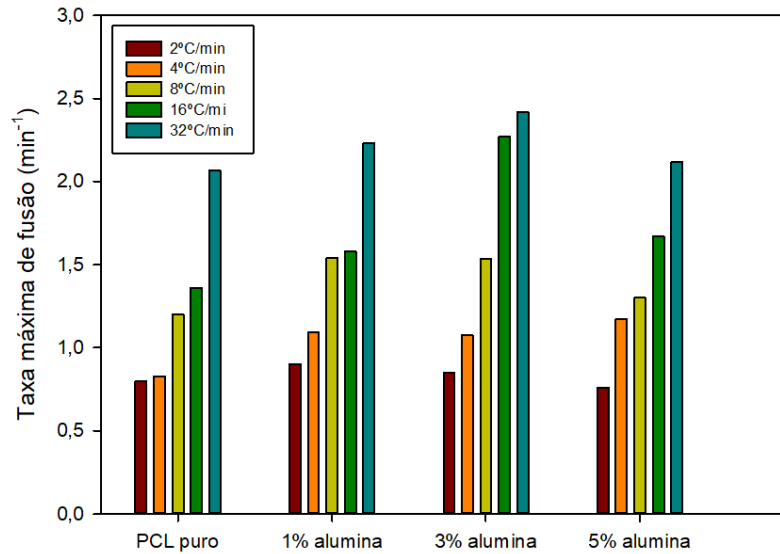
Fonte: Autor.

Figura D4 - Cristalinidade exibida no evento de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e compósito PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Figura 5 – Taxas máximas de fusão no evento de fusão para diferentes taxas de aquecimento para a PCL pura e compósito PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Tabela 1 – Dados da fusão para a PCL pura.

PCL pura	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	7,41	48,7	57,8	59,8	58,2	1,8	0,80	0,28	4,58	56,8	39,2
Φ = 4°C/min	7,04	42,7	57,5	61,5	57,9	3,7	0,83	0,33	3,73	50,3	34,7
Φ = 8°C/min	5,48	37,0	56,6	62,5	56,9	5,2	1,20	0,49	2,48	51,3	35,4
Φ = 16°C/min	6,22	40,3	58,7	68,7	59,0	10,1	1,36	0,86	1,16	47,5	32,7
Φ = 32°C/min	7,36	44,0	60,8	76,2	60,5	14,4	2,07	1,49	0,54	42,9	29,6

Fonte: Autor.

Tabela 2 – Dados da fusão para o compósito PCL/1% alumina.

PCL/1% alumina	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	6,11	50,8	57,7	59,5	58,0	1,6	0,90	0,35	3,53	46,0	31,7
Φ = 4°C/min	6,48	45,6	57,1	60,5	57,4	2,6	1,09	0,42	2,90	48,7	33,6
Φ = 8°C/min	5,23	45,2	57,8	63,2	58,2	4,0	1,54	0,71	1,59	36,6	25,2
Φ = 16°C/min	6,22	42,5	58,0	66,4	58,3	8,5	1,58	1,03	0,98	46,2	31,9
Φ = 32°C/min	7,00	45,5	62,5	78,4	63,1	13,3	2,23	1,52	0,54	37,4	25,8

Fonte: Autor.

Tabela 3 – Dados da fusão para o compósito PCL/3% alumina.

PCL/3% alumina	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	5,93	50,2	57,8	59,8	58,1	1,7	0,85	0,32	3,87	48,9	33,8
Φ = 4°C/min	7,29	47,1	57,3	60,7	57,5	2,9	1,07	0,44	2,58	47,1	32,5
Φ = 8°C/min	6,26	45,3	57,0	61,9	57,1	4,3	1,54	0,74	1,49	46,3	31,9
Φ = 16°C/min	6,65	43,2	56,7	63,6	57,0	5,9	2,27	1,22	0,87	46,3	32,0
Φ = 32°C/min	6,48	36,6	58,0	71,4	58,4	11,2	2,42	1,42	0,68	49,4	34,1

Fonte: Autor.

Tabela 4 – Dados fusão para o compósito PCL/5% alumina.

PCL/5% alumina	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	6,89	49,5	58,2	60,4	58,6	1,9	0,76	0,29	4,36	36,8	25,4
Φ = 4°C/min	7,59	47,5	57,2	60,2	57,5	2,6	1,17	0,48	2,46	46,9	32,3
Φ = 8°C/min	6,21	45,2	58,0	63,7	58,7	4,9	1,30	0,68	1,62	40,4	27,9
Φ = 16°C/min	6,94	40,7	59,0	69,0	59,6	8,0	1,67	0,90	1,16	41,0	28,3
Φ = 32°C/min	6,89	44,5	63,2	79,8	64,9	13,3	2,12	1,42	0,59	38,8	26,8

Fonte: Autor.

Tabela 5 – Dados da fusão para o compósito PCL/1% Nb₂O₅.

PCL/1% óxido de nióbio	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	6,13	47,1	58,0	60,2	58,6	1,9	0,72	0,24	5,49	50,3	34,7
Φ = 4°C/min	7,92	33,7	56,3	60,4	57,1	3,7	0,74	0,23	5,67	53,5	36,9
Φ = 8°C/min	6,64	33,2	57,0	62,7	57,5	4,9	1,21	0,42	2,99	50,5	34,8
Φ = 16°C/min	5,63	31,1	57,2	66,6	57,8	8,8	1,45	0,69	1,65	52,2	36,0
Φ = 32°C/min	6,14	40,7	58,9	72,2	58,7	12,2	2,35	1,55	0,58	45,5	31,4

Fonte: Autor.

Tabela 6 – Dados da fusão para o compósito PCL/3% Nb₂O₅.

PCL/3% óxido de nióbio	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	5,85	50,3	57,7	59,6	58,0	1,7	0,85	0,33	3,74	46,8	32,3
Φ = 4°C/min	6,55	47,6	57,8	61,3	58,2	3,1	1,02	0,45	2,57	39,3	27,1
Φ = 8°C/min	7,74	33,3	57,5	63,4	58,2	5,5	1,10	0,41	3,05	52,3	36,1
Φ = 16°C/min	6,57	30,3	56,9	65,9	57,7	8,0	1,56	0,69	1,68	53,6	37,0
Φ = 32°C/min	5,87	37,6	57,8	71,1	57,8	11,2	2,54	1,46	0,64	50,2	34,6

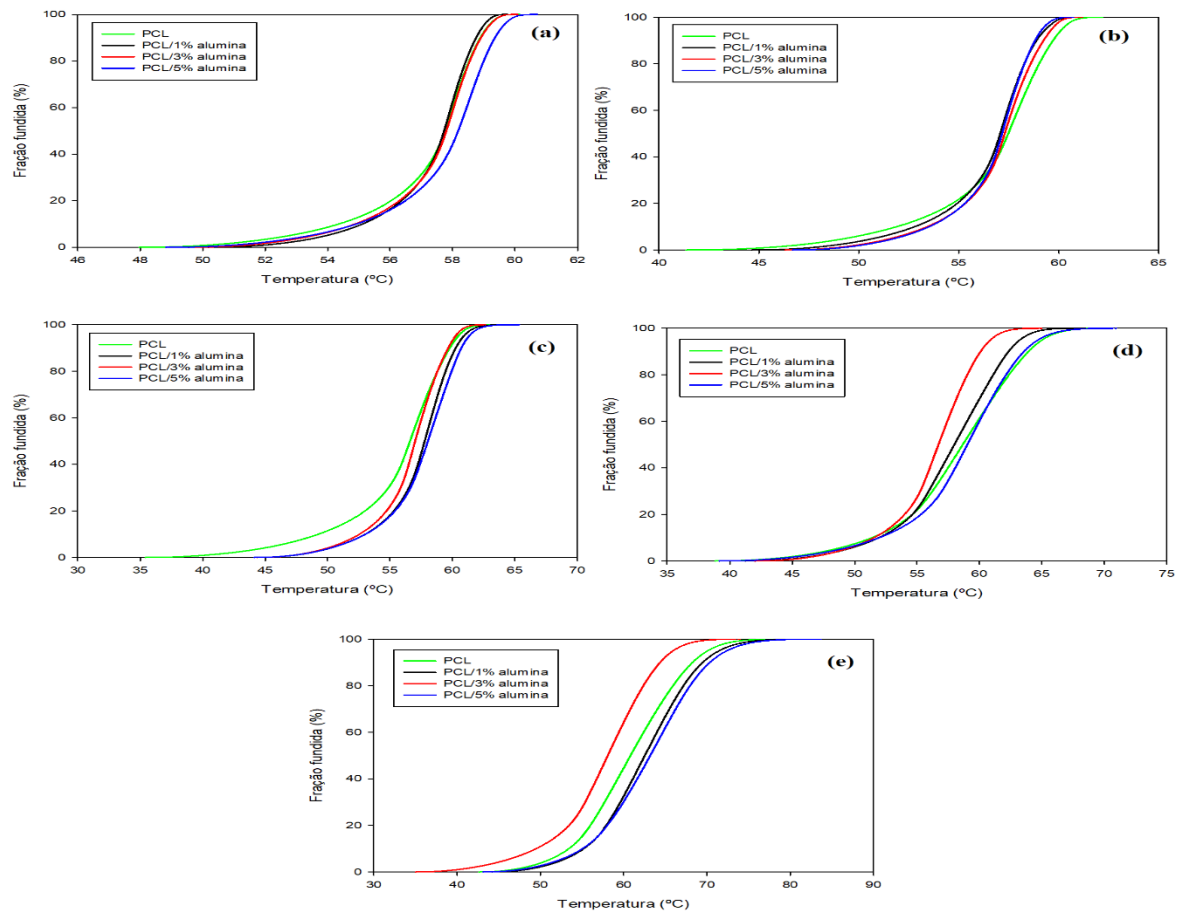
Fonte: Autor.

Tabela 7 – Dados da fusão para o compósito PCL/5% Nb₂O₅.

PCL/1% óxido de nióbio	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _F (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	F _{max} (min ⁻¹)	F _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _F (J/g)	ΔX _F (%)
Φ = 2°C/min	7,43	50,0	57,9	60,2	58,1	2,3	0,69	0,30	4,02	46,9	32,3
Φ = 4°C/min	7,90	47,0	57,2	60,2	57,5	2,7	1,13	0,47	2,59	46,9	32,4
Φ = 8°C/min	5,85	33,9	57,2	63,0	57,9	5,5	1,10	0,42	2,93	52,9	36,5
Φ = 16°C/min	7,48	31,2	57,2	66,2	57,8	8,3	1,50	0,70	1,64	54,0	37,2
Φ = 32°C/min	5,80	40,8	60,4	75,2	61,0	13,9	2,09	1,43	0,62	45,9	31,7

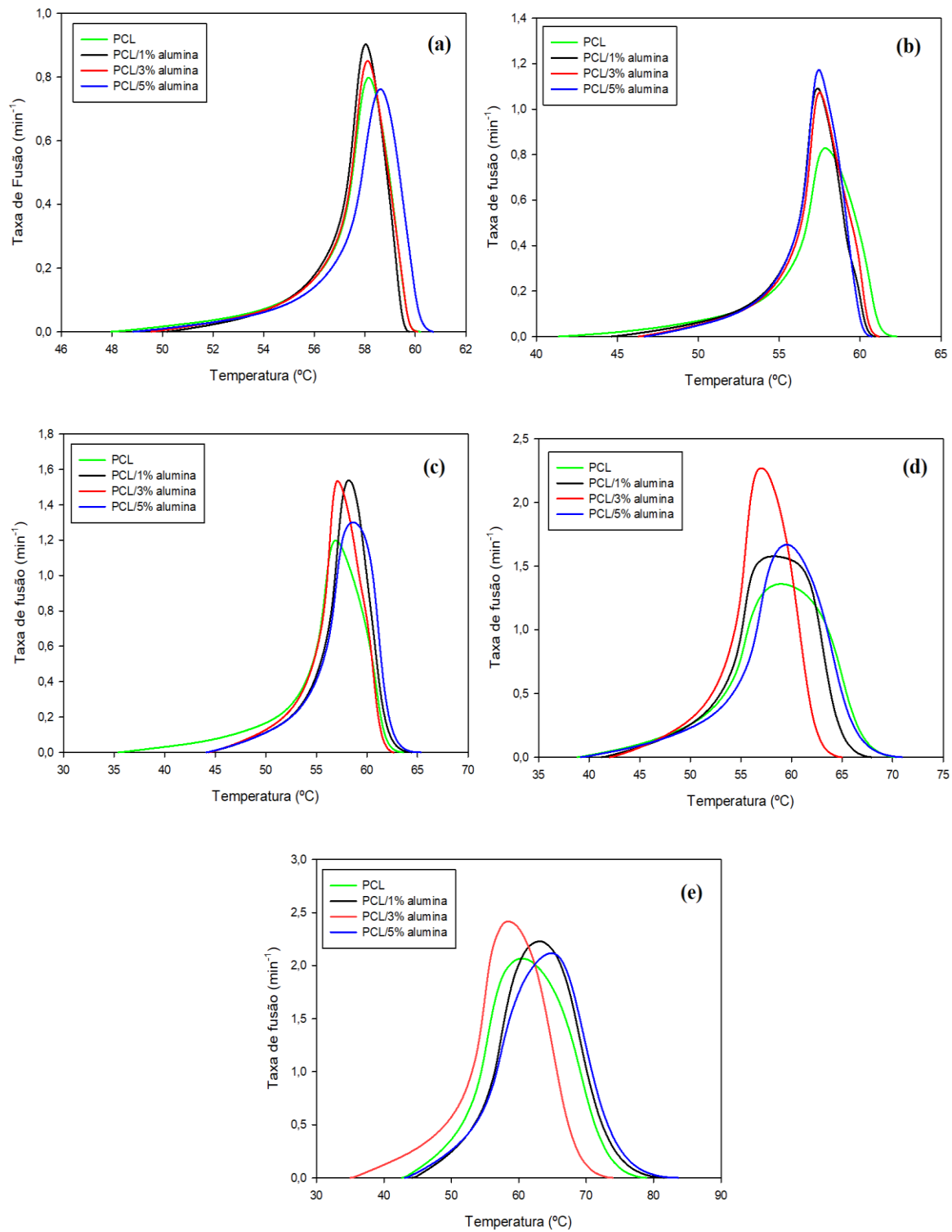
Fonte: Autor.

Figura 6 - Curvas de cristalinidade exibida durante a fusão em função da temperatura para a PCL pura e os compósitos com alumina. (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min.



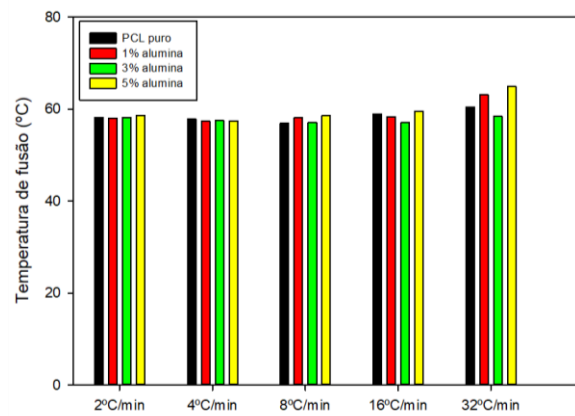
Fonte: Autor.

Figura 7 - Curvas de taxa de fusão em função da temperatura para a PCL e os compósitos com alumina.
(a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min.



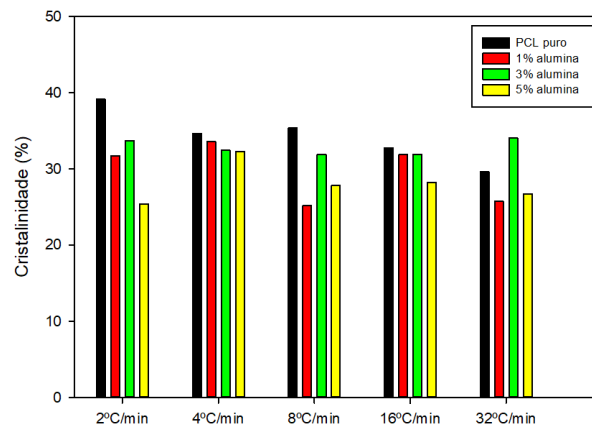
Fonte: Autor.

Figura 8 - Temperatura de fusão para a PCL pura e compósitos com alumina para uma mesma taxa de aquecimento.



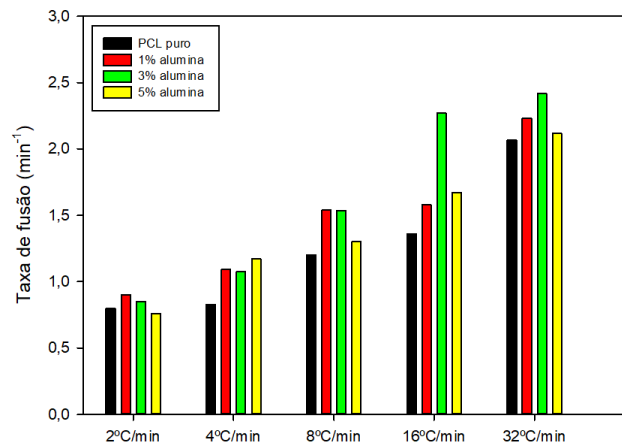
Fonte: Autor.

Figura 9 - Cristalinidade exibida no evento de fusão para a PCL pura e compósitos com alumina para uma mesma taxa de aquecimento.



Fonte: Autor.

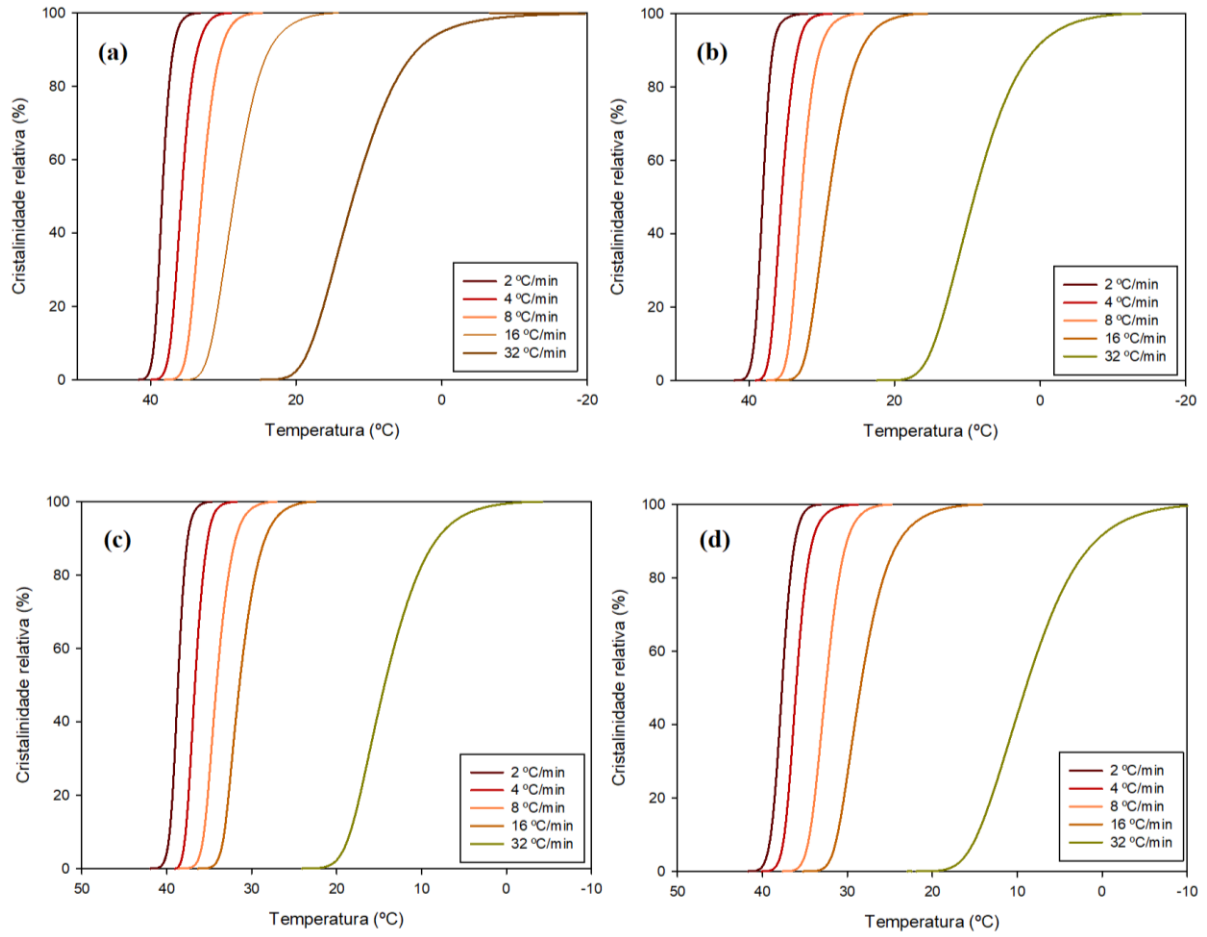
Figura 10 – Taxa máxima de fusão desenvolvida para a PCL pura e compósitos com alumina para uma mesma taxa de aquecimento.



Fonte: Autor.

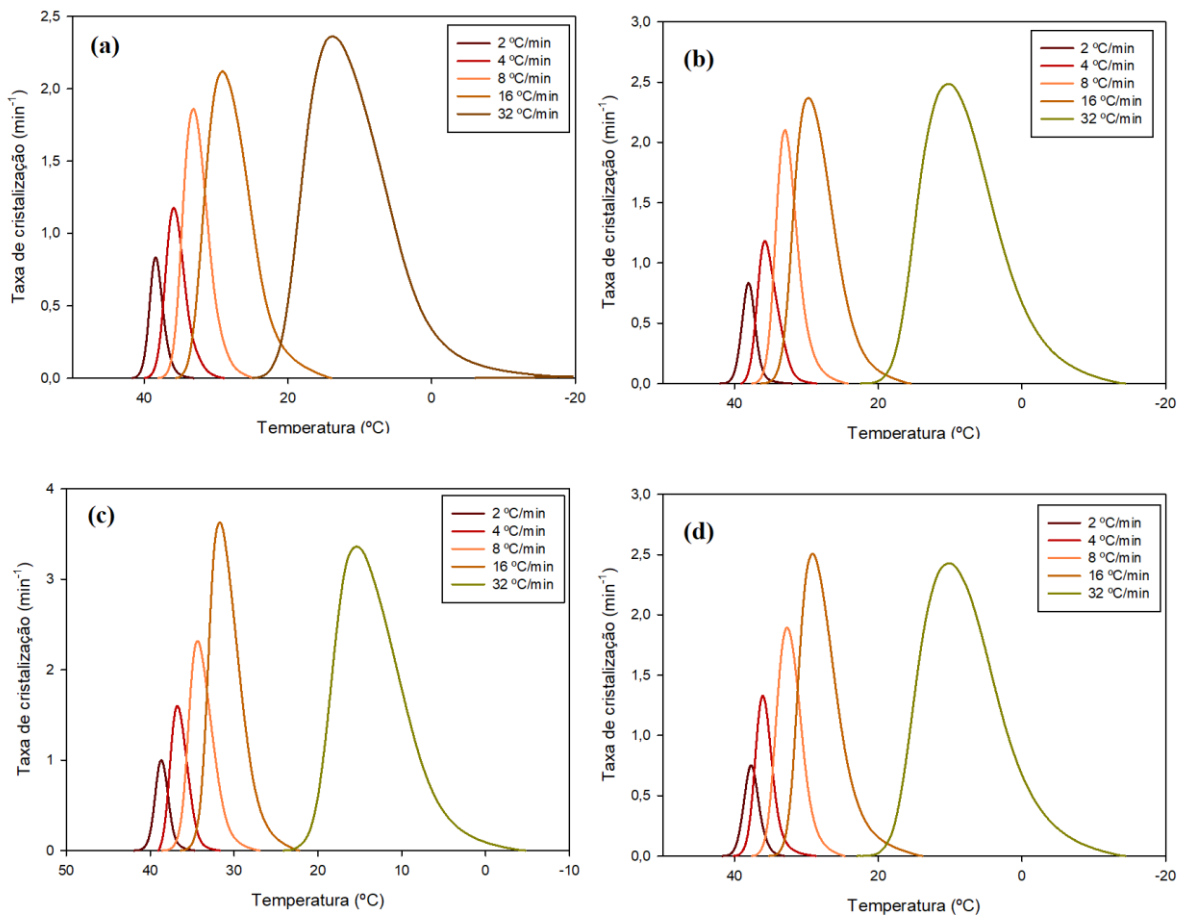
APÊNDICE E – DADOS DO EVENTO DE CRISTALIZAÇÃO

Figura E1- Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% alumina; (c) compósito com 3% alumina; (d) compósito com 5% alumina.



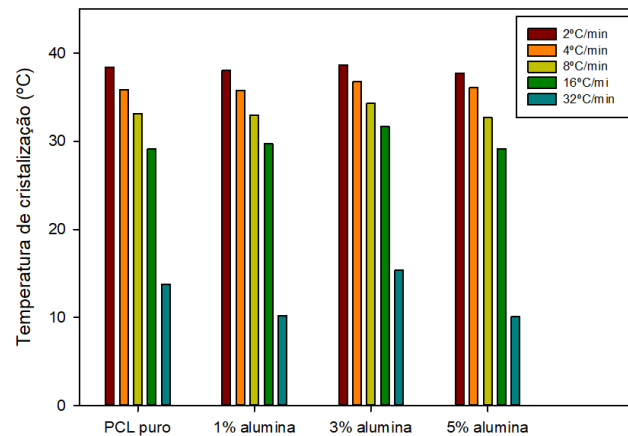
Fonte: Autor.

Figura 2 - Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL pura; (b) compósito com 1% alumina; (c) compósito com 3% alumina; (d) compósito com 5% alumina.



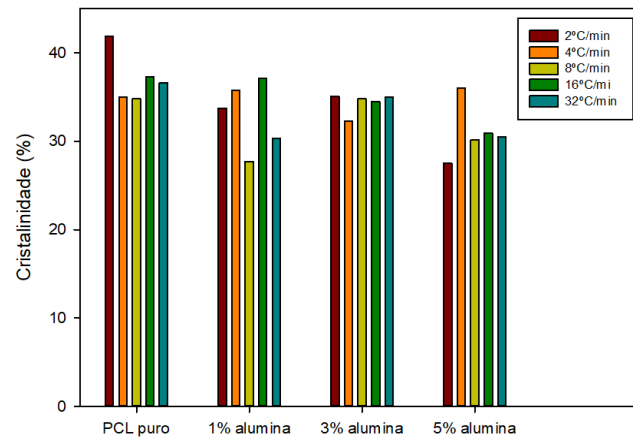
Fonte: Autor.

Figura 3 - Temperatura de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para a PCL pura e compósitos PCL/alumina.



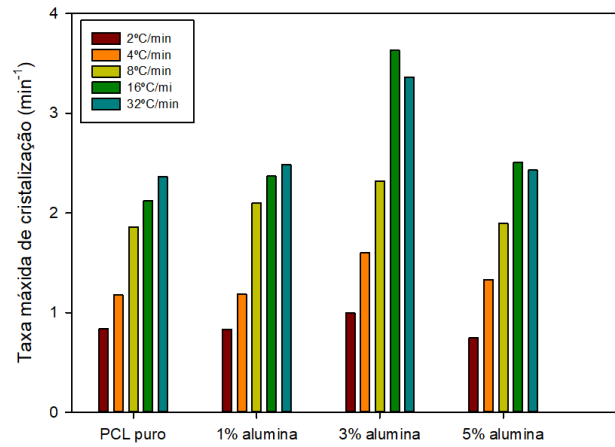
Fonte: Autor.

Figura 4 - Cristalinidade desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para a PCL pura e compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Figura 5 – Taxa máxima de cristalização desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para a PCL pura e compósitos PCL/alumina.



Fonte: Autor.

Tabela 1 – Dados da cristalização para a PCL pura.

PCL pura	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
$\Phi =$ 2°C/min	7,41	41,1	38,4	33,9	38,4	2,1	0,83	0,52	1,45	60,7	41,9
$\Phi =$ 4°C/min	7,04	39,2	35,7	29,8	35,9	3,0	1,18	0,73	0,92	50,8	35,0
$\Phi =$ 8°C/min	5,48	37,1	33,0	25,8	33,2	4,0	1,86	1,22	0,54	50,4	34,8
$\Phi =$ 16°C/min	6,22	34,6	28,4	15,5	29,1	6,9	2,12	1,38	0,40	54,1	37,3
$\Phi =$ 32°C/min	7,36	22,9	12,1	-17,4	13,8	12,8	2,36	1,51	0,35	53,1	36,6

Fonte: Autor.

Tabela 2 – Dados da cristalização para o compósito PCL/1% alumina.

PCL/1% alumina	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _C (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	C _{max} (min ⁻¹)	C _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _C (J/g)	ΔX _C (%)
Φ = 2°C/min	6,11	41,2	38,1	32,9	38,1	2,1	0,83	0,52	1,59	53,3	33,8
Φ = 4°C/min	6,48	38,7	35,5	29,6	35,8	3,1	1,18	0,77	0,83	51,8	35,8
Φ = 8°C/min	5,23	36,7	32,8	25,4	33,0	3,3	2,10	1,28	0,51	40,2	27,7
Φ = 16°C/min	6,22	34,9	29,1	17,2	29,7	6,1	2,37	1,54	0,38	53,8	37,1
Φ = 32°C/min	7,00	19,7	9,1	-11,6	10,2	11,8	2,49	1,63	0,34	44,0	30,3

Fonte: Autor.

Tabela 3 – Dados da cristalização para o compósito PCL/3% alumina.

PCL/3% alumina	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _C (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	C _{max} (min ⁻¹)	C _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _C (J/g)	ΔX _C (%)
Φ = 2°C/min	5,93	41,23	38,7	35,3	38,7	1,8	1,00	0,64	1,34	50,8	35,1
Φ = 4°C/min	7,29	38,84	36,7	32,5	36,8	2,4	1,60	1,09	0,59	46,8	32,3
Φ = 8°C/min	6,26	37,56	34,2	27,9	34,4	3,2	2,32	1,49	0,46	50,5	34,8
Φ = 16°C/min	6,65	35,38	31,5	23,4	31,7	4,0	3,63	2,31	0,28	50,1	34,5
Φ = 32°C/min	6,48	22,42	14,4	-2,2	15,4	9,1	3,36	2,18	0,26	50,8	35,0

Fonte: Autor.

Tabela 4 – Dados da cristalização para o compósito PCL/5% alumina.

PCL/5% alumina	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _C (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	C _{max} (min ⁻¹)	C _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _C (J/g)	ΔX _C (%)
Φ = 2°C/min	6,89	40,9	37,7	33,7	37,7	2,4	0,75	0,48	1,65	40,0	27,6
Φ = 4°C/min	7,59	39,4	36,1	29,7	36,1	2,7	1,33	0,81	0,88	52,2	36,0
Φ = 8°C/min	6,21	36,7	32,6	25,7	32,7	3,9	1,90	1,26	0,55	43,8	30,2
Φ = 16°C/min	6,94	33,9	28,5	15,6	29,1	5,6	2,51	1,51	0,35	44,8	30,9
Φ = 32°C/min	6,89	19,8	9,0	-11,6	10,1	12,3	2,43	1,61	0,34	44,3	30,5

Fonte: Autor.

Tabela 5 – Dados da cristalização para o compósito PCL/1% Nb₂O₅.

PCL/1% óxido de nióbio	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _C (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	C _{max} (min ⁻¹)	C _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _C (J/g)	ΔX _C (%)
Φ = 2°C/min	6,13	40,9	38,0	33,4	37,9	2,3	0,80	0,51	1,53	52,6	36,2
Φ = 4°C/min	7,92	38,2	34,7	29,2	34,8	3,0	1,21	0,78	0,92	49,5	34,2
Φ = 8°C/min	6,64	37,0	32,9	25,1	33,1	3,9	1,92	1,23	0,54	48,7	33,6
Φ = 16°C/min	5,63	34,4	28,8	17,6	29,7	6,2	2,39	1,54	0,37	52,0	35,8
Φ = 32°C/min	6,14	21,7	12,7	-4,3	13,8	10,1	3,07	2,03	0,29	50,4	34,7

Fonte: Autor.

Tabela 6 – Dados da cristalização para o compósito PCL/3% Nb₂O₅.

PCL/3% óxido de nióbio	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _C (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	C _{max} (min ⁻¹)	C _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _C (J/g)	ΔX _C (%)
Φ = 2°C/min	5,85	41,2	38,2	33,8	38,2	2,2	0,82	0,52	1,58	53,2	36,7
Φ = 4°C/min	6,55	39,0	35,6	30,4	35,6	2,9	1,26	0,82	0,89	42,7	29,5
Φ = 8°C/min	7,74	37,0	33,1	25,7	33,3	3,9	1,97	1,29	0,52	49,7	34,3
Φ = 16°C/min	6,57	34,9	29,8	17,8	30,3	5,1	2,80	1,73	0,35	53,4	36,8
Φ = 32°C/min	5,87	22,4	14,2	-1,8	15,3	9,1	3,37	2,18	0,27	52,4	36,1

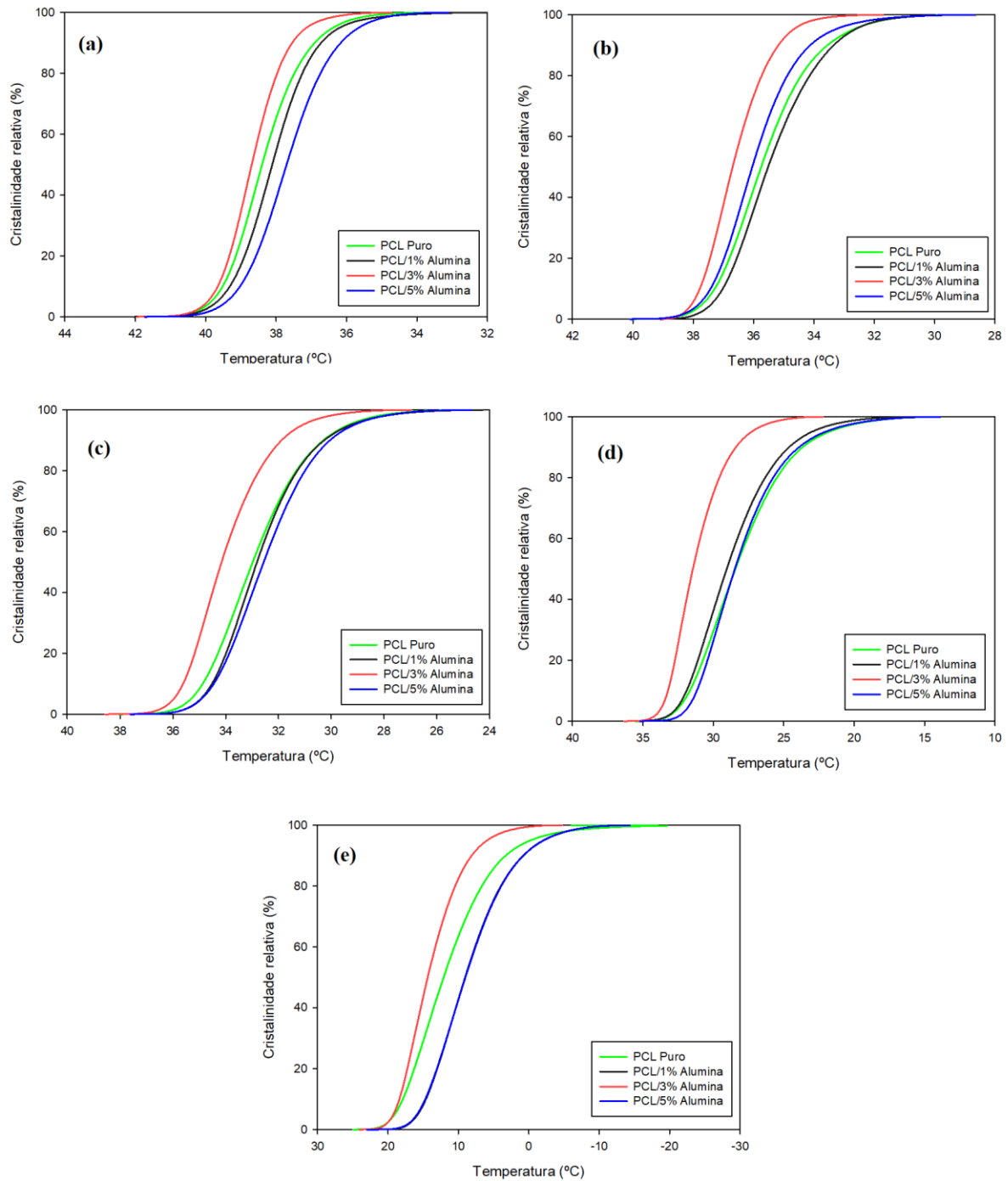
Fonte: Autor.

Tabela 7 – Dados da cristalização para o compósito PCL/5% Nb₂O₅.

PCL/5% óxido de nióbio	m _s (mg)	T _{0,1%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{99,9%} (°C)	T _C (°C)	ΔT _{1/2} (°C)	C _{max} (min ⁻¹)	C _{5-95%} (min ⁻¹)	τ _{1/2} (min)	ΔH _C (J/g)	ΔX _C (%)
Φ = 2°C/min	7,43	40,7	37,9	33,1	37,9	2,2	0,84	0,54	1,49	53,2	36,7
Φ = 4°C/min	7,90	39,2	36,1	30,7	36,1	2,7	1,40	0,92	0,83	51,2	35,3
Φ = 8°C/min	5,85	37,1	33,0	26,3	33,3	3,9	1,95	1,30	0,53	50,4	34,8
Φ = 16°C/min	7,48	34,5	29,7	19,6	30,3	5,6	2,69	1,79	0,33	52,3	36,1
Φ = 32°C/min	5,80	17,2	7,1	-8,6	8,3	11,8	2,62	1,87	0,33	48,4	33,4

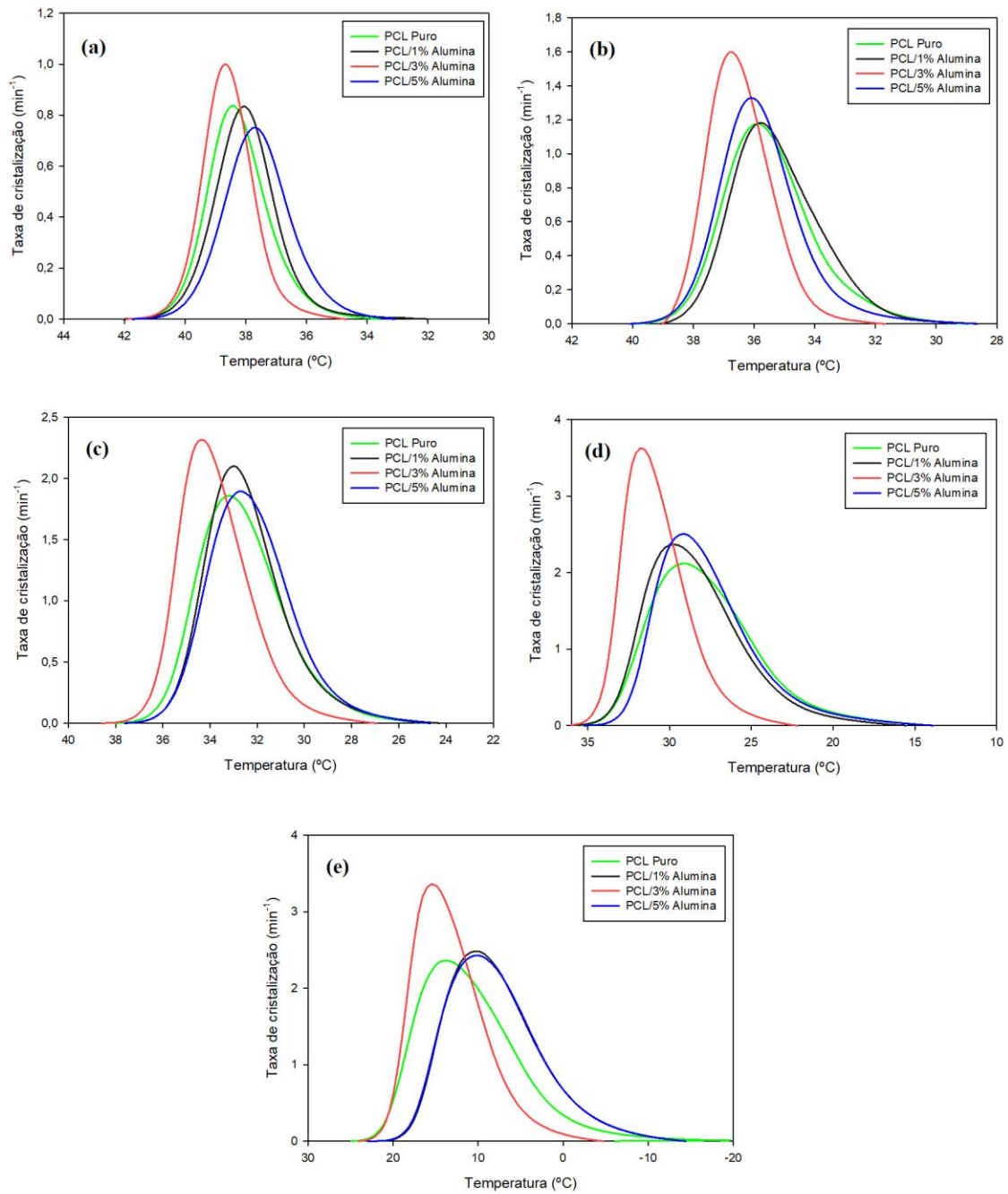
Fonte: Autor.

Figura 6 - Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para a PCL pura e os compósitos com alumina. (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min.



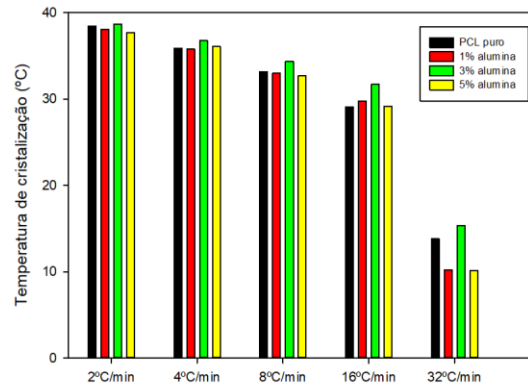
Fonte: Autor.

Figura 7 - Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para a PCL e os compósitos com alumina. (a) 2°C/min; (b) 4°C/min; (c) 8°C/min; (d) 16°C/min; (e) 32°C/min.



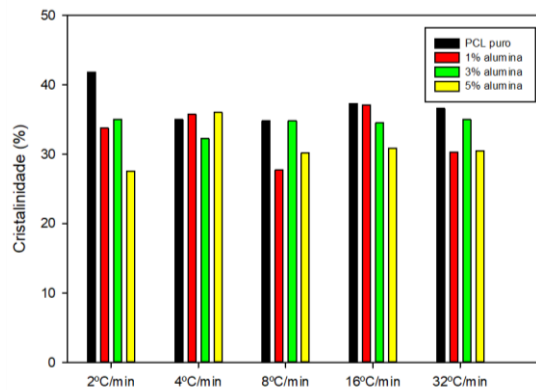
Fonte: Autor.

Figura 8 - Temperatura de cristalização para a PCL pura e compósitos com alumina para uma mesma taxa de cristalização.



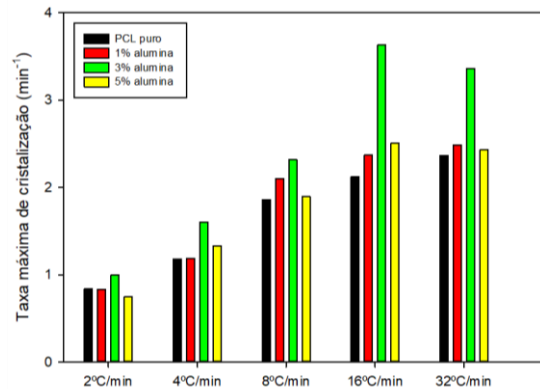
Fonte: Autor.

Figura 9 - Cristalinidade desenvolvida no evento de cristalização para a PCL pura e compósitos com alumina para uma mesma taxa de cristalização.



Fonte: Autor.

Figura 10 – Taxa máxima de cristalização desenvolvida para a PCL pura e compósitos com alumina para uma mesma taxa de cristalização.



Fonte: Autor.

APÊNDICE F – RESULTADOS DE SUPER-RESFRIAMENTO

Tabela 1 – Dados do super-resfriamento para os compósitos com Al_2O_3 .

Taxa de resfriamento	ΔT_{SR}			
	PCL pura	PCL/1% alumina	PCL/3% alumina	PCL/5% alumina
2°C/min	19,7	20,0	19,4	20,9
4°C/min	22,0	21,6	20,7	21,4
8°C/min	23,7	25,2	22,8	25,9
16°C/min	29,8	28,5	25,3	30,4
32°C/min	46,7	52,9	43,1	54,8

Fonte: Autor.

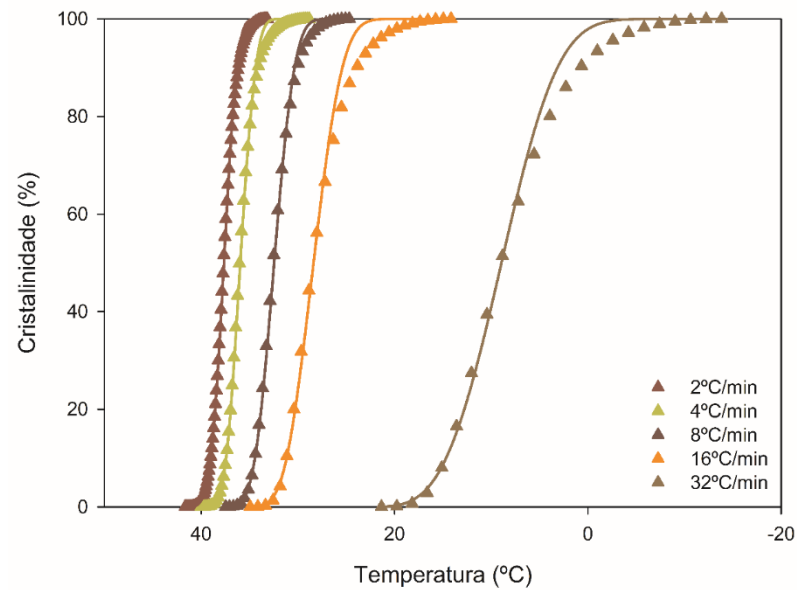
Tabela 2 – Dados do super-resfriamento para os compósitos com Nb_2O_5

Taxa de resfriamento	ΔT_{SR}			
	PCL pura	PCL/1% pentóxido de nióbio	PCL/3% pentóxido de nióbio	PCL/5% pentóxido de nióbio
2°C/min	19,7	20,7	19,9	20,3
4°C/min	22,0	22,3	22,6	21,4
8°C/min	23,7	24,4	24,9	24,6
16°C/min	29,8	28,2	27,4	27,6
32°C/min	46,7	44,9	42,4	52,8

Fonte: Autor.

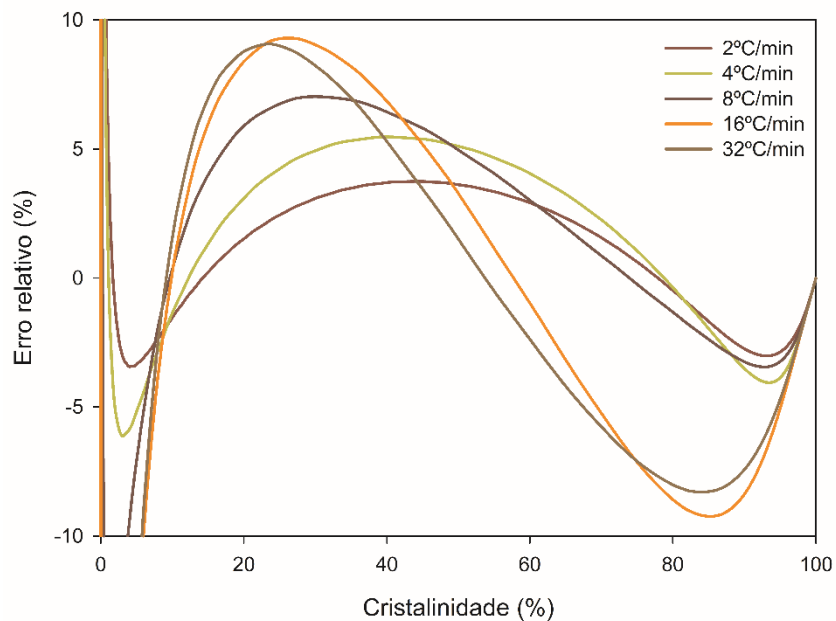
APÊNDICE G – RESULTADOS DO MODELO DE PSEUDO-AVRAMI

Figura 1 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Pseudo-Avrami (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para PCL/5% de alumina.



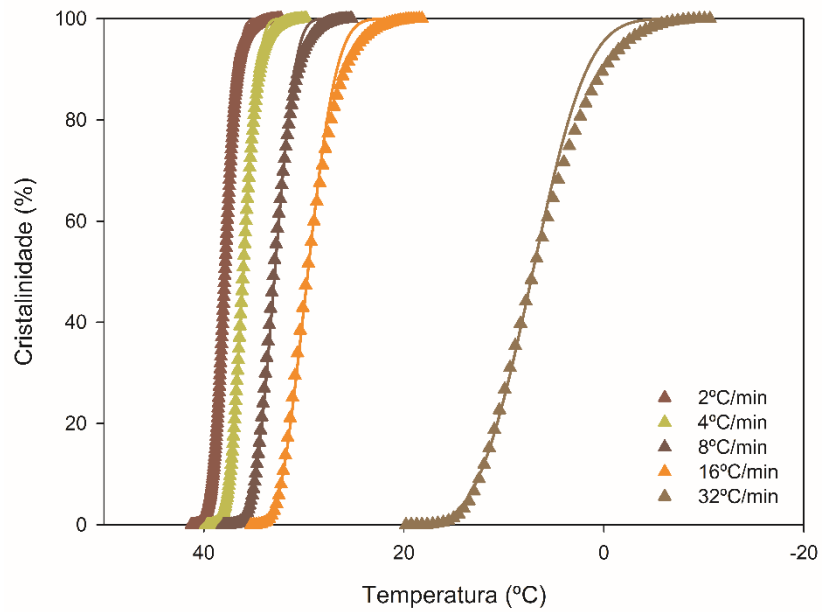
Fonte: Autor.

Figura 2 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para a PCL/5% de alumina.



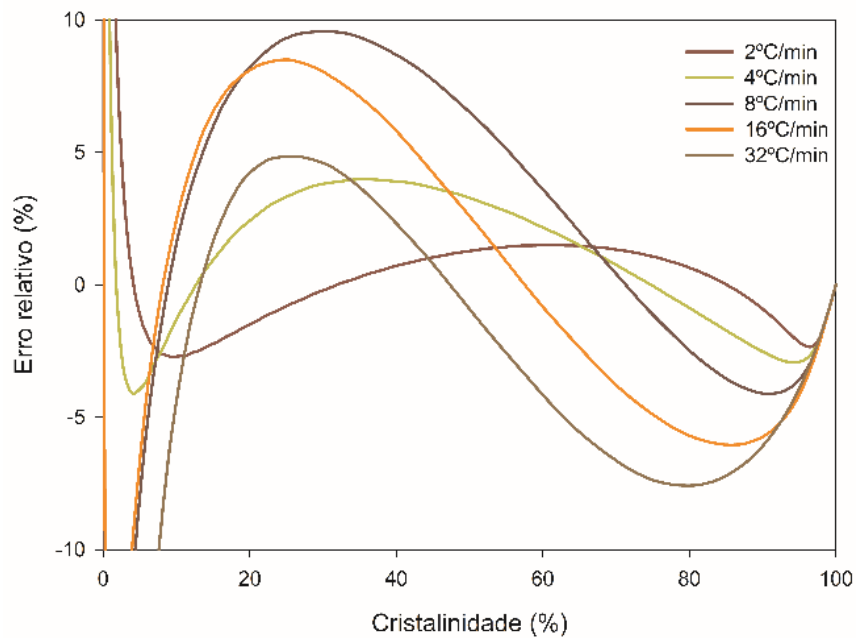
Fonte: Autor.

Figura 3 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Pseudo-Avrami (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para PCL/5% de pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Figura 4 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para a PCL/5% de pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

APÊNDICE H – RESULTADOS DO MODELO DE OZAWA

Tabela 1 – Matriz de Ozawa para a PCL.

ϕ T	2,0	4,0	8,0	16,0	32,0
39,0	-1,25	-6,08	-	-	-
36,0	1,23	-0,58	-4,24	-	-
33,0	-	1,02	-0,38	-3,81	-
30,0	-	1,87	0,93	-1,05	-
27,0	-	-	1,63	0,09	-
24,0	-	-	-	0,78	-8,82
21,0	-	-	-	1,20	-4,61
18,0	-	-	-	1,55	-2,31
15,0	-	-	-	2,07	-1,07

Fonte: Autor.

Tabela 2 - Matriz Transposta de Ozawa para a PCL.

T $\ln(\phi)$	39,0	36,0	33,0	30,0	27,0	24,0	21,0	18,0	15,0
0,69	-1,25	1,23	-	-	-	-	-	-	-
1,39	-6,08	-0,58	1,02	1,87	-	-	-	-	-
2,08	-	-4,24	-0,38	0,93	1,63	-	-	-	-
2,77	-	-	-3,81	-1,05	0,09	0,78	1,20	1,55	2,07
3,47	-	-	-	-	-	-8,82	-4,61	-2,31	-1,07

Fonte: Autor.

Tabela 3 – Matriz de Ozawa para a PCL/5% alumina.

ϕ T	2,0	4,0	8,0	16,0	32,0
39,0	-2,20	-5,77	-	-	-
36,0	0,93	-0,32	-5,05	-	-
33,0	-	1,19	-0,68	-5,06	-
30,0	-	1,86	0,85	-1,18	-
27,0	-	-	1,59	0,15	-
24,0	-	-	-	0,82	-
21,0	-	-	-	1,23	-8,94
18,0	-	-	-	1,57	-4,75
15,0	-	-	-	2,07	-2,41

Fonte: Autor.

Tabela 4 - Matriz Transposta de Ozawa para a PCL/5% alumina.

$\begin{matrix} T \\ \ln(\phi) \end{matrix}$	39,0	36,0	33,0	30,0	27,0	24,0	21,0		18,0	15,0
0,69	-2,20	0,93	-	-	-	-	-		-	-
1,39	-5,77	-0,32	1,19	1,86	-	-	-		-	-
2,08	-	-5,05	-0,68	0,85	1,59	-	-		-	-
2,77	-	-	-5,06	-1,18	0,15	0,82	1,23		1,57	2,07
3,47	-	-	-	-	-	-	-8,94		-4,75	-2,41

Fonte: Autor.

Tabela 5 – Matriz de Ozawa para a PCL/5% pentóxido de nióbio.

$\begin{matrix} T \\ \phi \end{matrix}$	2,0	4,0	8,0	16,0	32,0
39,0	-2,09	-6,27	-	-	-
36,0	1,12	-0,27	-4,36	-	-
33,0	1,98	1,35	-0,34	-3,60	-
30,0	-	2,34	1,01	-0,52	-
27,0	-	-	1,73	0,56	-
24,0	-	-	-	1,19	-
21,0	-	-	-	1,66	-
18,0	-	-	-	-	-8,10
15,0	-	-	-	-	-4,32

Fonte: Autor.

Tabela 6 - Matriz Transposta de Ozawa para a PCL/5% pentóxido de nióbio.

$\begin{matrix} T \\ \ln(\phi) \end{matrix}$	39,0	36,0	33,0	30,0	27,0	24,0	21,0	18,0	15,0
0,69	-2,09	1,12	1,98	-	-	-	-	-	-
1,39	-6,27	-0,27	1,35	2,34	-	-	-	-	-
2,08	-	-4,36	-0,34	1,01	1,73	-	-	-	-
2,77	-	-	-3,60	-0,52	0,56	1,19	1,66	-	-
3,47	-	-	-	-	-	-	-	-8,10	-4,32

Fonte: Autor.

Figura 1 - Plots de Ozawa y versus $\ln \phi$ para cada temperatura para a PCL/5% alumina.

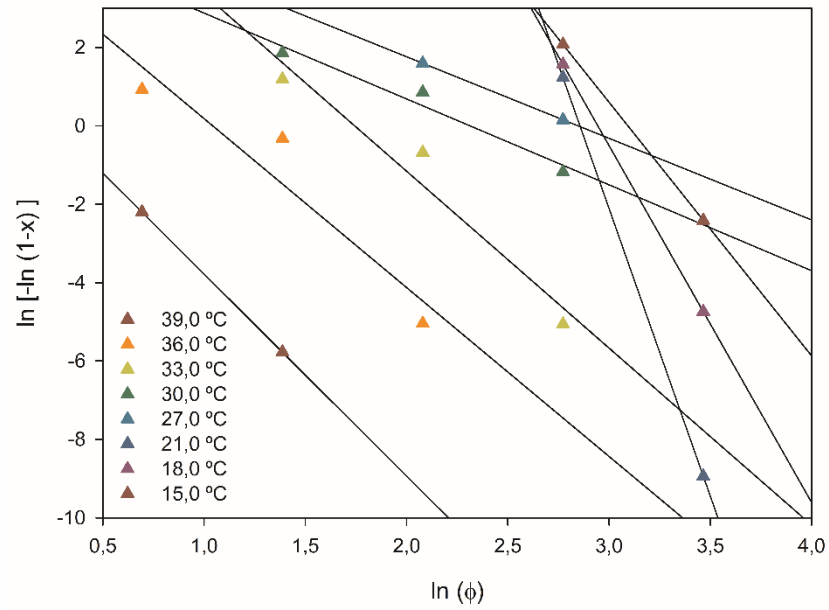


Figura 2 - Plots de Ozawa y versus $\ln \phi$ para cada temperatura para a PCL/5% pentóxido de nióbio.

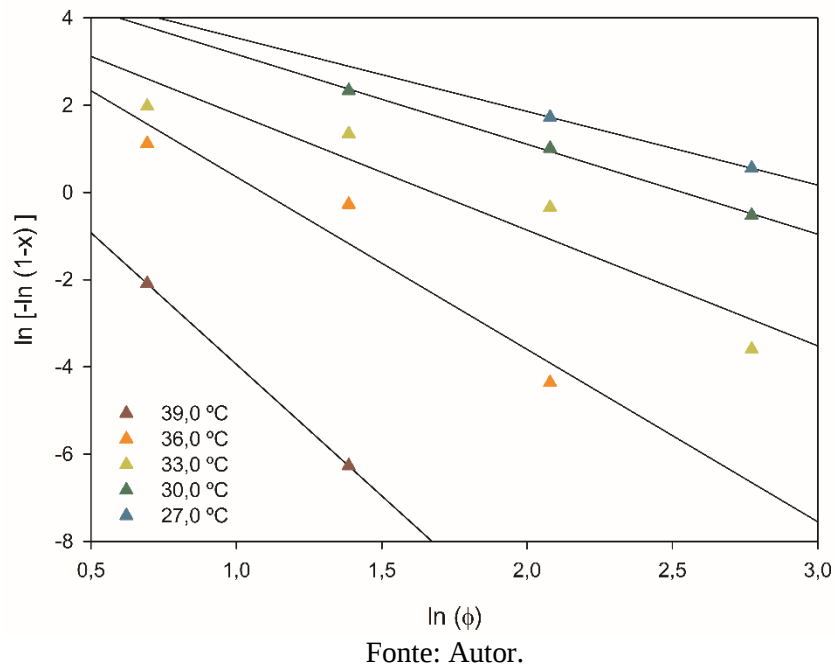
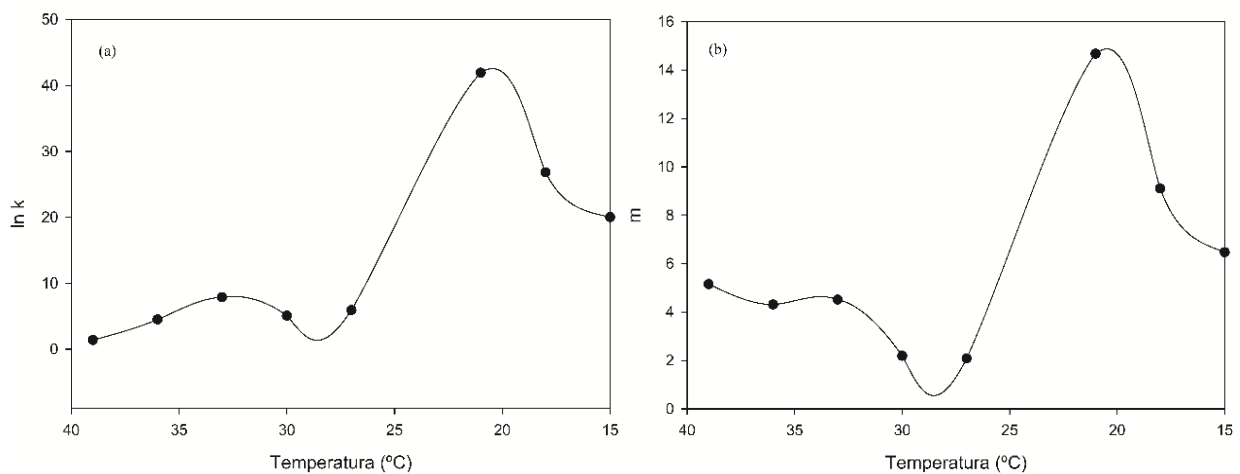


Tabela 7 - Parâmetros de Ozawa para cada plot para PCL/5% alumina e PCL/5% pentóxido de nióbio

Composição	T (°C)	ln k	k (min.°C ⁻¹) ^m	M	r ²
PCL / 5% alumina	39,0	1,37 ± 0,00	3,94	5,15 ± 0,00	1
	36,0	4,49 ± 2,17	89,12	4,31 ± 1,45	0,8985
	33,0	7,86 ± 3,25	2591,52	4,51 ± 1,04	0,9493
	30,0	5,06 ± 0,92	157,59	2,19 ± 0,43	0,9632
	27,0	5,92 ± 0,00	372,41	2,08 ± 0,00	1
	21,0	41,91 ± 0,00	1,59 x 10 ¹⁸	14,67 ± 0,00	1
	18,0	26,81 ± 0,00	4,40 x 10 ¹¹	9,11 ± 0,00	1
	15,0	20,01 ± 0,00	4,90 x 10 ⁸	6,47 ± 0,00	1
PCL / 5% pentóxido de nióbio	39,0	2,09 ± 0,00	8,08	6,03 ± 0,00	1
	36,0	4,31 ± 1,68	74,44	3,96 ± 1,12	0,9259
	33,0	4,45 ± 1,14	85,63	2,65 ± 0,60	0,9073
	30,0	5,23 ± 0,19	186,79	2,06 ± 0,09	0,9982
	27,0	5,23 ± 0,00	186,79	1,69 ± 0,00	1

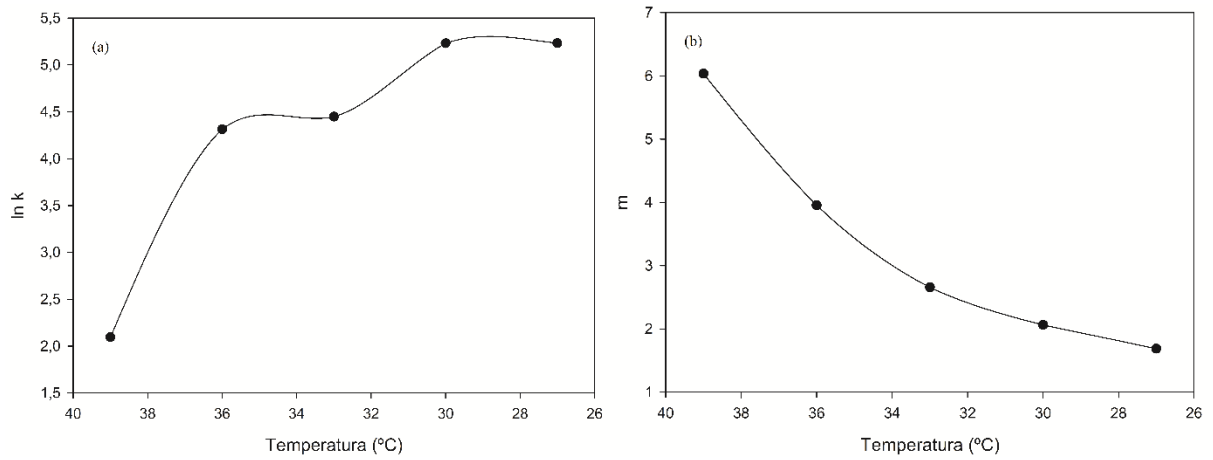
Fonte: Autor.

Figura 3 – (a) Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura (b) dependência do expoente de Ozawa com a temperatura para a PCL/5% alumina.



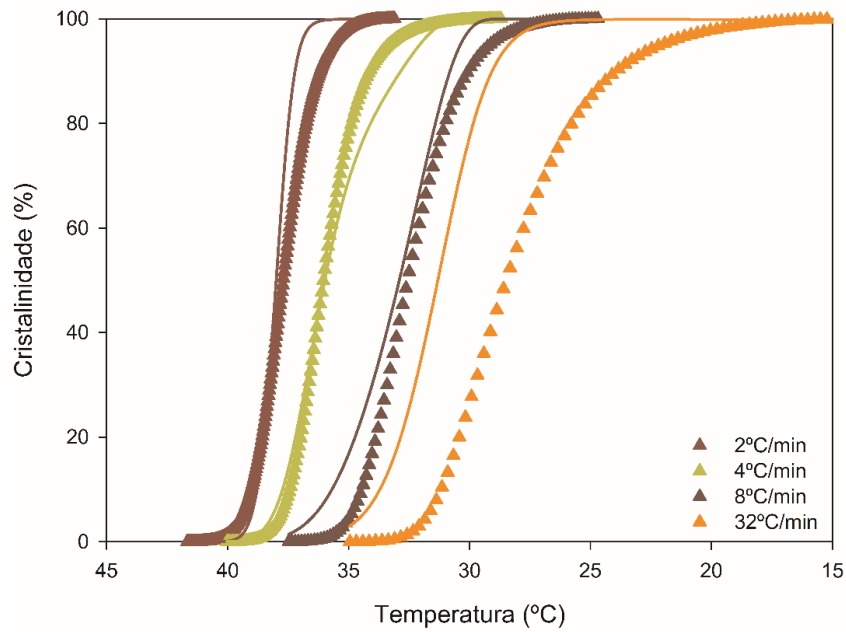
Fonte: Autor.

Figura 4 – (a) Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura (b) dependência do expoente de Ozawa com a temperatura para a PCL/5% pentóxido de nióbio.



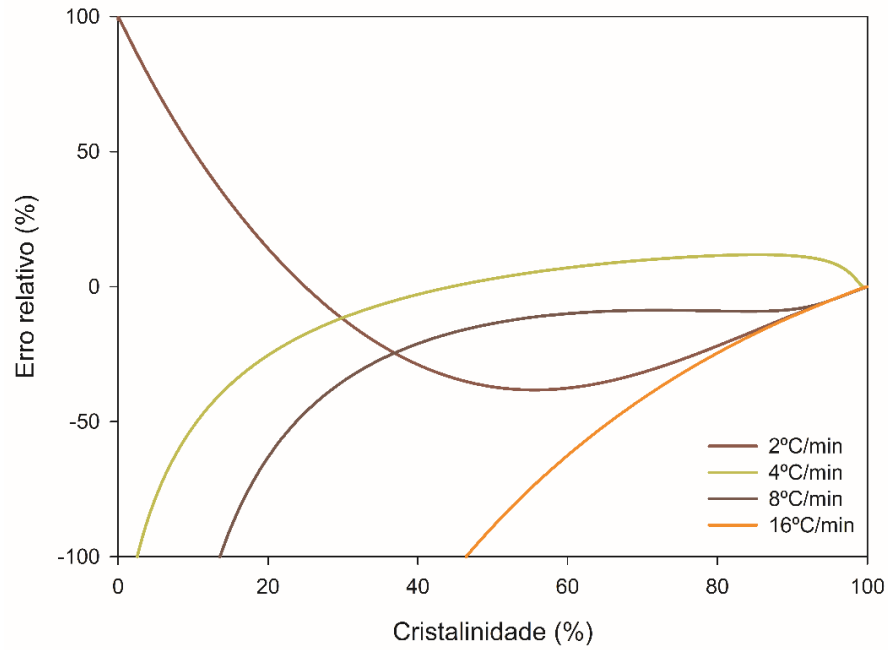
Fonte: Autor.

Figura 5 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Ozawa (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para PCL/5% alumina.



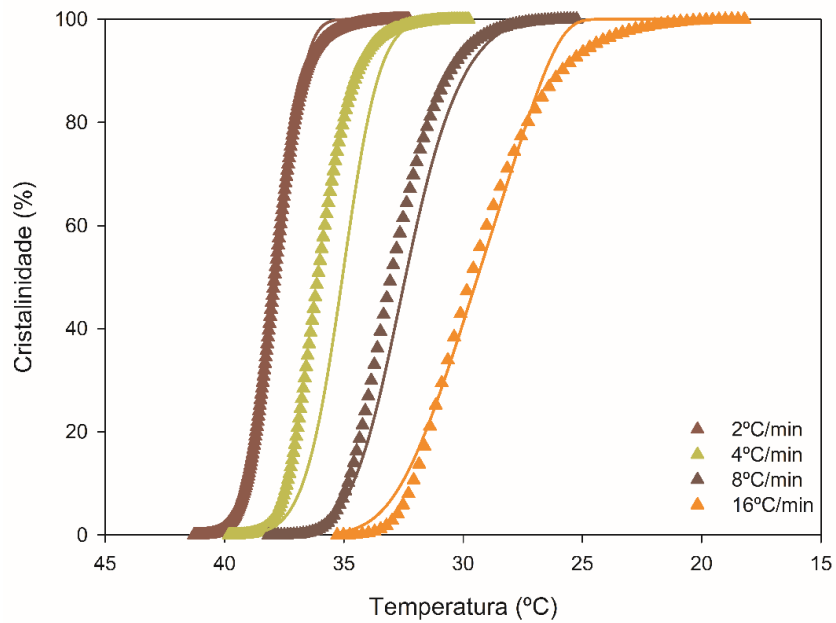
Fonte: Autor.

Figura 6 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para a PCL/5% de alumina.



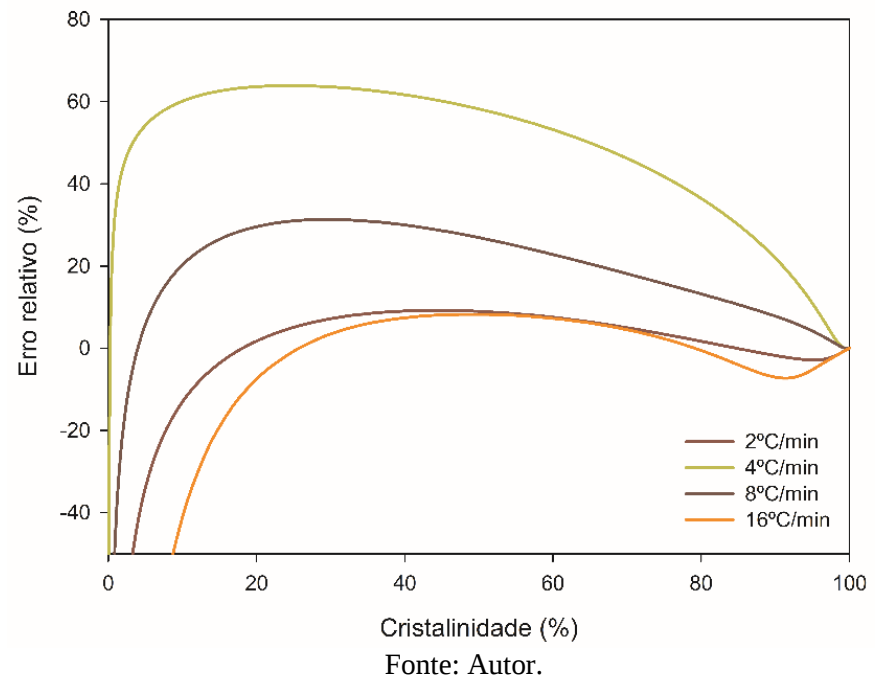
Fonte: Autor.

Figura 7 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Ozawa (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para PCL/5% pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

Figura 8 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para a PCL/5% pentóxido de nióbio.



APÊNDICE I – RESULTADOS DO MODELO DE MO

Tabela I1 - Valores interpolados do $\ln(\tau)$ em função da cristalinidade relativa constante e taxa de resfriamento para a PCL.

Taxa (°C/min)	Cristalinidade relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
2	0,10	0,27	0,38	0,47	0,54	0,61	0,68	0,76	0,88
4	-0,37	-0,19	-0,08	0,01	0,09	0,17	0,25	0,34	0,48
8	-0,89	-0,71	-0,60	-0,50	-0,42	-0,33	-0,25	-0,16	-0,03
16	-1,38	-1,15	-1,00	-0,88	-0,77	-0,67	-0,56	-0,45	-0,29
32	-1,49	-1,27	-1,13	-1,00	-0,89	-0,78	-0,67	-0,55	-0,39

Fonte: Autor.

Tabela I2 - Valores interpolados do $\ln(\tau)$ em função da cristalinidade relativa constante e taxa de resfriamento para PCL/5% alumina.

Taxa (°C/min)	Cristalinidade relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
2	0,31	0,47	0,57	0,65	0,72	0,78	0,85	0,92	1,02
4	-0,37	-0,20	-0,09	-0,01	0,07	0,13	0,21	0,29	0,41
8	-0,90	-0,72	-0,60	-0,50	-0,42	-0,34	-0,26	-0,17	-0,05
16	-1,33	-1,15	-1,02	-0,92	-0,82	-0,73	-0,63	-0,51	-0,34
32	-1,47	-1,26	-1,12	-1,00	-0,89	-0,79	-0,68	-0,57	-0,41

Fonte: Autor.

Tabela I3 - Valores interpolados do $\ln(\tau)$ em função da cristalinidade relativa constante e taxa de resfriamento para PCL/5% pentóxido de nióbio.

Taxa (°C/min)	Cristalinidade relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
2	0,12	0,30	0,41	0,49	0,56	0,63	0,70	0,77	0,87
4	-0,45	-0,28	-0,17	-0,08	-0,01	0,06	0,14	0,21	0,32
8	-0,84	-0,68	-0,57	-0,48	-0,40	-0,32	-0,24	-0,15	-0,04
16	-1,55	-1,34	-1,20	-1,08	-0,98	-0,88	-0,77	-0,66	-0,51
32	-1,43	-1,24	-1,11	-1,00	-0,90	-0,81	-0,71	-0,61	-0,48

Fonte: Autor.

Figura 1 - Plot de Mo para valores seletos da cristalinidade relativa (x) para PCL/5% alumina.

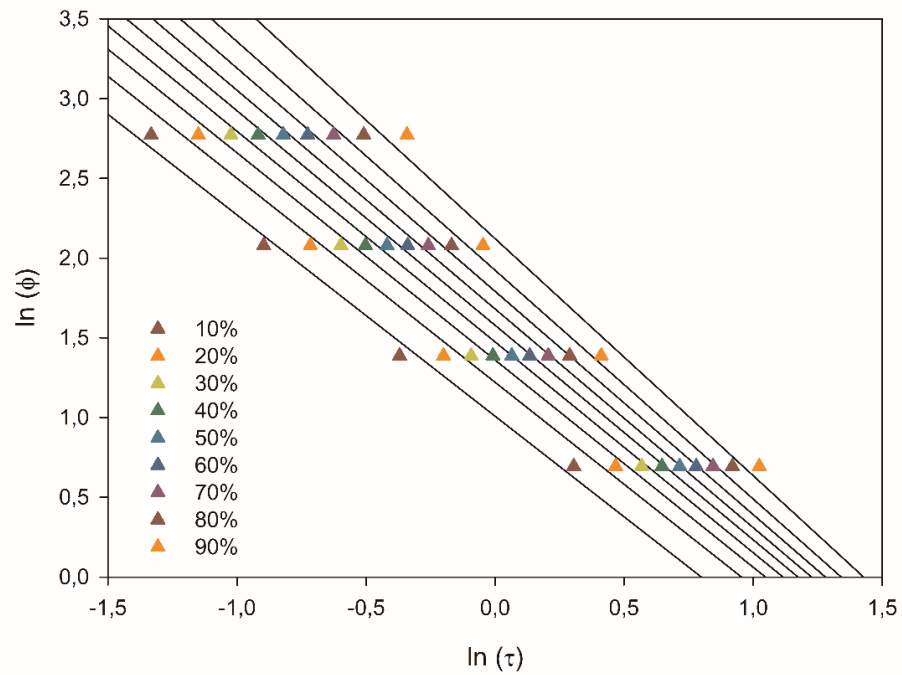


Figura I2 - Plot de Mo para valores seletos da cristalinidade relativa (x) para PCL/5% pentóxido de nióbio.

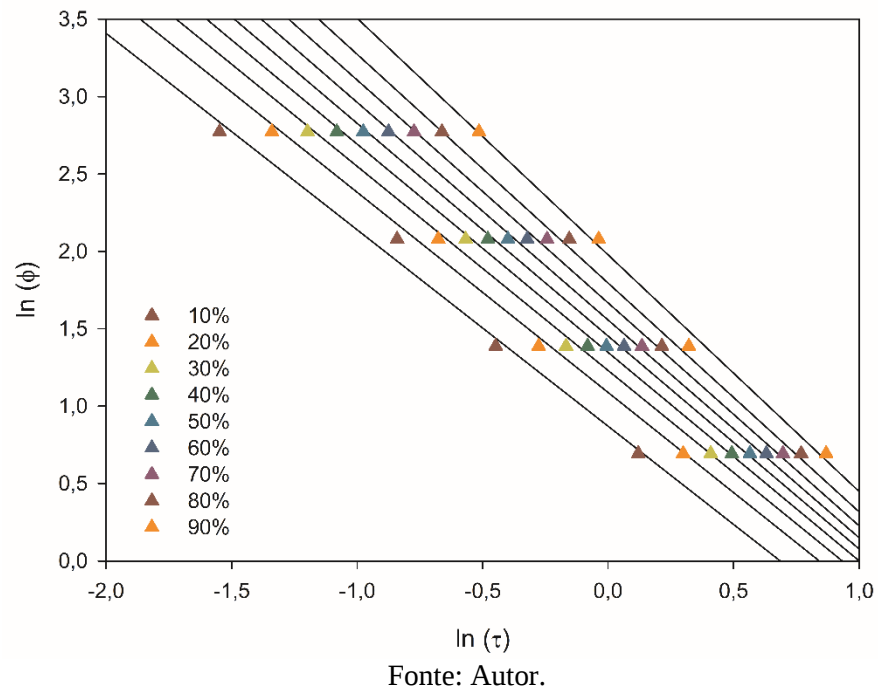
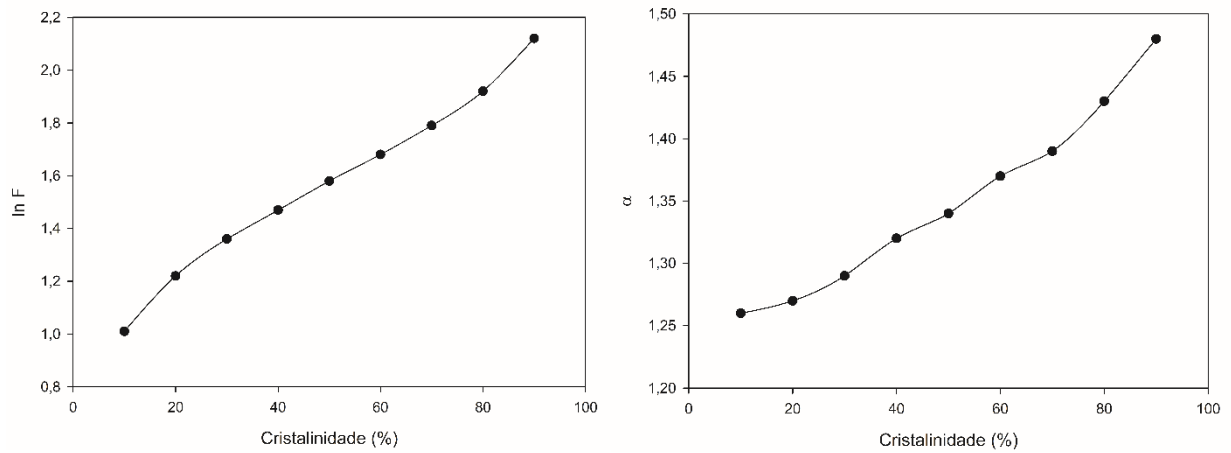


Tabela I4 - Parâmetros de Mo e suas incertezas versus cristalinidade relativa

Amostras	X	lnF	F	A	r ²
PCL / 5% alumina	10	1,01 ± 0,07	2,75	1,26 ± 0,09	0,9903
	20	1,22 ± 0,06	3,39	1,27 ± 0,09	0,9904
	30	1,36 ± 0,06	3,90	1,29 ± 0,09	0,9900
	40	1,47 ± 0,06	4,34	1,32 ± 0,10	0,9891
	50	1,58 ± 0,06	4,85	1,34 ± 0,10	0,9880
	60	1,68 ± 0,06	5,36	1,37 ± 0,11	0,9865
	70	1,79 ± 0,06	5,98	1,39 ± 0,12	0,9845
	80	1,92 ± 0,07	6,82	1,43 ± 0,14	0,9815
	90	2,12 ± 0,09	8,33	1,48 ± 0,16	0,9763
PCL / 5% pentóxido de nióbio	10	0,87 ± 0,09	2,39	1,27 ± 0,09	0,9886
	20	1,09 ± 0,06	2,97	1,29 ± 0,08	0,9919
	30	1,23 ± 0,05	3,42	1,32 ± 0,07	0,9935
	40	1,35 ± 0,05	3,86	1,35 ± 0,07	0,9943
	50	1,45 ± 0,04	4,26	1,37 ± 0,07	0,9948
	60	1,56 ± 0,04	4,76	1,41 ± 0,07	0,9949
	70	1,67 ± 0,04	5,32	1,44 ± 0,07	0,9949
	80	1,79 ± 0,04	5,99	1,48 ± 0,08	0,9946
	90	1,98 ± 0,04	7,24	1,53 ± 0,08	0,9942

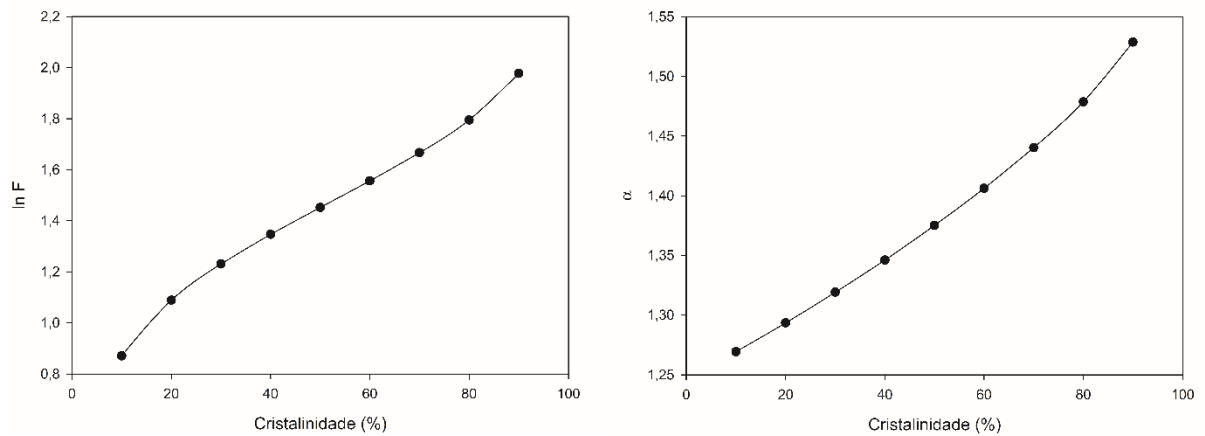
Fonte: Autor.

Figura I3 – Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para a PCL/5% alumina.



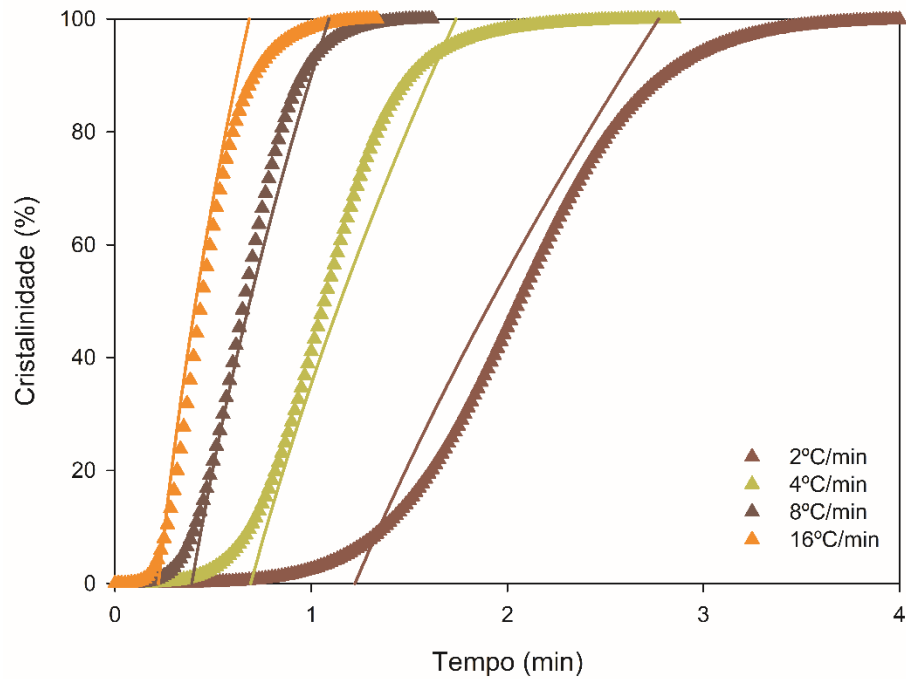
Fonte: Autor.

Figura 4 – Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para a PCL/5% pentóxido de nióbio.



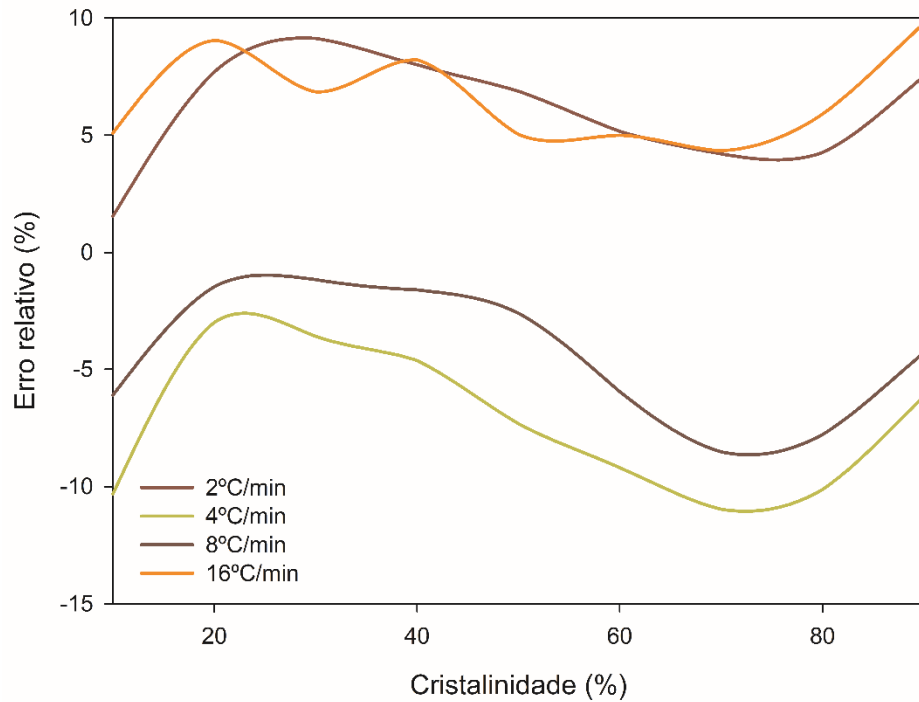
Fonte: Autor.

Figura 5 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Mo (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para PCL/5% alumina.



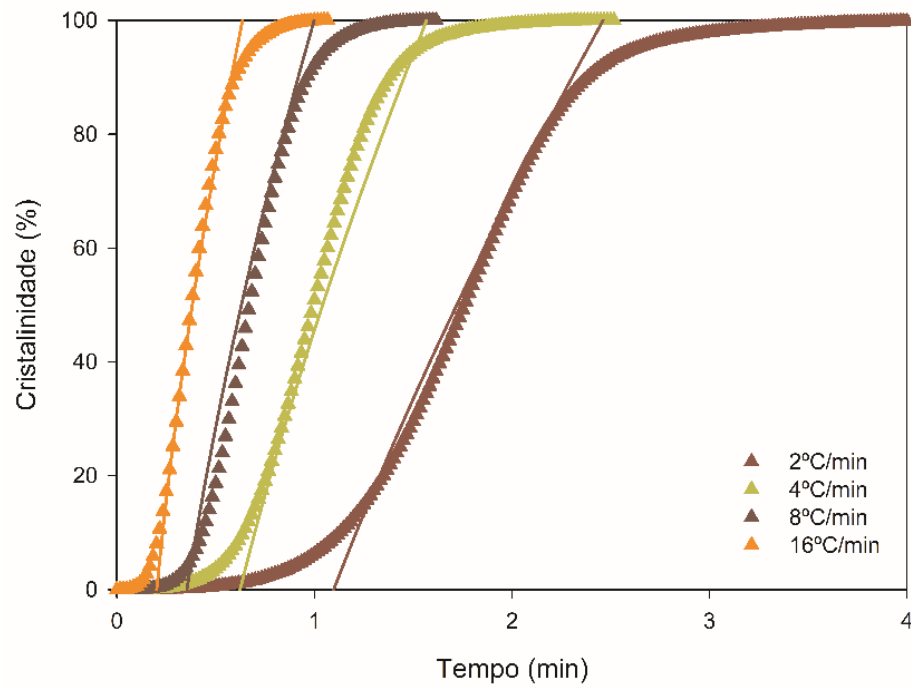
Fonte: Autor.

Figura 6 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para PCL/5% alumina.



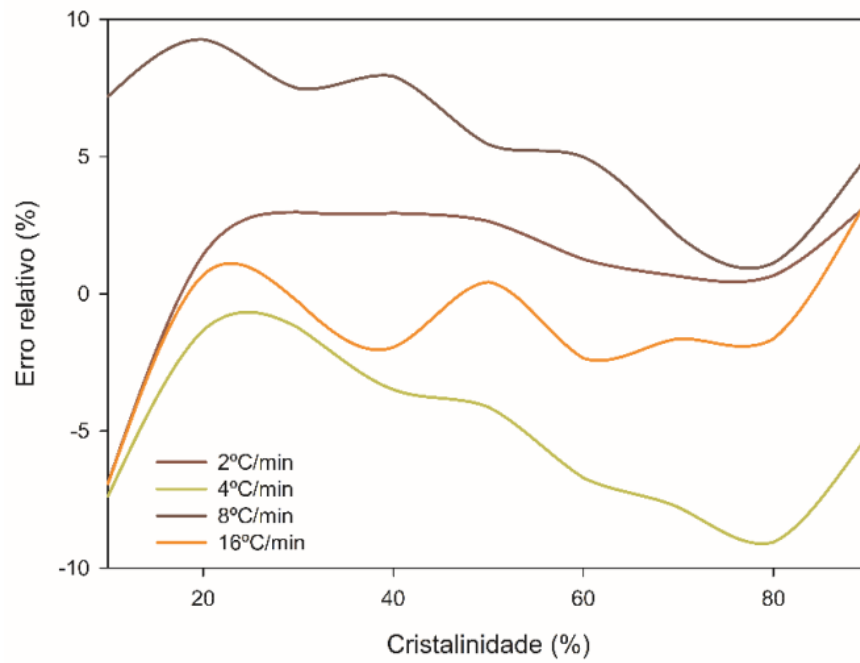
Fonte: Autor.

Figura 7 - Resultados experimentais (triângulos) e resultados preditos pelo modelo de Mo (linhas) para cristalinidade relativa *versus* temperatura para PCL/5% pentóxido de nióbio



Fonte: Autor.

Figura I8 - Erro relativo *versus* cristalinidade experimental para PCL/5% pentóxido de nióbio.



Fonte: Autor.

ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DO Nb_2O_5 REALIZADO POR ARAÚJO (2016)

- Espalhamento dinâmico de luz*

Os resultados da distribuição de tamanho da partícula para a amostra de Nb_2O_5 em pó estão dispostos na Tabela A1 e na Figura A1. É possível observar que quase 70% do tamanho das partículas está compreendido entre 45 e 91 μm .

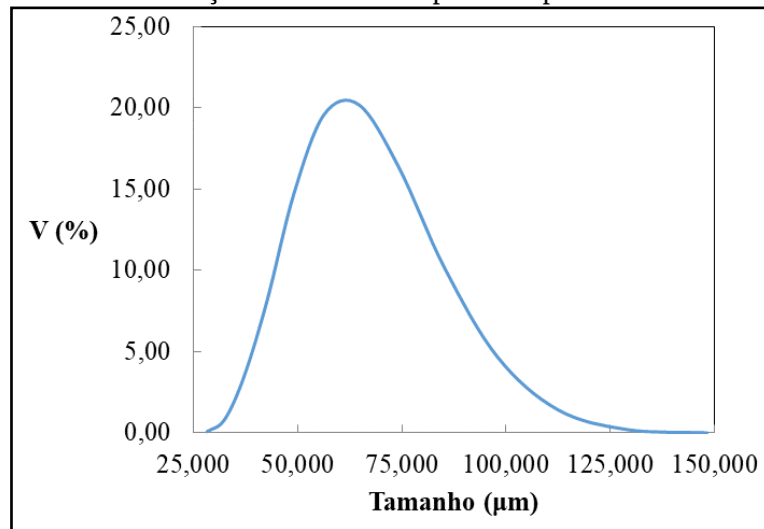
Tabela 1 – Distribuição de tamanho de partícula para a amostra de Nb_2O_5 em pó.

i	Ai	Ai	v (%)		Ai	Ai	v (%)
1	26,303	30,200	0,08	8	69,183	79,433	16,33
2	30,200	34,674	0,82	9	79,433	91,201	10,13
3	34,674	39,811	3,56	10	91,201	104,713	4,68
4	39,811	45,709	8,24	11	104,713	120,226	1,43
5	45,709	52,481	14,72	12	120,226	138,038	0,21
6	52,481	60,256	19,60	13	138,038	158,489	0,01
7	60,256	69,183	20,19				

i = intervalo de classe; ai = limite inferior do intervalo de classe i; Ai = limite superior do intervalo de classe i e v = frequência relativa do intervalo de classe i.

Fonte: Araújo, 2016.

Figura 1 – Curva de distribuição de tamanho de partícula para a amostra de Nb_2O_5 em pó.

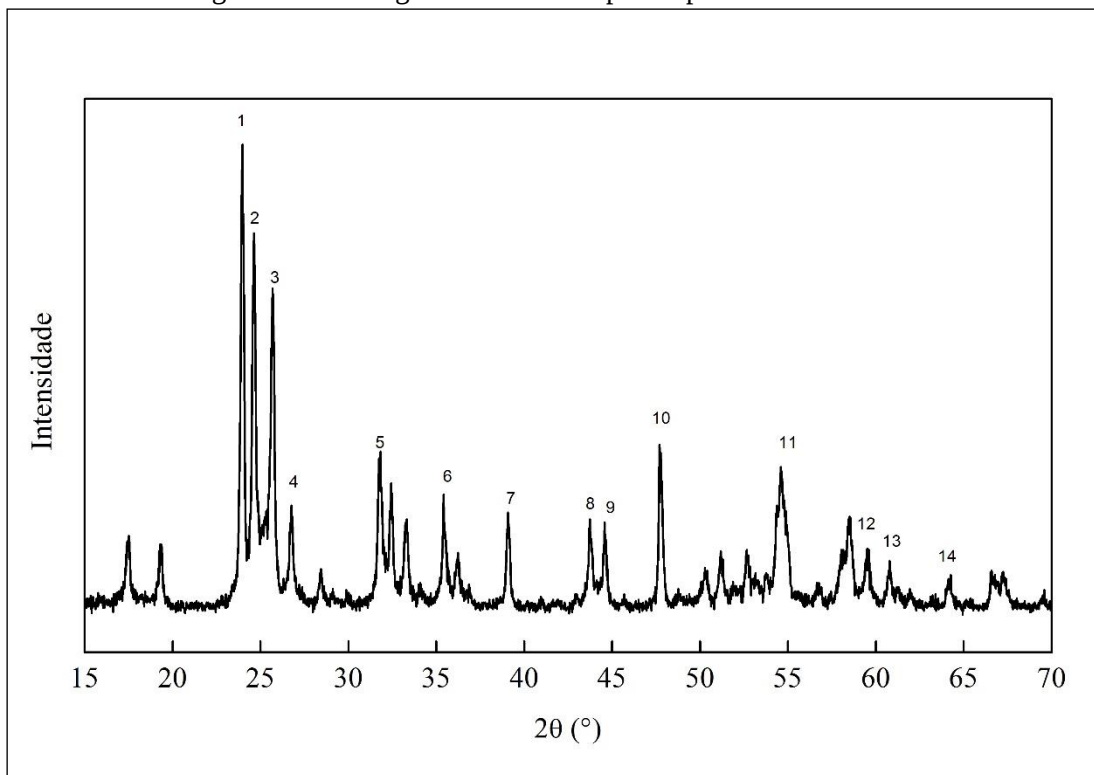


Fonte: Araújo (2016).

- Difração de raios-X*

O difratograma de raios-X da amostra de Nb_2O_5 é mostrado na Figura A2.

Figura 2 - Difratograma de raios-X para o pentóxido de nióbio.



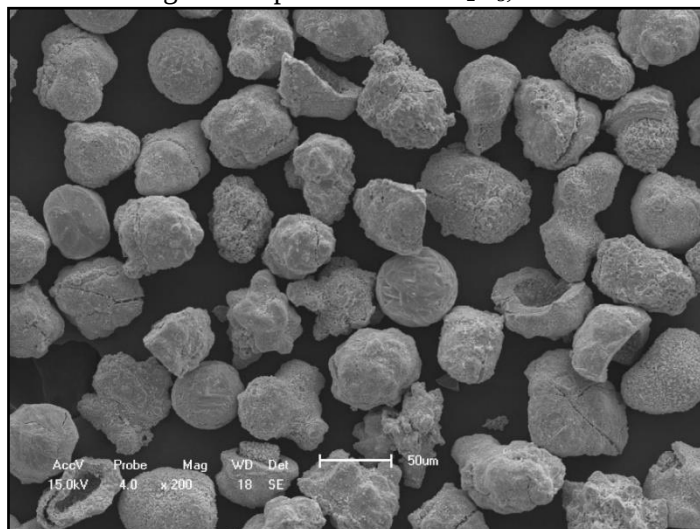
Fonte: Araújo (2016).

O resultado obtido por Araújo (2016) foi compatível com Marin *et al.* (2014) que obtiveram o difratograma de raios-X de uma amostra de Nb_2O_5 comercial adquirida da Alfa Aesar, que também foi semelhante ao da amostra fornecida pela CBMM.

- *Microscopia eletrônica de varredura*

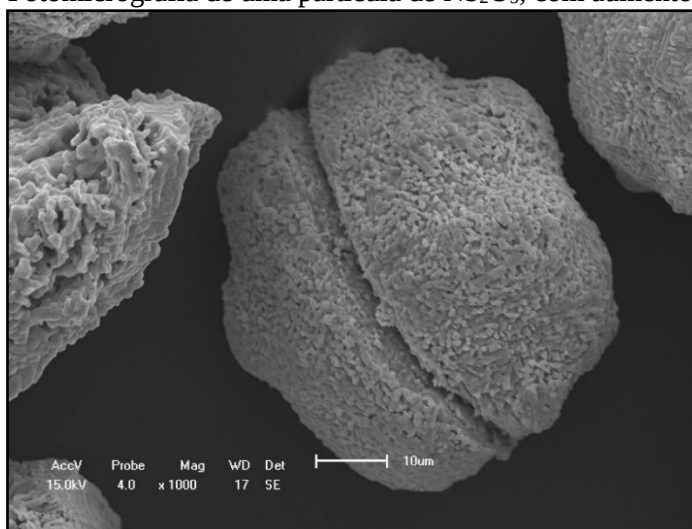
Nas Figuras A3 e A4 são apresentadas fotomicrografias das partículas da amostra de Nb_2O_5 , que apresentam, em sua maioria, formato irregular.

Figura 3 - Fotomicrografia de partículas de Nb_2O_5 , com aumento de 200 X.



Fonte: Araújo (2016).

Figura 4 - Fotomicrografia de uma partícula de Nb_2O_5 , com aumento de 1000 X.



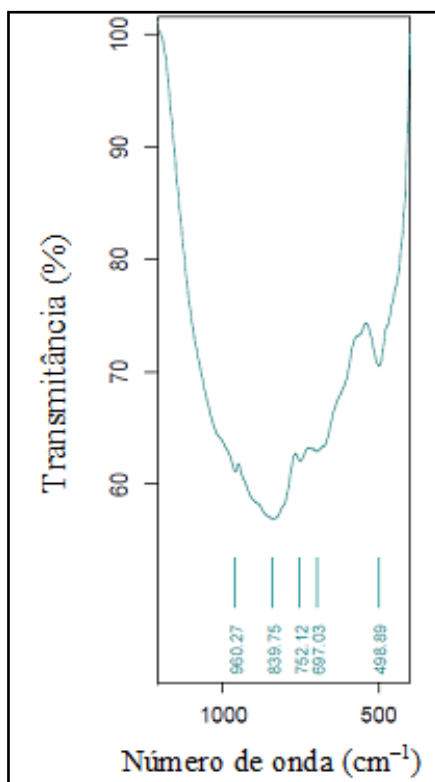
Fonte: Araújo (2016).

Pode-se observar que a morfologia da amostra de Nb_2O_5 é composta, em sua maioria, por partículas irregulares. Resultado semelhante ao observado por Leitune *et al.* (2013).

- *Espectroscopia no infravermelho médio*

O espectro de FTIR da amostra de Nb_2O_5 em pó é apresentado na Figura A5. Foi destacada apenas a faixa espectral de $(1200 - 400) \text{ cm}^{-1}$, que apresentou picos em torno de: 960, 840, 750, 700 e 500 cm^{-1} .

Figura 5 – Espectro de FTIR da amostra de Nb₂O₅ em pó.



Fonte: Araújo (2016).

Conforme Griesmar *et al.* (1991), os picos na faixa de 1000 a 500 cm⁻¹ são originários dos diferentes modos vibracionais envolvendo as ligações entre os átomos de nióbio e oxigênio.

GRIESMAR, P.; PAPIN, G.; SANCHEZ, C.; LIVAGE, J. Sol-gel route to niobium pentoxide. **Chemistry of Materials**, v. 3, p. 335-339, 1991.

LEITUNE, V.C.B.; COLLARESA, F.M.; TAKIMI, A.; LIMA, G.B.; PETZHOLD, C.L.; BERGMANN, C.P.; SAMUELA, S.M.W. Niobium pentoxide as a novel filler for dental adhesive resin. **Journal of Dentistry**, v. 41, p. 106-113, 2013.

MARIN, M. L.; HALLETT-TAPLEY, G. L.; IMPELLIZZERI, S.; FASCIANI, C.; SIMONCELLI, S.; NETTO-FERREIRA, J. C.; SCAIANO, J. C. Synthesis, acid properties and catalysis by niobium oxide nanostructured materials. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 3044–3052, 2014.