



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

SALIM ABDELNOR ARRUDA

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO BIOCOMPÓSITO
POLI(ADIPATO DE BUTILENO CO-TEREFTALATO)(PBAT)/FIBRA DE COCO**

Recife

2022

SALIM ABDELNOR ARRUDA

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO BIOCOMPÓSITO
POLI(ADIPATO DE BUTILENO CO-TEREFTALATO)(PBAT)/FIBRA DE COCO**

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 Yeda Medeiros Bastos de Almeida

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*)

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A779c	<p>Arruda, Salim Abdelnor. Estudo do processo de cristalização do biocompósito poli(adipato de butileno co-tereftalato)(PBAT)/fibra de coco / Salim Abdelnor Arruda. – 2022. 110 f.: il., fig., tab. e siglas.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Yeda Medeiros Bastos de Almeida. Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022. Inclui referências e Apêndices.</p> <p>1. Engenharia Química. 2. PBAT. 3. fibra de coco. 4. DSC. 5. análise reológica. 6. Pseudo-Avrami. 7. Ozawa. 8. Mo. I. Almeida, Yeda Medeiros Bastos de (Orientadora). II. Canedo, Eduardo Luis (Coorientador). III. Título.</p> <p style="text-align: right;">UFPE</p> <p>660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2023-159</p>
-------	---

SALIM ABDELNOR ARRUDA

**ESTUDO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO DO BIOCAMPÓSITO
POLI(ADIPATO DE BUTILENO CO-TEREFTALATO)(PBAT)/FIBRA DE COCO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 30 / 08 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Dra. Anna Raffaella de Matos Costa (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Felipe Pedro da Costa Gomes (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

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

Participação por Videoconferência

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

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, protegendo e guiando-me nessa jornada.

A minha mãe, que sempre incentivou meus estudos, guiando e aconselhando meus passos. Exalta sempre a educação como único caminho para alcançar voos maiores.

Ao meu pai que partiu tão cedo e que me ensinou as primeiras lições em matemática.

A minha esposa Rafaella, companheira de todas as horas, que teve uma participação fundamental na finalização desse trabalho, sempre contribuindo com opiniões e ideias relevantes.

A professora Yeda por toda a paciência e dedicação a mim e a todos os alunos. Pessoa ímpar, de conduta irrevogável, demonstra com gestos e atitudes o verdadeiro sentido de orientar.

Ao professor Eduardo (*in memoriam*) pelos inúmeros ensinamentos em modelagem matemática e por toda paciência nas inúmeras vezes que visitei sua casa em Campina Grande.

Aos colegas de laboratório Anna Rafaella, Jokderlea, Maria, Vitória, Juliana, Ivo, entre tantos outros que ajudaram a elaborar cada pequeno pedaço desse trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFPE.

A FACEPE, pela concessão da bolsa de doutorado ibpg-0699-3.06/15.

RESUMO

O poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster aromático-alifático e um exemplo de um material plástico biodegradável de origem petroquímica. Embora o PBAT seja bastante estável, degrada-se a temperaturas de processamento (140-230 °C), como a maioria dos poliésteres, por hidrólise da ligação éster na presença de umidade e por cisão de cadeia induzida termicamente, mesmo na ausência de água. Como resultado, uma diminuição na massa molar média é observada após o seu processamento. Portanto, torna-se necessário o estudo da cristalização do PBAT atrelado a fibras naturais, como a fibra de coco, com o intuito de buscar melhorias nas propriedades térmicas, como cristalinidade relativa, taxa de cristalização, temperatura do pico de cristalização, entre outras variáveis. Neste trabalho foram estudados os parâmetros de cristalização a partir do fundido para o sistema PBAT/10 e 20% de fibra de coco conduzidos a diferentes taxas de resfriamento (5,10 e 20°C/min) e fluxo de nitrogênio a 50 ml/min e, posteriormente, esses parâmetros de cristalização foram comparados para as diferentes taxas de resfriamento. Uma análise reológica foi realizada para estudar como a fibra e o tratamento da superfície afetam o processamento dos compósitos. A partir do tratamento de dados obtidos para os parâmetros de cristalização a partir do fundido, realizou-se a modelagem cinética para os modelos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo. O tratamento da fibra melhorou a interação entre a carga e a matriz polimérica. Em relação ao processamento, a velocidade dos rotores não interfere de forma significativa nos parâmetros de cristalização, contudo a temperatura de processamento reduziu a cristalinidade relativa e entalpia de cristalização. O modelo de Pseudo-Avrami e Mo ajustaram bem os dados experimentais, porém o modelo de Mo não correlacionou os dados experimentais de forma satisfatória (erro maior que 10%).

Palavras-chave: PBAT; fibra de coco; DSC; análise reológica; Pseudo-Avrami; Ozawa; Mo.

ABSTRACT

Poly (butylene-co-terephthalate adipate) (PBAT) is an aromatic-aliphatic copolyester and an example of a biodegradable plastic material of petrochemical origin. Although the PBAT is quite stable, it degrades at processing temperatures (140-230°C), like most polyesters, by hydrolysis of the ester bond in the presence of moisture and by thermally induced chain scission, even in the absence of water. As a result, a decrease in the average molar mass is observed after processing. Therefore, it is necessary to study the crystallization of the PBAT bound to natural fiber, as coconut fibers, to seek improvements in the thermal properties, as relative crystallinity, crystallization rate, peak crystallization temperature, among other variables. In this work the crystallization parameters from the melt for the system PBAT / 10 and 20% of coconut fiber were studied, with different cooling rates (5,10 and 20 °C/min) and nitrogen flow at 50 mL / min, and subsequently these crystallization parameters were compared for the different cooling rates. A rheological analysis was performed to study how fiber and surface treatment affect the processing of composites. From the data treatment obtained for the crystallization parameters from the melt, the kinetic modeling was performed for the Pseudo-Avrami, Ozawa and Mo models. Fiber treatment improved the interaction between the filler and the polymer matrix. Regarding the processing, the rotor speed does not interfere significantly in the crystallization parameters, however the processing temperature reduced the relative crystallinity and enthalpy of crystallization. The Pseudo-Avrami and Mo models fit the experimental data well, but the Mo model did not satisfactorily correlate the experimental data (error more than 10%)

Keywords: PBAT; coconut fiber; DSC; rheological analysis; Pseudo-Avrami; Ozawa; Mo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do copoliéster PBAT.	20
Figura 2 – Banbury mixer com capacidade de 150 kg por batelada e motor de 400 kW.....	25
Figura 3 – Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo roller	25
Figura 4 – Torque vs. Tempo em um misturador interno mostrando os quatro estágios de processamento de um sistema polimérico..	27
Figura 5 – Determinação dos pontos inicial e final para construção da linha de base virtual a partir do gráfico de Fluxo de calor versus temperatura.	32
Figura 6 – Output do Programa Integral® para um evento de cristalização do PBAT/fibra de coco.....	34
Figura 7 – Output do Programa Integral® para um evento de cristalização do PBAT/fibra de coco.....	38
Figura 8 – Fluxograma das etapas do processamento.....	42
Figura 9 – Aquecimento da mistura de: solução de NaOH 1% com fibra de coco.	44
Figura 10 – Misturador interno Haake Rheomix 3000.....	45
Figura 11 – Fluxograma da preparação dos compósitos	45
Figura 12 – Fluxograma de uma amostra no DSC (curva azul) e programação da temperatura (curva vermelha).....	47
Figura 13 – Cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e diferentes composições do compósito.....	53
Figura 14 – Taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e diferentes composições do compósito.....	53
Figura 15 – Taxa de cristalização PBAT/20% de fibra de coco com diferentes temperaturas de processamento.....	57
Figura 16 – Regressão linear de y versus $\ln \tau$ para PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$) a $\varphi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$	58
Figura 17 – Cristalinidade relativa em função da temperatura para PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$) a $\varphi = 5, 10$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$	60
Figura 18 – Discrepância relativa (%) em função da cristalinidade relativa para PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$) a $\varphi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$	61

Figura 19 – Plot de Ozawa y versus $\ln \phi$ para PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	63
Figura 20 – Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	64
Figura 21 -- Dependência do expoente de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	65
Figura 22 – Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Ozawa para a cristalização a partir do fundido no compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	66
Figura 23 – Discrepância entre os valores da cristalinidade relativa do modelo e o experimental para o compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	67
Figura 24 – Plot de M_o (y^* versus $\ln \tau$) a diferentes taxas de cristalinidade relativa para a cristalização não isotérmica a partir do fundido do compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	68
Figura 25 - Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de M_o para a cristalização não isotérmica do compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	70
Figura 26 – Comparação dos pontos experimentais (círculos) e calculados pelo modelo de M_o (linha) para três taxas de resfriamento do compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).....	71
Figura 27 – Discrepância entre os valores do tempo calculado pelo modelo de M_o e o experimental durante o processo de cristalização para todas as taxas de resfriamento para a cristalização não isotérmica do compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$).	72
Figura 28– Temperatura (a) e torque (b) versus tempo durante o processamento do PBAT puro e com teor de 10 e 20% de fibra com e sem tratamento em um misturador interno de laboratório a 30 rpm durante 15 minutos.....	73
Figura 29 – Torque “bruto” em função do tempo compósitos sem e com tratamento.....	74

Figura 30 – Valor médio do torque ajustado no intervalo de tempo de processamento de 15 minutos para PBAT puro e compósitos com 10, 20 de fibra com e sem tratamento.	75
Figura 31 – Taxa de variação da massa molar ponderal R_m durante os dois últimos minutos de processamento.	76
Figura 32 – Temperatura (a) e torque (b) versus tempo durante o processamento de PBAT no misturador interno de laboratório durante 15 minutos.	77
Figura 33 – Efeito da variação da rotação sobre (a) Temperatura em compósitos com 10% de fibra; (b) Torque em compósitos com 10% de fibra; (c) Temperatura em compósitos com 20% de fibra; (d) Torque em compósitos com 20% de fibra.	78
Figura 34 – Torque versus tempo durante o processamento de PBAT e seus compósitos a 30 e 120 rpm no misturador interno de laboratório durante 5 a 15 minutos.	79
Figura 35 – Torques corrigidos a 200 °C para os materiais testados em 2 diferentes rotações.	79
Figura 36 – Taxa de variação da massa molar ponderal R_z durante os três últimos minutos de processamento.	81
Figura 37 – Temperatura(a) e torque(b) versus tempo durante o processamento do PBAT puro a diferentes rotações e a temperatura de 220°C.	81
Figura 38 – Temperatura e torque versus tempo durante o processamento dos compósitos PBAT/fibra de babaçu com 10% (a-b) e 20%(c-d), indicado a velocidade de rotação.	82
Figura 39 – Torque versus tempo durante o processamento de PBAT e seus compósitos a 30 e 120 rpm no misturador interno de laboratório durante 5 a 15 minutos.	83
Figura 40 – Torque corrigido em função do tempo durante o processamento do PBAT e dos compósitos com 10 e 20 % de fibra natural no intervalo de tempo de 12-15 min em um misturador interno de laboratório.	84
Figura 41 – Taxa de variação da massa molar ponderal R_z durante os três últimos minutos de processamento.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para o PBAT puro e compósito PBAT/fibra de coco	50
Tabela 2 – Parâmetros de cristalização para diferentes teores de fibra no compósito PBAT/fibra de coco	51
Tabela 3 – Parâmetros de cristalização para fibra com tratamento brando	55
Tabela 4 – Parâmetros de cristalização para fibra com tratamento brando e severo.....	54
Tabela 5 - Parâmetros de cristalização para compósito PBAT/fibra de coco a diferentes velocidades de processamento..	55
Tabela 6 – Parâmetros de cristalização para compósito PBAT/fibra de coco a diferentes temperaturas de processamento.....	56
Tabela 7 – Parâmetros do modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para o compósito PHB/20% fibra de babaçu	59
Tabela 8 – Matriz de valores de y para uma temperatura T e taxa de resfriamento ϕ	62
Tabela 9 – Matriz de valores de y para uma taxa de resfriamento ϕ e temperatura T	62
Tabela 10 – Parâmetros de Ozawa para cada plot para o compósito PBAT/10% fibra de coco	64
Tabela 11 – Coeficientes das Equações 28 e 29 para os parâmetros de Ozawa.....	66
Tabela 12 – Valores interpolados do $\ln \tau$ (em minutos) em função da cristalinidade relativa e taxa de resfriamento	68
Tabela 13 – Parâmetros de M_0 e suas incertezas versus cristalinidade relativa.....	69
Tabela 14 – Parâmetros dos compósitos PBAT/fibra com e sem tratamento nos estágios finais do processamento a 30 rpm a 180°C	75
Tabela 15 – Parâmetros dos compósitos PBAT/fibra sem tratamento nos estágios finais do processamento a diferentes velocidades de rotação 30 e 120 rpm a 180°C	80
Tabela 16 – Parâmetros dos compósitos PBAT/fibra sem tratamento nos estágios finais do processamento a diferentes velocidades de rotação 30 e 120 rpm a 220°C.....	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_c	Temperatura de cristalização
T_o	Temperatura da parede da câmara
$T_{x\%}$	Temperatura de cristalização para atingir x% de cristalinidade
t_p	Tempo de processamento
ΔH	Entalpia de cristalização
ΔX_c	Varição da cristalinidade relativa
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FN	Fibra natural
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minuto
Mt	Mega tonelada
N	Velocidade nominal de rotação dos rotores
NaOH	Hidróxido de sódio
PBAT	Poli (butileno adipato-co-tereftalato)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PDS	Polidioxanona
PGA	Poliglicolídeo
PHB	Poli (hidroxil-burirato)
PHEMA	Poli (2-hidroxietilmetacrilato)
PLA	Poliácido láctico
C_{max}	Taxa de cristalização máxima
X_c	Cristalinidade relativa
f	Fator de preenchimento
m	Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	18
2.1.1	Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)	19
2.2	FIBRAS NATURAIS	20
2.2.1	Fibra de coco	22
2.3	COMPÓSITOS	23
2.4	PROCESSAMENTO DO MATERIAL POLIMÉRICO NO MISTURADOR INTERNO	24
2.5	ESTUDO DA CRISTALINIDADE	29
2.6	CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	35
2.6.1	Modelo macrocinético de Pseudo-Avrami	36
2.6.2	Modelo macrocinético de Ozawa	37
2.6.3	Modelo macrocinético de Mo	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1	MATERIAIS	42
3.2	MÉTODOS.....	42
3.2.1	Análise Granulométrica	43
3.2.2	Tratamento químico das fibras.....	43
3.2.3	Preparação dos compósitos	44
3.2.4	Análise Térmica dos Dados	47
3.2.5	Análise reológica dos dados.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	ANÁLISE TÉRMICA	50
4.1.1	Efeito da taxa de resfriamento (φ) nos parâmetros de cristalização do compósito	50
4.1.2	Efeito do teor de fibra nos parâmetros de cristalização do compósito	51
4.1.3	Efeito do tratamento químico brando da fibra de coco em compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco.....	52
4.1.4	Efeito dos diferentes tratamentos químicos nos parâmetros de cristalização do compósito	54

4.1.5	Efeito das condições de processamento nos parâmetros de cristalização do polímero ou compósito.....	55
4.1.5.1	Velocidade dos rotores	55
4.1.5.2	Temperatura de processamento	56
4.2	MODELOS MACROCINÉTICOS	57
4.2.1	Modelo de Pseudo-Avrami	57
4.2.2	Modelo de Ozawa	61
4.2.3	Modelo de Mo	67
4.3	ESTUDO REOLÓGICO DOS COMPÓSITOS	733
4.3.1	Análise da degradação: efeito da quantidade de fibra e da modificação de superfície das fibras.	73
4.3.2	Análise da degradação: efeito da velocidade de rotação	77
5	CONCLUSÃO.....	86
6	PERSPECTIVAS.....	87
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A - CÁLCULO DAS MASSAS PARA O PROCESSAMENTO DE PBAT E COMPÓSITOS PBAT/FIBRA DE COCO COM 5 A 20% DE CARGA	97
	APÊNDICE B – MODELO MACROCINÉTICOS DE PSEUDO-AVRAMI PARA DIFERENTES AMOSTRAS	100
	APÊNDICE C – PARÂMETROS DE OZAWA	106
	APÊNDICE D – PARÂMETROS DE MO.	108

1 INTRODUÇÃO

Boa parte da produção de materiais poliméricos utilizados no cotidiano para confecção de produtos indispensáveis para a vida humana, possui como principal fonte a matéria prima de origem petroquímica. No entanto, o setor de polímeros tem enfrentado alguns percalços, como a dependência de matéria prima de fonte não renovável e a degradação ambiental causada pelo descarte inapropriado desses materiais (BARIZON, 2013).

Nos últimos 20 anos, esforços importantes foram dedicados para combater a poluição plástica, substituindo polímeros à base de petróleo por materiais biodegradáveis de natureza biológica, especialmente por biopolímeros termoplásticos (BANK; HANSSON, 2019; RILLIG et al., 2021). Dentre os 1,22 Mt de plásticos de base biológica e biodegradáveis produzidos no mundo em 2020 (RAI et al., 2021), os biopoliésteres produzidos por micro-organismos como reserva de energia e carbono, têm atraído interesse mundial. O principal interesse reside em sua biodegradabilidade em ambiente natural (DAVID et al., 2020), impedindo seu acúmulo em nosso ecossistema, como observado para maioria dos plásticos de origem petroquímica (BONNENFANT; GONTARD; AOUF, 2022).

Como não se acumulam massivamente em nosso ecossistema, os polímeros biodegradáveis representam uma das soluções para mitigar a poluição plástica. Enquanto isso, sua capacidade de ser recirculado antes de ser biodegradado é importante para maximizar seu valor econômico. Como todos os outros polímeros, sua capacidade de reciclagem e reutilização é altamente dependente de sua estabilidade térmica, que também precisa ser investigada (BONNENFANT; GONTARD; AOUF, 2022).

Nesse contexto, no ramo de embalagens e filmes plásticos, há uma forte necessidade de desenvolver produtos biodegradáveis, uma vez que estas são aplicações plásticas de elevada produção e que são descartadas rapidamente (WEI et al., 2015). Os plásticos utilizados para essas aplicações, se forem sintéticos e não biodegradáveis, podem provocar um impacto ambiental considerável, pois causam um acúmulo de resíduos quando descartados, demoram muito tempo para degradar e tendem a reduzir a permeabilidade do solo. Os materiais plásticos biodegradáveis seriam uma escolha ideal para essas aplicações, já que poderiam ser eliminados com segurança e eficácia no solo ou na compostagem, uma vez que os seus produtos de degradação não prejudicariam o solo, a flora ou a fauna (HABLOT et al., 2013; WEI et al., 2015).

Um das soluções apresentadas encontra-se na produção de matéria prima a partir de fontes renováveis e o uso de polímeros biodegradáveis, ou a substituição parcial de materiais sintéticos por outros originários de fontes renováveis (ZINI; SCANDOLA, 2011).

Embora muitos estudos sejam dedicados aos desempenhos de uso e biodegradabilidade de materiais à base de polímeros verdes, há uma compreensão falha de sua capacidade de seguir as diferentes opções de fim de vida recomendadas no Plano de Ação de Economia Circular adotado em 2020 pela Comissão Europeia, e retransmitida pela recente lei francesa AGECE (COMMISSION; COMMUNICATION, 2020). Essas opções são, por ordem de prioridade: reutilização (objeto), reciclagem mecânica de polímeros (compostagem), reciclagem de monômeros, reciclagem orgânica e recuperação de energia como última opção (ISHII, et al., 2019). A estabilidade térmica é uma das principais propriedades que permitem que um material resista à reutilização e à reciclagem (BONNENFANT; GONTARD; AOUF, 2022). Na reciclagem mecânica em circuito fechado, os poliésteres são descontaminados em alta temperatura e sua estabilidade térmica é determinante para limitar sua taxa de degradação por ciclo (GIJSMAN, 2012).

A partir da ideia de reciclar e recircular matéria prima, surge o conceito de economia circular. A economia circular é um conceito econômico alternativo à economia linear e está pautada no reaproveitamento de resíduos como matéria-prima no ciclo produtivo. Tem suas bases no desenvolvimento sustentável e na sustentabilidade processual, com foco no equilíbrio das dimensões ambientais, econômicas e sociais (BILITEWSKI, 2012; SILVA et al., 2018). Nesse contexto, a inclusão da fibra de coco como carga para matriz polimérica adequa-se à política ambiental vigente.

Em algumas aplicações no uso de polímeros biodegradáveis, verifica-se determinadas limitações quando existe a necessidade de melhores propriedades térmicas e mecânicas. A fim de promover melhorias nessas propriedades, tem-se buscado utilizar tecnologias como a manufatura de compósitos com fibras lignocelulósicas (SATYANARAYANA, 2009).

A inclusão de fibras naturais em matrizes poliméricas é uma das formas de se obter materiais com melhores características e completa degradação após o uso. Materiais celulósicos são utilizados como reforço, pois apresentam melhores propriedades mecânicas, não são abrasivos e apresentam baixo custo em relação as fibras sintéticas (ALVES et al., 2010).

Esta nova geração de compósitos biodegradáveis, contribuem para o desenvolvimento sustentável, gerando produtos ecologicamente corretos que são potenciais competidores em

aplicações diversas, tais como, embalagens, peças automotivas, móveis e bens de consumo, mercado hoje dominado por produtos não biodegradáveis (MOHANTY et al., 2005).

Os compostos que foram estudados no presente trabalho baseiam-se no poliéster termoplástico sintético semicristalino poli (adipato de butileno-co-tereftalato) (PBAT), que é biodegradável, com propriedades mecânicas e de barreira razoáveis, apresentando ainda uma estabilidade térmica melhor do que a maioria dos polímeros naturais. Esses materiais são empregados na produção da embalagem garantindo o armazenamento do produto embalado. Isso vale para a cor, o sabor, o aroma, todas as características e propriedades, no caso dos alimentos (YAMAMOTO et al., 2002; SIEGENTHALER et al., 2012).

A carga, fibras vegetais derivadas do coco, é um recurso totalmente renovável de baixo custo (CARRAZZA, AVILA e SILVA, 2012). Consequentemente, se a incorporação deste tipo de carga altera as propriedades mecânicas e térmicas numa extensão adequada, os compósitos PBAT/fibra de coco podem ser um material economicamente viável, sendo esta uma das motivações do presente estudo. Esse material possui características atrativas para inovações, pois é uma fibra dura, o que lhe confere elevados índices de rigidez e dureza em razão do alto teor de lignina, entre 41 e 45%, além de ser duradouro, resistente e ter alta resistência à abrasão (DONG et al, 2014; SENHORAS, 2003).

Os estudos sobre materiais poliméricos têm sido amplamente difundidos e novas alternativas para os mais variados compósitos vêm sendo analisadas com o intuito de melhorar as propriedades desse polímero (KARGARZADEH et al,2020; FATRIANSYAH et al., 2022; GIRDTHEP; LIMWANICH; PUNYODOM, 2022). As propriedades dos polímeros dependem das condições de cristalização e, assim, da cinética de cristalização. Portanto, o estudo cinético do compósito do PBAT com fibra de coco pode elucidar questões de estabilidade térmica e contribuir para questões de processamento desse polímero (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012).

O estudo da cristalização não isotérmica de polímeros apresenta uma valiosa contribuição tecnológica, já que a maioria das técnicas de processamento industrial são realizadas sob condições não isotérmicas. Além disso, do ponto de vista científico, experimentos não isotérmicos podem estender o entendimento do comportamento de cristalização dos polímeros devido aos processos de extrusão e moldagem geralmente ocorrerem em condições não isotérmicas e porque a grande parte dos métodos isotérmicos são usualmente restritos a uma faixa de temperatura (AZIZ; SAAD; NAGUIB, 2015).

Com o propósito de descrever a evolução da cristalinidade sob condições isotérmicas ou dinâmicas, muitos modelos matemáticos têm sido propostos, baseados nos conceitos de mecanismos de nucleação primária e, conseqüentemente, crescimento do cristal (ZIAEE; SUPAPHOL, 2006). Neste trabalho, foram estudados três modelos macrocinéticos (Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo) para descrever a cristalização não isotérmica a partir do fundido para o PBAT e como as fibras de coco podem afetar suas propriedades térmicas.

O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos dos compósitos de PBAT com 10% e 20% de fibra de coco na cinética de cristalização do polímero, utilizando a técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC), e correlacionar os resultados de acordo com modelos macrocinéticos. Além de estudar os efeitos das condições de processamento na análise reológica dos compósitos.

Dentre os objetivos específicos, pode-se destacar:

- Avaliar a influência do tratamento químico na superfície da fibra nos biocompósitos;
- Estudar a reologia do material, variando as condições de processamento, como por exemplo, velocidade dos rotores e temperatura da parede da câmara;
- Caracterizar o biocompósito quanto à estabilidade térmica e a cristalização, usando a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC);
- Estudar os modelos macrocinéticos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis a partir de recursos renováveis recebeu considerável interesse de pesquisa nos últimos anos com o objetivo principal de reduzir o consumo de polímeros não biodegradáveis em várias aplicações (KUMAR et al., 2010).

O conceito de biodegradação pode ser entendido como a quebra de cadeias de polímeros por micro-organismos, os quais os utilizam como fonte de alimento, produzindo CO_2 , H_2O e biomassa (ZAO et al., 2022). Muitos plásticos ditos biodegradáveis, no entanto, não são completamente consumidos por microorganismos (GROSS; KALRA, 2002; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005). Para que um plástico seja considerado biodegradável, ele precisa se degradar dentro de um período que não pode exceder 180 dias, de acordo com as normas internacionais (ISO 14852, 2021). Existe um grande equívoco no mundo acadêmico em colocar como similares os polímeros verdes e biodegradáveis. O plástico verde é um polímero derivado de fontes renováveis, porém ele não precisa ser necessariamente biodegradável.

O nível de danos ambientais em todo o mundo devido à poluição plástica atingiu uma condição insustentável. Para mitigar ainda mais os impactos negativos dos resíduos plásticos, os pesquisadores estão formulando ativamente um composto mais degradável e ecológico para substituir os polímeros sintéticos. (BUZAROVSKA; GROZDANOV, 2009; FATRIANSYAH et al., 2022).

Dentre os diversos polímeros biodegradáveis estudados, pode-se citar, por exemplo, o poliglicolídeo (PGA), polidioxanona (PDS), poli (ϵ -caprolactona) (PCL), e poli (hidroxilbutirato) (PHB), que podem ser degradados em ambientes bioativos por organismos, como bactérias, fungos e algas ou por hidrólise em soluções tampão ou água do mar. Várias aplicações foram propostas para esses polímeros nos campos da medicina, agricultura e embalagens (ADRAR et al., 2017; LA MANTIA E MORREALE, 2011; SATYANARAYANA, 2009; AMBROSI et al., 2019).

Em particular, os polímeros sintéticos biodegradáveis, como o poliácido láctico (PLA), o PBAT e o poli (2-hidroxietilmetacrilato) (PHEMA) têm atraído atenção especial porque permitem um melhor controle de suas propriedades físico-químicas e têm sido utilizados com

sucesso em aplicações clínicas e em embalagens (CICCONE et al., 2001; MOHANTY E NAYAK, 2009; FUKUSHIMA et al., 2012).

A biodegradação desses poliésteres, como o PLA e o PBAT, no composto ou no solo, é afetada por fatores bióticos e abióticos do ambiente, incluindo a temperatura, a umidade, o pH, os bio-tensoativos e as enzimas. A sua biodegradação é também afetada pelas características dos polímeros, tais como a flexibilidade, a cristalinidade, a regularidade e heterogeneidade da cadeia, os grupos funcionais presentes e a massa molar (WITT et al., 2001).

Entre todos os plásticos biodegradáveis mencionados anteriormente, o PBAT tem ainda atraído grande atenção porque possui excelente maleabilidade e ductilidade, e seu alto alongamento à ruptura o torna adequado para embalagens de alimentos e aplicações de filmes agrícolas (AVEROUS; BOQUILLON, 2004; WANG et al., 2015; AVERSA, et al., 2022).

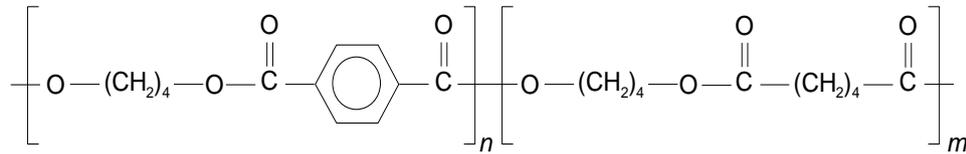
2.1.1 Poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)

O PBAT, também conhecido como Ecoflex®, é um copoliéster aromático-alifático e um exemplo de material plástico biodegradável de origem petroquímica. É um copoliéster termoplástico semicristalino sintético, com propriedades mecânicas e térmicas semelhantes às de polietileno (WITT et al., 1999; AVERSA, et al., 2022). É também biodegradável em depósitos municipais, podendo ser processado em equipamentos de processamento de polímeros convencionais (misturadores, extrusoras, máquinas de moldagem por injeção, etc.), e é bastante estável em condições de processamento. Além disso, tem algumas propriedades de barreira a gases interessantes para um material que pode ser utilizado em filmes para a indústria de embalagens de alimentos (WITT et al., 1999).

Embora o PBAT seja bastante estável, degrada-se a temperaturas de processamento (140-230 °C), como a maioria dos poliésteres, por hidrólise da ligação éster na presença de umidade e por cisão de cadeia induzida termicamente, mesmo na ausência de água. Como resultado, uma diminuição na massa molar média é observada após o processamento (SIGNORI, COLTELLI E BRONCO, 2009; AL-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2012; AL-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2014).

A Figura 1 apresenta a estrutura química do copoliéster de PBAT.

Figura 1- Estrutura química do copoliéster PBAT



Fonte: MARINHO et al. (2017).

Como mencionado, o PBAT pode ser utilizado na produção de embalagens e sacos descartáveis e na agricultura, mas sua utilização é bastante limitada devido ao seu alto custo de produção. Uma possível estratégia para resolver esse problema é a preparação de misturas de PBAT com materiais baratos, prontamente disponíveis e biodegradáveis, tais como amido e polissacarídeos, que são derivados de plantas agrícolas e, portanto, suscetíveis a ataques biológicos (ALVAREZ et al., 2006; KASUYA et al., 2009; ROSA et al., 2009). Além disso, o PBAT tem algumas desvantagens, como a fragilidade e a degradabilidade térmica, a uma temperatura não muito acima do ponto de fusão. A preparação de misturas ou compósitos é uma via comum para melhorar as suas propriedades (ADRAR et al., 2017). A utilização de fibra natural, por exemplo, pode ser uma opção viável para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas desse polímero, além de diminuir o seu custo e agregar material biodegradável a sua matriz polimérica (MADERA-SANTANA et al., 2009).

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais oferecem mais vantagem sobre o material convencional devido ao baixo custo, baixa densidade e propriedades físicas elevadas (resistência e rigidez), e esses compósitos são um dos campos promissores na ciência dos polímeros que chama a atenção para a aplicação em uma variedade de setores que vão desde a aviação à indústria da construção (SAHEB; JOG, 1999; JAWAID; ABDUL; KHALIL, 2011; KARGARZADEH, et al., 2020).

2.2 FIBRAS NATURAIS

As fibras lignocelulósicas, como o linho, o cânhamo, o kenaf, o henequén, a banana, o óleo de palma e a juta, têm atraído grande atenção como substitutos das fibras sintéticas (as fibras de vidro e carbono) (DICKER et al., 2014; ZINI e SCANDOLA, 2011; LIMA et al.,

2019). Biocompósitos reforçados com fibras naturais têm sido utilizados para muitas aplicações, como peças de automóveis, na indústria aeroespacial, embalagens e indústrias de construção, onde não é necessária uma elevada capacidade de carga (ZINI e SCANDOLA, 2011; KARGARZADEH, et al., 2020).

Tipicamente, a resistência e a rigidez de um polímero podem ser melhoradas pela adição de certos tipos de carga. As cargas podem ser classificadas como naturais e sintéticas. As cargas naturais, incluindo fibras de madeira, oferecem várias vantagens, tais como biodegradabilidade, sustentabilidade, baixo custo, baixa densidade, elevada resistência, rigidez específica e menos desgaste em máquinas (ASHORI, 2008; RACHTANAPUN, SELKE e MATUANA, 2003; JOHN e THOMAS, 2008; MASA, ALLIOIN e DUFRESNE, 2005; BEHERA, et al., 2020). No entanto, elas tendem a exibir baixa estabilidade térmica comparativamente as fibras sintéticas (SATYANARAYANA, 2009).

A fibra natural (FN) vem sendo amplamente utilizada como reforço para substituir as fibras inorgânicas convencionais em compósitos de matriz polimérica devido ao fato de possuírem muitas vantagens, como baixa densidade, reciclabilidade, biodegradabilidade, alta resistência ao impacto e boa resistência ao calor (RANA; MANDAL; BANDYOPADHYAY, 2003; PRADHAN et al., 2010; WIBOWO et al., 2004; ACHA, REBOREDO; MARCOVICH, 2007; KARGARZADEH et al., 2020).

Contudo, as fibras naturais não são uma alternativa livre de problemas e elas mantêm algumas características deficitárias que são a alta absorção de umidade e natureza altamente anisotrópica (JAWAID e ABDUL KHALIL, 2011).

Diversos autores encontrados na literatura (MARAIS et al., 2005; VENKATESHWARAN; PERUMAL; ARUNSUNDARANAYAGAM, 2013; SREEKALA et al., 2000; YUAN; JAYARAMAN; BHATTACHARYYA, 2004; WU; LIAO, 2014; YU; JIANG; LI, 2014) enfatizaram que a adesão entre a matriz-fibra desempenha um papel significativo nas propriedades mecânicas finais dos biocompósitos, uma vez que a transferência de tensão entre matriz e fibra determina a eficiência de reforço (JOHN; THOMAS, 2008). Contudo, as fibras naturais contêm grande quantidade de celulose, hemiceluloses, lignina e pectinas, o que tende a ser um material hidrofílico polar ativo enquanto os materiais poliméricos exibem hidrofobicidade significativa (SATYANARAYANA, 2009; JAWAID e ABDUL KHALIL, 2011; JOHN e THOMAS, 2008). A ligação interfacial fraca entre a fibra natural altamente polar e a matriz polimérica apolar pode levar a uma perda nas propriedades finais dos biocompósitos e, em última análise, dificulta seu uso industrial (VENKATESHWARAN;

PERUMAL; ARUNSUNDARANAYAGAM, 2013; YUAN; JAYARAMAN; BHATTACHARYYA, 2004; YU; JIANG; LI, 2014; DITTENBER; GANGARAO, 2012).

A fim de contornar esses problemas, e entendendo a importância da produção de biopolímeros pelo uso de fibras naturais, esse fator foi amplamente estudado neste trabalho. Além do processamento com vários teores da fibra, foram estudados dois tratamentos químicos para melhorar a aderência entre a fibra e a matriz polimérica.

2.2.1 Fibra de coco

O nome comum, nome científico e da família de plantas de fibra de coco são *coir*, *cocos nucifera* e *arecaceae* (Palm), respectivamente. A fibra de coco é extraída da casca externa do coco. Existem dois tipos de fibras de coco, fibra marrom extraída de cocos maduros e fibras brancas extraídas de cocos verdes. As fibras castanhas (marrom) são grossas, fortes e têm alta resistência à abrasão, enquanto as fibras brancas são mais suaves e finas, mas também mais fracas. As fibras de coco estão comercialmente disponíveis em três formas, nomeadamente cerdas (fibras longas), colchão (relativamente curto) e decorticado (fibras misturadas). Esses tipos diferentes de fibras têm usos diferentes, dependendo da exigência (MUNAWAR; UMEMURA; KAWAI, 2007).

As vantagens gerais das fibras de coco incluem a resistência à tração, a fungos e à putrefação, o fato de fornecerem excelente isolamento contra a temperatura e o som, serem retardador de chamas, e apresentarem boa resistência mecânica e elevada durabilidade. A fibra de coco é a mais resistente (21,5 MPa) entre as fibras naturais (MUNAWAR; UMEMURA; KAWAI, 2007). Elas também são capazes de suportar a tensão entre 4 e 6 vezes mais quando comparadas a outras fibras (MUNAWAR; UMEMURA; KAWAI, 2007; SATYANARAYANA et al., 1990).

Além disso, as fibras de coco constituem uma alternativa interessante, já que estão disponíveis em todas as regiões tropicais e podem ser extraídas do fruto após o consumo da água de coco, enfatizando a reutilização do coco, seguindo a política de economia circular.

Vários pesquisadores (COSTA, 2019; LIMA et al., 2019; KARGARZADEH et al., 2020; BEHERA, et al., 2020) desenvolveram com sucesso materiais compósitos compostos de polímeros termoplásticos e produtos lignocelulósicos, tal como farinha de madeira (WU, 2009). Embora se tenha demonstrado que as fibras de celulose incorporadas em compósitos plásticos produzem uma abundância de propriedades desejáveis, a dispersão de fibras e a compatibilidade

com a matriz polimérica permanecem problemáticas. Apesar da natureza barata de compósitos com elevado teor de fibras, a alta viscosidade e outros efeitos reológicos que ocorrem durante o processamento limitam a aplicação desses materiais (WU, 2009).

Neste trabalho, o tratamento químico da fibra de coco com hidróxido de sódio (NaOH) foi realizado para melhorar a aderência entre a carga e a matriz polimérica e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos (GORIPARTHI; SUMAN; RAO, 2012).

2.3 COMPÓSITOS

Materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades físicas que não podem ser fornecidas por nenhum dos componentes atuando isolados (KIM; MAI, 1998).

Quase todos os materiais homogêneos apresentam deficiências inerentes em suas propriedades mecânicas. Quando eles apresentam rigidez e dureza são, na maioria das vezes, frágeis e de difícil processamento. Por outro lado, quando esses materiais são dúcteis e facilmente processáveis, eles não são frágeis e duros o suficiente. Dessa forma, a combinação de materiais pode conferir características que são melhores do que as dos materiais isolados sendo uma estratégia utilizada para obtenção de materiais com melhor desempenho. Os compósitos constituem uma evolução na engenharia de materiais. A combinação mais simples é obviamente a combinação de apenas dois materiais, onde um está agindo como um reforço e o outro como a matriz.

Em princípio, qualquer material isotrópico pode ser reforçado. A combinação dos materiais deve satisfazer a exigência de que o material de reforço tem que ser mais rígido, forte e duro do que a matriz. Além disso, deve existir uma boa adesão entre os componentes. Em um compósito, o reforço deve suportar a tensão a qual o material é submetido e a matriz deve distribuir essa tensão ao longo da mesma (VAN KREVELEN; NIJENHUIS, 2009).

A pesquisa de biocompósitos é focada na redução de custos de plásticos biodegradáveis. A este respeito, a adição de carga de baixo custo no polímero biodegradável tornou-se uma solução alternativa e, nas últimas duas décadas, fibras de plantas terrestres, principalmente amido, têm recebido bastante atenção. No entanto, como as fibras vegetais são derivadas da ligno-celulose, que contém grupos hidroxilo polarizados, as principais limitações de uso delas

incluem uma fraca adesão interfacial e dificuldades de mistura devido à fraca molhagem da fibra com a matriz, reduzindo seu potencial para ser usado como carga (MADERA-SANTANA et al., 2009).

Uma ação relevante é a substituição da fibra sintética por fibra natural renovável como, por exemplo, fibras lignocelulósicas. A este respeito, fibras lignocelulósicas extraídas de plantas são ótimos exemplos (MONTEIRO et al., 2009; SINGHA et al., 2008). Essas fibras, usadas pela humanidade desde os primórdios, estão substituindo fibras sintéticas em aplicações tecnológicas, especialmente como reforço de compósitos poliméricos (SINGHA et al., 2008; MARSH, 2003; HOLBERY; HOUSTOS, 2006; ALVES et al., 2010; THAKUR; SINGHA, 2010; KRISHNA et al., 2018).

A interface fibra natural/matriz desempenha um papel importante nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos compósitos. Para melhorar as propriedades interfaciais, as fibras naturais são submetidas a vários tratamentos físicos e químicos, como o tratamento com hidróxido de sódio (NaOH) (WANG et al., 2011; MASIREK et al., 2007; SAWPAN; PICKERING; FERNYHOUGH, 2012; HUDA et al., 2008; JANDAS; MOHANTY; NAYAK, 2012; MANSHOR et al., 2014; WAY et al., 2012).

A utilização de fibras naturais em substituição à fibra sintética para o reforço de polímeros está sendo amplamente estudada para a obtenção de compósitos com melhores propriedades mecânicas e com a utilização de materiais que não agridam o meio ambiente. As fibras naturais são adicionadas à matriz polimérica com a finalidade de reduzir os custos, além de possuir as seguintes vantagens em relação às fibras sintéticas: baixa densidade, menor abrasão durante o processamento, aumento de rigidez e aumento na durabilidade (MACHADO et al., 2010; LI et al., 2018).

2.4 PROCESSAMENTO DO MATERIAL POLIMÉRICO NO MISTURADOR INTERNO

Os misturadores internos são equipamentos utilizados para o processamento descontínuo, ou seja, em batelada, de materiais poliméricos. A totalidade dos compósitos de borracha e negro de fumo destinados à produção de pneus, e boa parte dos compósitos elastoméricos para uma grande variedade de aplicações (desde mantas e mangueiras até solas de sandália de borracha) são preparados atualmente em misturadores internos (Figura 2).

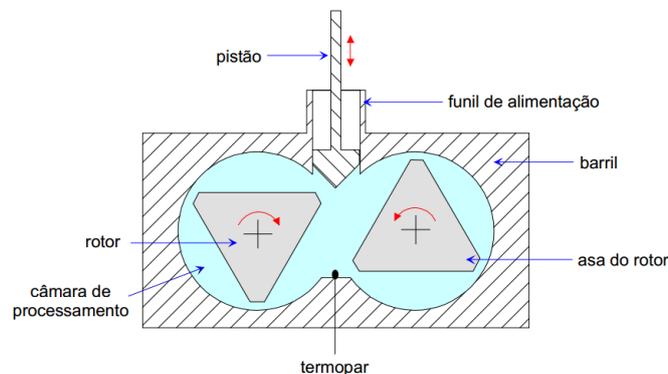
Figura 2 - Banbury mixer com capacidade de 150 kg por batelada e motor de 400 kW



Fonte: (CANEDO; ALVES, 2015).

O misturador interno possui uma câmara que é formada por duas meias câmaras cilíndricas idênticas, paralelas e interconectadas. Apresenta também pistão, funil de alimentação, barril e termopar, como pode ser visto da Figura 3.

Figura 3 - Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo roller



Fonte: (CANEDO; ALVES, 2015).

O misturador interno, no entanto, possui limitada aplicação na produção de blendas e compósitos em escala industrial. Dessa forma, a importância de estudá-los está, principalmente, no fato de eles serem extremamente úteis para testar novos materiais e aditivos e na preparação de pequenas quantidades de blendas (processamento entre dois polímeros) e compósitos de matriz polimérica termoplástica. São utilizados também no estudo de borrachas e elastômeros, e em todas as indústrias que envolvem o desenvolvimento de materiais altamente viscosos,

como, por exemplo, as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (CANEDO; ALVES, 2015).

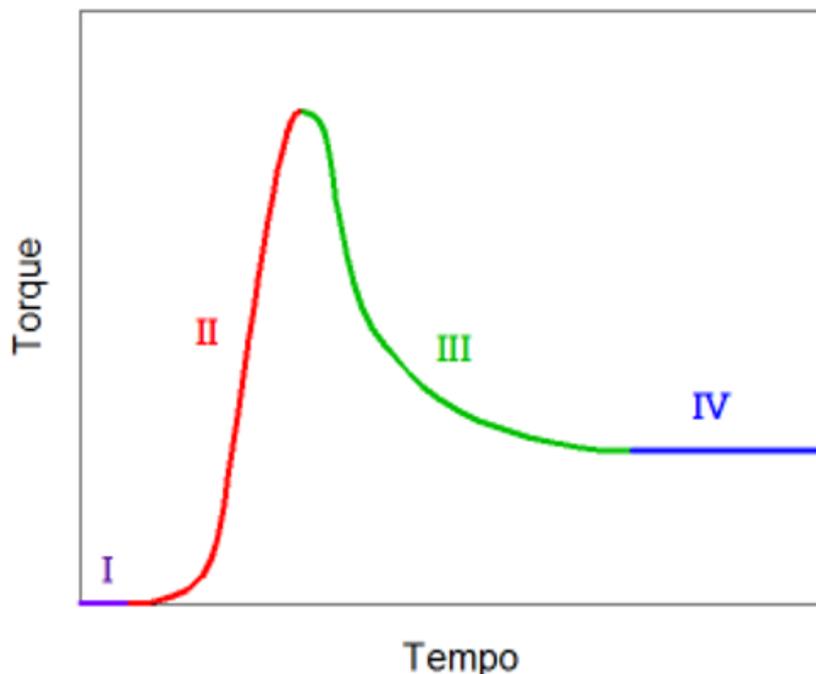
Alguns parâmetros relacionados dos motores internos são bem importantes para o processamento do material. Dentre os quais, pode-se destacar: o volume livre da câmara de processamento e a estimativa da área da parede interna na câmara, a qual vai trocar calor com a vizinhança. Além disso, a utilização de rotores apropriados é essencial para obter diversos graus de mistura. Rotores de alta intensidade (tipo roller) são apropriados para a dispersão de cargas particuladas em compósitos de matriz termoplástica. Já os rotores de baixa intensidade (tipo sigma), são mais adequados para o processamento de alimentos e materiais sensíveis à degradação durante o processamento (CANEDO; ALVES, 2015).

Em relação às condições de processamento, existem inúmeras opções que podem ser escolhidas pelo operador, como por exemplo: a velocidade de rotação dos rotores; a velocidade nominal dos rotores (N, em rpm) - definida pela velocidade do rotor mais rápido; a temperatura da parede da câmara (T_0); e a massa (m) da batelada que pode ser processada, a qual varia numa faixa relativamente estreita, determinada pelo fator de preenchimento (f).

A correta operação do misturador requer que f seja mantido durante todos os estágios de processamento em valores próximos a $0,75 \pm 0,15$; o tempo de processamento (t_p) é mais uma condição operacional. A possibilidade de estender o processamento indefinidamente, sendo o tempo de processamento limitado unicamente pela estabilidade térmica do material, é uma das mais importantes características dos misturadores internos. Por fim, o protocolo de alimentação pode ser considerado como uma condição de processamento adicional (CANEDO; ALVES, 2015).

Os estágios de processamento podem ser visualizados em um gráfico de torque versus tempo (Figura 4). O primeiro estágio é às vezes suprimido pelo *software* do misturador que inicia o registro dos dados quando se verifica um aumento significativo do torque, isto é, no início do segundo estágio. O pico de torque entre o segundo e o terceiro estágios é usualmente conhecido como “pico de fusão”. O início do pico (estágio II) tem pouco a ver com o comportamento intrínseco do material e depende da forma como os insumos foram alimentados e a porta de alimentação trancada. Como a densidade aparente dos sólidos particulados é sempre menor que a verdadeira, é geralmente impossível fechar completamente a porta de alimentação até que os sólidos tenham sido suficientemente compactados (CANEDO; ALVES, 2015).

Figura 4 - Torque vs. Tempo em um misturador interno mostrando os quatro estágios de processamento de um sistema polimérico



Fonte: (CANEDO; ALVES, 2015).

Como pode ser visto na Figura 4, o processo segue uma série de estágios, convenientemente sistematizados na literatura em termos do estado físico do polímero e dos mecanismos de dissipação prevalentes, os quais estão descritos a seguir:

I. Deformação elástica das partículas sólidas (torque ≈ 0).

II. Dissipação de energia pelo atrito entre sólidos (partícula-partícula e partícula-parede) e pela deformação plástica das partículas poliméricas (nesse caso, há um aumento do torque).

III. O polímero funde (ou amolece); os mecanismos de dissipação em sólidos são gradualmente substituídos pela dissipação viscosa no fundido (em que há uma redução do torque).

IV. Escoamento do fundido; dissipação viscosa (torque estável).

Pode-se prever as propriedades do material (a viscosidade) quando tanto o torque quanto a temperatura são determinados experimentalmente. Esta última aplicação corresponde ao uso do misturador interno como reômetro de torque.

O misturador interno de laboratório utilizado como reômetro de torque é um instrumento extremamente conveniente. Os valores de viscosidade de resinas poliméricas fundidas reportados pelo reômetro de torque são aproximados, mas

também são aproximados os valores determinados com reômetros bem mais “sofisticados”. O reômetro de torque permite estimar a viscosidade de blendas e compósitos com elevados teores de carga com a mesma facilidade que estima a viscosidade de resinas puras, sistemas que em muitos casos são impossíveis de analisar em outros reômetros.

A principal limitação do reômetro de torque é o estreito intervalo de taxas de cisalhamento que pode ser investigada, limitando-se a rotações entre 30 e 180 rpm. Outro sério problema com o reômetro de torque é a elevada incerteza no valor da temperatura associada à viscosidade determinada.

Em relação ao processamento, os polímeros orgânicos são essencialmente instáveis, com as macromoléculas transformando-se, mais ou menos rapidamente, em subprodutos de baixa massa molar, por ação do calor, do oxigênio e da umidade do ar, da radiação ultravioleta da luz etc., por meio de um processo que podemos chamar genericamente de degradação. Trata-se de um processo gradativo verificado inicialmente através de uma redução moderada da massa molar do polímero. A degradação, ainda que em pequeno grau, compromete as propriedades do material. A velocidade das reações químicas de degradação, assim como a velocidade de todas as reações químicas, depende exponencialmente da temperatura. Nas condições de processamento, sob temperaturas relativamente elevadas (maiores do que o ponto de fusão em todos os casos) a taxa de degradação inicial pode ser suficientemente alta e detectada através da variação de parâmetros especialmente sensíveis à massa molar, como é o caso da viscosidade – ainda nos reduzidos tempos de processamento no misturador interno de laboratório.

Em estudos comparativos com blendas e compósitos, onde se pretende estudar o efeito da composição ou das condições de processamento na degradação, essas trocas de massa afetam a viscosidade e, portanto, o torque (Z); o efeito dessas mudanças é frequentemente maior que o efeito da degradação e o encobre.

Por esses motivos, é preferível estudar o efeito da degradação incipiente na taxa de variação do torque. Em particular, na taxa de variação relativa do torque ajustado, calculado de acordo com a equação 1, onde o efeito da temperatura na viscosidade tem sido compensado. T^* é a temperatura de referência, T é a temperatura medida ponto a ponto com o torque (Z) e β é obtido experimentalmente.

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T^* - T)\} \quad (1)$$

Para isso, seleciona-se um intervalo de tempo Δt , usualmente no período terminal do processamento do fundido, e avalia-se o valor médio do torque ajustado Z^* no intervalo, e a taxa de variação do torque ajustado $\frac{dZ^*}{dt}$ obtida pela regressão linear de Z^* versus t . A taxa de variação relativa (R_Z) é calculada a partir da equação 2:

$$R_Z = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (2)$$

Ela é igual à taxa de variação relativa da viscosidade e reflete a variação da massa molar média ponderal no intervalo Δt . R_Z é uma medida da taxa de degradação do polímero.

Se a degradação é considerada como um processo de primeira ordem, a equação 3 é adotada:

$$\frac{dZ^*}{dt} = -kZ^* \quad (3)$$

Portanto, $-R_Z$ é (aproximadamente) a constante cinética do processo, medida em termos do torque. R_Z tem unidades de tempo recíproco, (ex., min^{-1}) se o tempo é medido em minutos, $100R_Z$ é a variação percentual do torque por minuto de processamento.

2.5 ESTUDO DA CRISTALINIDADE

O estudo da cristalização tem uma considerável importância prática, pois as propriedades finais dos polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade. Os tratamentos da cinética de cristalização podem ainda ser usados para elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos (WELLEN, 2007; GUIGO et al., 2017; TODA, 2021).

As propriedades finais óticas e mecânicas de qualquer polímero são determinadas em geral pela sua cristalinidade, além de sua morfologia. Elas são influenciadas pelo tipo de

nucleação, pela cinética de cristalização e pelas características das cadeias dobradas individualmente (AZIZ; SAAD; NAGUIB, 2014; LONG et al., 2022). Basicamente, o interesse principal dos estudos tem focado na morfologia e cinética sob condições isotérmicas, porém, o estudo das alterações morfológicas que ocorrem durante a cristalização não isotérmica a partir do estado fundido de polímeros semicristalinos é tecnologicamente importante, porque estas condições são as mais próximas do processamento industrial (por exemplo: fusão, moldagem por injeção, extrusão) (AZIZ; SAAD; NAGUIB, 2014).

A análise do processo de cristalização é baseada na identificação da energia trocada entre a amostra e a vizinhança, em excesso do valor correspondente ao calor sensível, com a energia liberada na cristalização, como pode ser visto na equação 4:

$$dE = |J - J_o| dt \quad (4)$$

Onde dE é o calor latente de cristalização liberado entre os tempos t e $(t + dt)$ e J_o é o fluxo de energia corresponde à troca de calor sensível no tempo t .

A integração da Equação 4 entre o tempo inicial da cristalização t_1 e um tempo arbitrário t , $t_1 < t < t_2$, resulta na energia liberada durante a mudança de fase do material que cristalizou entre t_1 e t , conforme indicado na Equação 5:

$$E(t) = \int_{t_1}^t |J(t') - J_o(t')| dt' \quad (5)$$

A energia total liberada durante todo o evento é dada pela Equação 6:

$$E_o = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_o(t)| dt \quad (6)$$

A equação 7 estima o calor latente de mudança de fase por unidade de massa:

$$\Delta H = \frac{1}{m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_o(t)| dt \quad (7)$$

Sendo ΔH o calor latente de mudança de fase ($\text{mJ/mg} = \text{J/g} = \text{kJ/kg}$), m_s a massa da amostra (mg), $J(t)$ o sinal do DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), que é igual ao fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança (mW), $J_0(t)$ é a linha de base virtual durante o evento térmico (mW), t_1 é o tempo no início do pico (s) e t_2 o tempo no final do pico (s).

No caso de compósitos é conveniente expressar o calor latente por unidade de massa de polímero cristalizável; nesse caso, a massa da amostra é substituída pela massa do polímero, conforme indicado na Equação 8:

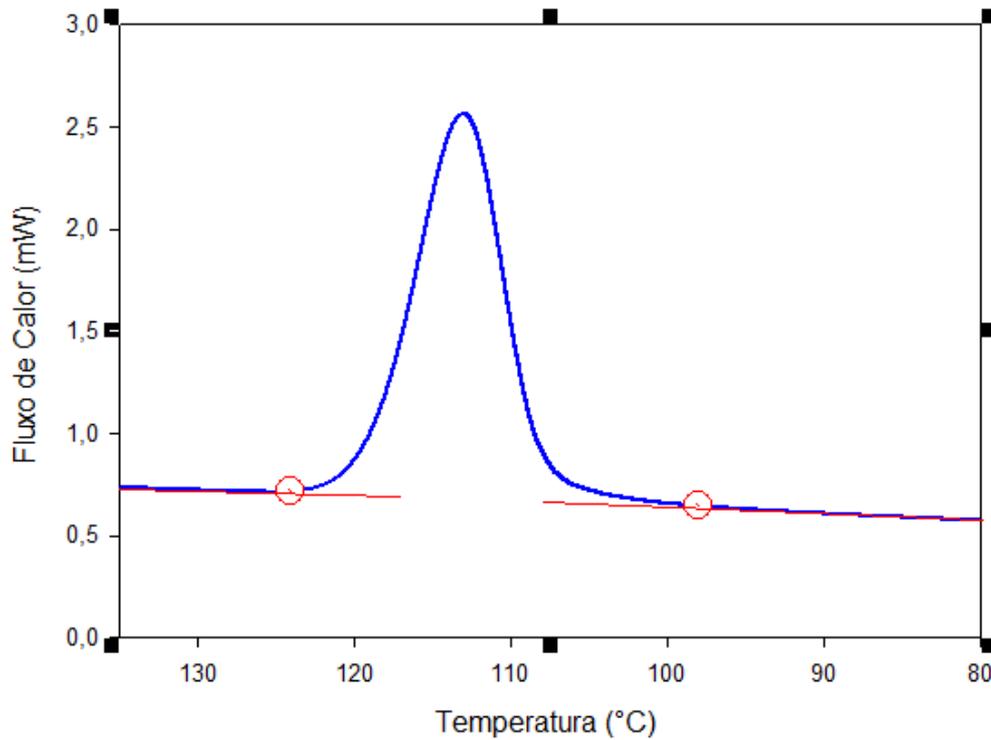
$$\Delta H = \frac{1}{(1-w)m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (8)$$

Sendo w a fração mássica da carga.

As equações anteriores são válidas tanto para eventos exotérmicos de cristalização ($J > J_0$), em que é obtido o calor latente de cristalização (ΔH_c), quanto para eventos endotérmicos de fusão ($J < J_0$), em que é obtido o calor latente de fusão (ΔH_m).

O tempo (t), temperatura (T) e fluxo de calor (J) são os dados gravados pelo instrumento em intervalos de 1 segundo. Esses dados são analisados durante a etapa de resfriamento para obter os parâmetros de cristalização. Em particular, o fluxo de calor é integrado usando uma linha de base virtual (J_0) entre os pontos inicial e final da cristalização a partir do fundido que são determinados visualmente, como pode ser visto na Figura 5. Segundo Cipriano (2012), para se obter uma estimativa razoável dos calores latentes de mudança de fase é necessário determinar o ponto inicial e final do evento, assim como a linha de base virtual.

Figura 5 - Determinação dos pontos inicial e final para construção da linha de base virtual a partir do gráfico de Fluxo de calor versus Temperatura



Fonte: (CANEDO; ALVES, 2015).

A linha de base virtual é obtida traçando-se uma tangente para o início e fim da curva do fluxograma. Quando essas tangentes não tocam mais a curva, marca o início e fim do evento, respectivamente. Se esses pontos iniciais e finais não forem selecionados corretamente, os modelos macrocinéticos apresentarão erros bem maiores em relação ao método descrito acima.

Essa linha de base virtual é utilizada para obter a cristalinidade relativa x (conversão), de acordo com a equação 9:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (9)$$

A taxa de cristalização c (pico normalizado) é dada pela Equação 10:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (10)$$

Temperatura e o tempo desde o início do evento $\tau = \tau - \tau_1$ são relatados através da Equação 11:

$$T = T_1 + \phi\tau \quad (11)$$

Onde T_1 é a temperatura da amostra no início do evento e ϕ é a taxa de resfriamento constante durante o evento, $|dT/dt|$. O calor específico latente de cristalização é computado a partir de E_0 , da fração cristalizável do polímero w_p e da massa da amostra m_s .

A alteração da cristalinidade ΔX_c durante o evento é estimada, levando em conta o calor de fusão do PBAT 100% cristalino ΔH_m° de acordo com a Equação 12:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^\circ} \quad (12)$$

Um valor de $\Delta H_m^\circ = 114 \text{ J/g}$ à temperatura de fusão é reportado na literatura (HERRERA et al., 2002).

Os eventos de mudança de fase (fusão, cristalização) identificados são analisados, obtendo-se informações sobre diversos parâmetros termodinâmicos e cinéticos correspondentes a cada caso a partir dos dados que foram inseridos no Programa Integral®, como $T_{0,1\%}$, $T_{50\%}$, $T_{99,9\%}$, T_C , C_{\max} , $\tau_{1/2}$, ΔH_c , ΔX_c , entre outros parâmetros, conforme ilustrado na Figura 6. Em particular, o fluxo de calor durante a cristalização não isotérmica do PBAT a partir do fundido (durante o estágio de resfriamento) é integrado para obter a evolução da cristalinidade relativa como função do tempo e da temperatura.

Figura 6 - Output do Programa Integral® para um evento de cristalização do PBAT/fibra de coco

```

*** SPECIAL POINTS ***
  x %      time m      temp C
  0,1      0,1853      129,06
  1,0      0,4524      126,39
  5,0      0,7510      123,41
  10,0     0,9382      121,53
  20,0     1,2406      118,51
  50,0     2,2894      108,02
  80,0     3,6646      94,27
  90,0     4,3278      87,64
  95,0     4,7997      82,92
  99,0     5,4334      76,58
  99,9     5,7863      73,05

*** SYMMETRIC INTERVALS ***
  dx %      dtime m      dtemp C      ca 1/m
  0,1-99,9  5,6010      56,01      0,1782
  1-99      4,9810      49,81      0,1967
  5-95      4,0486      40,49      0,2223
  10-90     3,3896      33,90      0,2360
  20-80     2,4240      24,24      0,2475

*** OTHER PARAMETERS ***
E0:          129,48 mJ
dH:          16,57 J/g
Xc:          14,54 %
tau:         2,10 m
cmax:        0,3371 1/m
FWHH:        3,1000 m      31,00 C

*** MAXIMA ***
temp pico:   119,48 C   time pico:   1,1440 m   c pico:      0,3371 1/m

```

Fonte: O Autor (2022)

Este estudo foi realizado para os processos de cristalização não isotérmica e foram adequados a partir dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo, usando os dados da fração cristalizada (cristalinidade relativa) como função do tempo desde o início do evento de cristalização a partir do fundido ou da temperatura, para diferentes taxas de resfriamento ϕ . Os dados obtidos do DSC são integrados utilizando o programa Integral®, obtendo os parâmetros que foram utilizados nos modelos macrocinéticos.

2.6 CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

O estudo da cinética de cristalização não isotérmica é de extrema relevância para a área industrial, já que a maioria dos processos ocorre variando a temperatura em função do tempo. Além disso, a partir dos dados experimentais, pode-se obter informações sobre os parâmetros de cristalização ao longo do evento, como por exemplo, a variação da cristalinidade relativa (ΔX_c), taxa de cristalização máxima (C_{max}), a temperatura de cristalização para atingir x% de cristalinidade desde o início do evento ($T_{x\%}$), entre outros.

Esses parâmetros são fundamentais para entender o comportamento da cristalização ao longo do evento e determinar como a nucleação e, subsequentemente, o crescimento do cristal ocorre. A nucleação e o crescimento do cristal interferem diretamente no tamanho dos esferulitos. Caso os esferulitos formados sejam grandes, a estrutura apresentará uma cristalinidade relativa alta e, conseqüentemente, propriedades mecânicas fracas (D'AMICO; MANFREDI; CYRAS, 2012; SOHRABI; RAFIZADEH, 2022).

Segundo Righetti, Tombari e Di Lorenzo (2013), as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros semicristalinos são fortemente dependentes da cristalização e morfologia dos cristais desenvolvida durante o processamento.

A cristalização dos polímeros nas condições prevalentes no DSC resulta em materiais policristalinos (técnicas especializadas são necessárias para obter monocristais e medir sua taxa de crescimento). Os dados fornecidos pelo DSC (tempo, temperatura e fluxo de calor) são grandezas macroscópicas e globais: referem-se a valores médios na amostra, não ao comportamento de cristais individuais e não distinguem os detalhes ou estágios do processo de nucleação e crescimento cristalino. A modelagem matemática da cinética de cristalização, nessas condições, é desenvolvida através de modelos macrocinéticos.

Do ponto de vista macroscópico, os processos de cristalização se classificam em dois tipos: cristalização isotérmica, conduzida à temperatura constante ou cristalização não isotérmica, conduzida à temperatura variável no tempo (CANEDO, 2013).

Os principais modelos macrocinéticos são Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo, os quais serão descritos nos tópicos seguintes.

2.6.1 Modelo macrocinético de Pseudo-Avrami

A cinética da cristalização em condições não isotérmicas é estudada através de testes conduzidos a taxas de aquecimento (cristalização a frio) ou resfriamento (cristalização a partir do fundido) constantes no tempo. Cada teste gera, após a integração do pico de cristalização, uma curva de cristalinidade relativa x em função do tempo τ , válida para uma taxa de aquecimento/resfriamento (ϕ) determinada. A temperatura varia durante o teste, aumentando ou diminuindo paulatinamente na medida em que o tempo passa e o material cristaliza, conforme a Equação 13:

$$T = T_0 \pm \phi\tau \quad (13)$$

Sendo T_0 a temperatura no início da cristalização (para $t = 0$). Nessa equação, o sinal é positivo para o aquecimento e negativo para o resfriamento (a taxa ϕ é definida como o módulo $|dT/dt|$, sendo, portanto, sempre positiva).

O modelo mais simples para correlacionar os dados de cristalinidade relativa *versus* tempo medidos para taxa de aquecimento/resfriamento constante $\phi \neq 0$, utiliza procedimentos análogos aos utilizados para correlacionar as mesmas variáveis medidas em temperatura constante pelo modelo de Avrami (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940). Por esse motivo, chama-se ao modelo Pseudo-Avrami.

O modelo Pseudo-Avrami é também conhecido como “modelo de Avrami modificado” e “modelo de Avrami para cristalização não isotérmica”, nomes originados na semelhança das expressões e procedimentos do modelo com o clássico modelo de Avrami para cristalização isotérmica. Neste trabalho, dar-se-á preferência ao nome “Pseudo-Avrami”. Avrami e Pseudo-Avrami são modelos essencialmente diferentes. O modelo de Avrami correlaciona dados coletados em temperatura constante e o parâmetro K de Avrami é função da temperatura. Já o modelo Pseudo-Avrami correlaciona dados coletados para taxas de aquecimento/resfriamento constantes e o parâmetro K' de Pseudo-Avrami é função da taxa de aquecimento/resfriamento, não da temperatura. A semelhança entre os dois modelos é, portanto, superficial (CANEDO, 2013).

O modelo de Pseudo-Avrami correlaciona os dados da cristalinidade relativa (x , variável dependente) como função do tempo desde o início do evento de cristalização não

isotérmica (τ , variável independente), avaliados a taxa de resfriamento (ϕ) constante, através da Equação 14:

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

Em que $K' = K'(\phi)$ e n' são os parâmetros que, em princípio, não estão relacionados com os parâmetros de Avrami $K(T)$ e n . Os parâmetros de Pseudo-Avrami podem ser determinados pela regressão dos dados experimentais de x versus τ , através da relação linear, derivada da Equação 15:

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

A partir desses parâmetros, pode-se calcular a cristalinidade relativa e traçar uma curva, comparando os dados obtidos experimentalmente com os dados obtidos através do modelo.

2.6.2 Modelo macrocinético de Ozawa

O modelo desenvolvido por Ozawa (1971) é o mais importante e difundido modelo macrocinético utilizado para correlacionar os dados de cristalização não isotérmica à taxa de aquecimento/resfriamento constante.

O modelo de Ozawa correlaciona os dados da cristalinidade relativa (x , variável dependente) como função da taxa de aquecimento/resfriamento $\phi = |dT/dt|$ (variável independente), avaliados a temperatura (T) constante, através da Equação 16:

$$x = 1 - \exp(-k\Phi^{-m}) \quad (16)$$

Em que x é a cristalinidade relativa, $\phi = |dT/dt|$ é a taxa de aquecimento/resfriamento constante e $k = k(T)$ e m são os parâmetros de Ozawa (o último é conhecido como o expoente 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 $dT/dt < 0$.

A cristalinidade relativa na Equação 16 é medida à temperatura constante (isto é, se o parâmetro k é função da temperatura, x versus ϕ deve ser medido a temperatura constante). Porém, os testes de cristalização não isotérmica são conduzidos à taxa de aquecimento/resfriamento constante. 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 se faz necessário extrair deles a informação da cristalinidade relativa como função da taxa de aquecimento à temperatura constante, através da Equação 17:

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

Essa correlação é calcula pelo programa Interpol® através de inserção dos dados de evento de cristalização obtido no programa Integral®, obtendo parâmetros para os modelos macrocinéticos de Ozawa e Mo, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7- Output do Programa Interpol® para um evento de cristalização do PBAT/fibra de coco

	10.00	0	0	127.00	72.00	-2.50	10.00
Ozawa							
	127,000000			3,752250		2,302585	-3,263753
	124,500000			9,730499		2,302585	-2,279156
	122,000000			17,331500		2,302585	-1,658988
	119,500000			24,761800		2,302585	-1,256983
	117,000000			31,696700		2,302585	-9,643993E-01
	114,500000			38,316850		2,302585	-7,274088E-01
	112,000000			44,725400		2,302585	-5,228027E-01
	109,500000			50,966250		2,302585	-3,387489E-01
	107,000000			57,022450		2,302585	-1,690196E-01
	104,500000			62,846200		2,302585	-9,945222E-03
	102,000000			68,393550		2,302585	1,413336E-01
	99,500000			73,535640		2,302585	2,847062E-01
	97,000000			78,220550		2,302585	4,214718E-01
	94,500000			82,452950		2,302585	5,540484E-01
	92,000000			86,218900		2,302585	6,840419E-01
	89,500000			89,480500		2,302585	8,117917E-01
	87,000000			92,269500		2,302585	9,400059E-01
	84,500000			94,641450		2,302585	1,073799
	82,000000			96,546950		2,302585	1,213699
	79,500000			97,983600		2,302585	1,361964
	77,000000			99,023400		2,302585	1,532308
	74,500000			99,682950		2,302585	1,749872
	72,000000			99,981950		2,302585	2,154038
Mo							
	10,000000			2,310244	8,373532E-01		2,302585
	20,000000			2,967210	1,087622		2,302585
	30,000000			3,666861	1,299336		2,302585
	40,000000			4,421578	1,486497		2,302585
	50,000000			5,213391	1,651230		2,302585
	60,000000			6,044637	1,799171		2,302585
	70,000000			6,943351	1,937784		2,302585
	80,000000			7,995866	2,078925		2,302585
	90,000000			9,378942	2,238467		2,302585

Fonte: O Autor (2022).

O ponto de partida são as relações $x = x(T)$ para cada uma das N taxas de aquecimento testadas, seja na forma de tabelas numéricas ou de gráficos x versus T . Analisando os dados disponíveis, escolhem-se M temperaturas dentro do intervalo de cristalização comum a três ou mais testes. Para cada temperatura T_j escolhida, são avaliadas as cristalinidades relativas x_{ij} correspondentes às taxas de aquecimento ϕ_i , interpolando nas tabelas ou no gráfico. O resultado é uma matriz $N \times M$ de valores x_{ij} , cada fila $i = 1 \dots N$ correspondente a uma taxa de aquecimento (ϕ_i) e cada coluna $j = 1 \dots M$ correspondente a uma temperatura (T_j). É possível que existam lacunas na matriz, isto é, combinações ij para as quais não foi possível avaliar x_{ij} (por falta de três ou mais testes para essa temperatura), mas cada coluna contém, no mínimo, três valores de x .

Os parâmetros de Ozawa podem ser determinados, para cada temperatura, pela regressão dos dados experimentais de x versus ϕ , através da relação linear derivada da Equação 16:

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

Utilizando os pares (x, ϕ) avaliados anteriormente para cada valor de T , isto é, para cada coluna da matriz $\{x_{ij}\}$. O plot do duplo logaritmo (termo da esquerda na Equação 18) versus o logaritmo da taxa de aquecimento/resfriamento é chamado plot de Ozawa.

No estudo de modelos macrocinéticos, utiliza-se usualmente o termo plot para denominar os gráficos obtidos a partir desses modelos. Neste trabalho, utilizar-se-á o termo plot obedecendo uma tendência internacional.

O procedimento descrito tem sérias limitações. O número máximo de pontos a ser utilizado na regressão linear para obter os parâmetros de Ozawa não pode superar o número de testes conduzidos a diferentes taxas de aquecimento/resfriamento, usualmente 3 a 8. Quando comparado ao modelo de Pseudo-Avrami, percebe-se que a regressão linear para o modelo de Pseudo-Avrami ajusta-se melhor aos dados experimentais devido à quantidade de pontos disponíveis, cerca de 50 a 200 pontos. Conseqüentemente, a incerteza na determinação dos parâmetros de Ozawa é bastante elevada.

2.6.3 Modelo macrocinético de Mo

Existem modelos para cristalização não isotérmica que correlacionam a cristalinidade relativa como função do tempo à taxa de aquecimento/resfriamento constante (Pseudo-Avrami) e como função da taxa de aquecimento/resfriamento a temperatura constante (Ozawa). Resta agora considerar um modelo, atribuído a Mo (Liu et al., 1997, 1998; An et al., 1998), que correlaciona a taxa de aquecimento e resfriamento como função do tempo à cristalinidade relativa constante.

O modelo de Mo correlaciona os dados de taxa de aquecimento/resfriamento (ϕ , variável dependente) como função do tempo de cristalização desde o início do evento τ , variável independente, avaliados a cristalinidade relativa (x) constante, através da Equação 19:

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

Nessa equação, F e α são os parâmetros de Mo, os quais são funções da cristalinidade relativa. 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 $dT/dt < 0$.

A relação entre taxa de aquecimento/resfriamento e tempo na Equação 19 é medida a partir da cristalinidade relativa constante. Porém, os testes de cristalização não isotérmica são conduzidos à taxa de aquecimento/resfriamento constante. A partir dos dados experimentais (Apêndice D), é possível obter a relação desejada; antes de correlacionar os dados experimentais é necessário extrair deles a informação, através da Equação 20:

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

O procedimento é semelhante ao descrito para o modelo de Ozawa, Figura 7. Os parâmetros de Mo são determinados, para cada cristalinidade relativa, pela regressão dos dados experimentais de ϕ versus τ , através da relação linear derivada da Equação 19, conforme apresentado na Equação 21:

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

Utilizando os pares (ϕ, τ) avaliados anteriormente para cada valor de x , isto é, para cada coluna da matriz $\{\tau_{ij}\}$. A regressão linear seguindo o procedimento descrito resulta em uma série de valores dos parâmetros de M_0 , F e α avaliados a diferentes cristalinidades relativas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

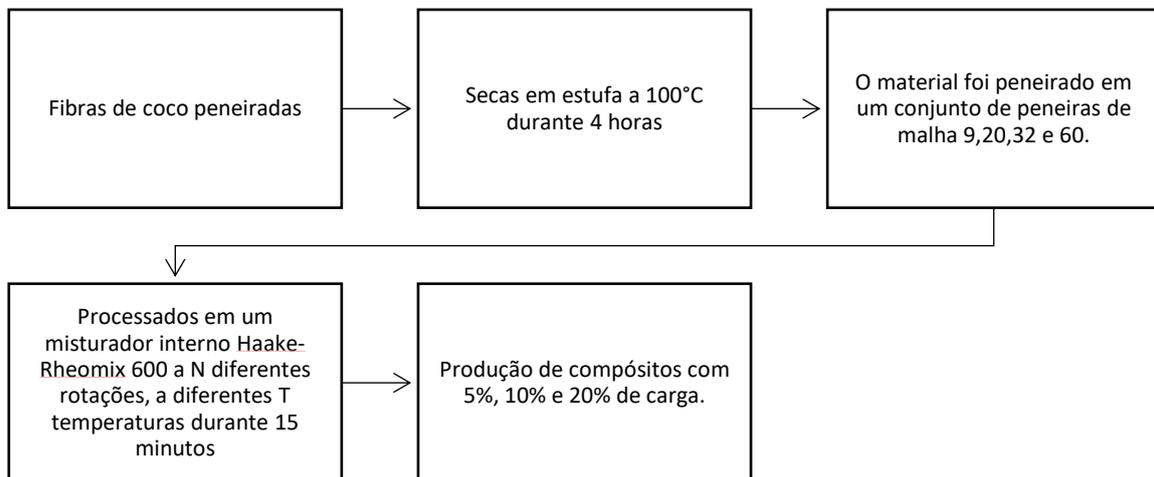
Os seguintes materiais foram utilizados para a preparação do compósito estudados neste trabalho:

- (a) Matriz polimérica: O polímero utilizado nesta pesquisa foi o poli(butileno-adipato-cotereftalato) de nome comercial Ecoflex® S BX 7025 produzido pela BASF, gentilmente, doado pela empresa.
- (b) Carga: A carga empregada foi a fibra do coco na forma de um pó fino, extraído da planta *Cocos nucifera* da família *Arecaceae*, produzida pela Vida verde – Tecnologia em substratos.

3.2 MÉTODOS

A Figura 8 apresenta o fluxograma do processo de granulometria e preparação do compósito. Após a preparação, o compósito formado passou pela análise no DSC.

Figura 8 – Fluxograma das etapas do processamento



Fonte: O Autor (2022).

3.2.1 Análise Granulométrica

Primeiramente, a fibra do coco foi seca em estufa a 100 °C durante 4 horas devido ao elevado teor de umidade presente, etapa na qual sua massa foi reduzida a aproximadamente 20% do valor original. Em seguida, a fibra foi peneirada utilizando um conjunto de peneiras de malha 9, 20, 32 e 60 (peneiras ABNT) (ROSA et al., 2001). A partir da composição granulométrica nas peneiras foi determinada a distribuição percentual dos tamanhos de partículas da fibra *in natura* e escolheu-se a granulometria cujo tamanho estava entre 0,25 e 0,50 mm para preparar os compósitos e avaliar o efeito da carga nas propriedades dos sistemas.

3.2.2 Tratamento químico das fibras

Para melhorar a adesão das fibras na matriz polimérica, foram realizados dois tratamentos químicos com uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) para um maior contato físico entre a matriz e a carga (ALBINANTE et al., 2013). Foi realizado um comparativo entre a fibra tratada quimicamente e a utilizada sem tratamento nas propriedades dos compósitos. Esses tratamentos estão descritos a seguir:

(a) Tratamento Brando

A fibra inicialmente foi levada para uma estufa a 100°C, permanecendo no local durante 24 horas, esse procedimento foi necessário para retirar a grande quantidade de umidade presente na fibra. Após ser retirada da estufa, a fibra foi peneirada por peneiras ABNT, sendo escolhida a fibra passante pela peneira de malha 60 mesh para o tratamento químico.

Em um béquer de 3500 mL foram colocados 76 g de fibra de coco e 1500 mL de solução de NaOH 0,5%, repousando durante 24h. Em seguida a fibra foi filtrada e lavada 3 vezes com água destilada, a fim de tirar a lignina e ajustar o pH igual a 7. Ao final, a fibra foi colocada na estufa à 100°C, durante 24h.

(b) Tratamento severo

A fibra inicialmente foi levada para uma estufa a 100°C, permanecendo no local durante 24h. Esse procedimento foi necessário para retirar a grande quantidade de umidade presente na fibra. Após ser retirada da estufa, a fibra foi peneirada por peneiras ABNT, sendo escolhida a fibra passante pela peneira de malha 60 mesh para o tratamento químico.

Em um béquer de 3500 mL, foi posto 76 g de fibra de coco e 1500 mL de solução de NaOH 1%. Inicialmente, agitou-se para que toda fibra permanecesse imersa na solução,

posteriormente aqueceu-se essa mistura a 100°C, num aquecedor IKA C-MAG HS7, durante 1 hora, conforme a Figura 9.

Figura 9- Aquecimento da mistura de: solução de NaOH 1% com fibra de coco



Fonte: O Autor (2022).

Em seguida, a fibra foi filtrada e lavada 3 vezes com água destilada, a fim de tirar a lignina e ajustar o pH igual a 7. Ao final, a fibra foi colocada na estufa à 100°C, durante 24h.

3.2.3 Preparação dos compósitos

O PBAT e a fibra de coco foram secos em estufa a 60°C por 4 horas. Os sistemas PBAT/fibra de coco foram processados em um misturador interno Haake-Rheomix 600 (Figura 10), operando com rotores do tipo “roller” a diferentes velocidades ($N=30,60,120$ RPM) e diferentes temperaturas ($T_o = 160,180$ e $220^\circ C$) durante 15 minutos. Foram produzidos compósitos contendo 5%, 10% e 20% em massa de carga oriundas da fibra de coco previamente peneiradas. O fator de enchimento do misturador interno foi de 75% da sua capacidade máxima. Após a preparação dos compósitos, o material foi triturado em um moinho de facas.

Figura 10 - Misturador interno Haake Rheomix 3000



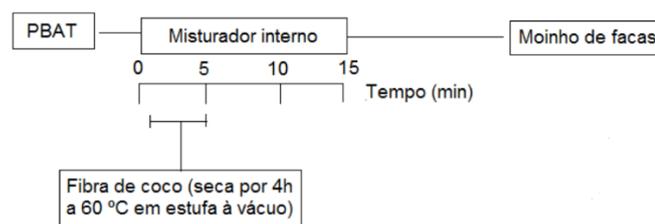
Fonte: Importadora e Exportadora de Medidores Polimate Ltda (2015).

Em estudos anteriores, o processamento de compósitos com carga acima de 20% não era viável devido à dificuldade de homogeneizar o polímero com a fibra. Foram feitos testes com até 50% de carga, mas concluiu-se que o processamento com fibra não era possível com cargas acima de 20%, principalmente pela baixa densidade da fibra.

O PBAT e compósitos de PBAT com 5, 10 e 20% (em massa) de fibra de coco 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).

A Figura 11 mostra o fluxograma da preparação do compósito. O PBAT, na forma de *pellets*, foi utilizado como recebido da empresa BASF. A fibra de coco, com partículas de diâmetro entre 0,25 e 0,50 mm, foi submetida a uma segunda etapa de secagem imediatamente antes do processamento (mínimo de 4h a 60 °C em estufa a vácuo).

Figura 11 – Fluxograma da preparação dos compósitos



Fonte: (CANEDO; ALVES, 2015).

Conforme mostrado na Figura 11, inicialmente, colocou-se a massa de polímero no misturador interno pelo funil de alimentação e aguardou-se a fusão (aproximadamente 1 min). Com o PBAT fundido, inseriu-se também pelo funil alimentador a fibra de coco, fechando-o em seguida.

O material foi processado à diferentes velocidades nominais de rotação dos rotores (N) 30,60,120 rpm com a parede da câmara mantida a diferentes temperaturas 160, 180 e 220°C ± 1 °C e um fator de preenchimento de aproximadamente 70% nas condições de processamento do fundido. Todos os testes tiveram uma duração de 15 min. Foi utilizada a metodologia de Azevedo (2013) com algumas adaptações, escolhendo-se as condições de processamento com base nos seguintes critérios:

- A velocidade nominal de rotação dos rotores, N (30,60,120 rpm), assim como o tempo de processamento, $t_p = 15$ min, são os padrões do laboratório, e representam valores aceitáveis para testes preliminares com sistemas novos. Como exemplo da metodologia deste laboratório, tem-se o trabalho realizado por Costa et al. (2015).

- A temperatura da parede da câmara, T_0 (160, 180 e 220°C), foi escolhida depois de verificar que o PBAT tem a fusão completa a aproximadamente 150 °C, com base em testes preliminares por DSC, sendo que 10 °C acima do ponto de fusão foi considerada a temperatura mínima adequada para o processamento de PBAT e seus compósitos. Baixas temperaturas asseguram maiores viscosidades (maiores tensões de atrito viscoso para dispersar a carga) e minimizam a degradação (menores taxas de reação química) (OLIVEIRA, 2015).

- O fator de preenchimento que é a fração do volume livre ocupado pelo material, f , aproximadamente igual a 0,70 a 180 °C, facilita a incorporação de cargas de baixa densidade aparente (a densidade aparente da fibra de coco seca é menor que 0,2 g/cm³, de acordo com o fornecedor), 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 e ALVES, 2015).

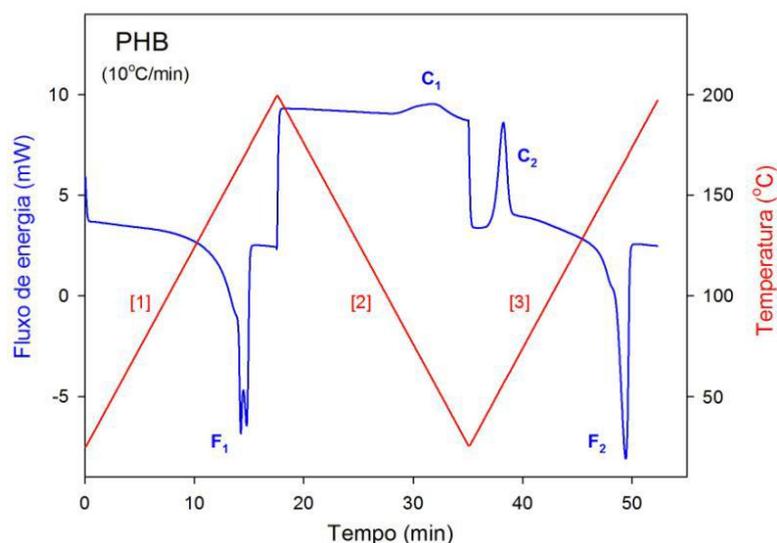
As massas em batelada foram determinadas levando em consideração os balanços de massa, considerando o volume livre da câmara de processamento ($V_F = 310$ cm³) da combinação misturador/rotores utilizada, e assumindo a densidade do PBAT igual a 1,26 g/cm³ a 25 °C (YAMAMOTO et al., 2002) e 1,13 g/cm³ a 160 °C (de acordo com os cálculos do Anexo A), e a densidade da fibra de coco seca igual a 0,72 g/cm³, independente da temperatura. Detalhe do

cálculo, incluindo as múltiplas suposições e aproximações envolvidas, estão no Apêndice A. Após mistura no reômetro, o material foi triturado em um moinho de facas.

3.2.4 Análise Térmica dos Dados

Os testes do DSC foram conduzidos no instrumento Mettler Toledo DSC-1 com amostras entre 5 e 10 mg lacradas em um cadinho de alumínio de 40 μL sob um fluxo de nitrogênio constante de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 160°C a 10°C/min, resfriadas até temperatura ambiente com diferentes taxas de resfriamento (5, 10 e 20 °C/min) e mantidas durante 1 minuto a 25° C, com o intuito de garantir que o processo de cristalização se completasse e, por fim, aquecidas novamente até 160°C a diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20°C/min). Uma curva característica experimental típica de temperatura e fluxo de energia versus tempo está apresentada na Figura 12, assim como a identificação dos eventos, onde C corresponde ao evento de cristalização e F corresponde ao evento de fusão.

Figura 12 - Fluxograma de uma amostra no DSC (curva azul) e programação da temperatura (curva vermelha)



Fonte: CANEDO (2013).

Na Figura 12, observa-se que existem dois aquecimentos e um resfriamento. F₁ representa a fusão a partir do primeiro aquecimento. Após o PBAT ser fundido, ocorre o

resfriamento dele, onde C_1 é a cristalização a partir do fundido, após atingir a temperatura ambiente, novamente ocorre o aquecimento e um novo evento pode ser identificado no fluxograma, que é a cristalização a frio C_2 . Por fim, ocorre a segunda fusão do material F_2 .

A partir do estudo dos modelos macrocinéticos de Pseudo-Avrami, Ozawa e Mo, serão analisados os resultados experimentais e comparados com os teóricos. Os parâmetros de cada modelo foram analisados e forneceram informações importantes sobre a adequação do modelo ao evento estudado. Ao longo desta tese, o leitor entenderá como os parâmetros norteiam os modelos macrocinéticos, informando ao pesquisador se ele está, ou não, na direção correta.

3.2.5 Análise reológica dos dados

A metodologia utilizada na caracterização por reometria de torque está baseada nos modelos desenvolvidos por Canedo e Alves (2015) e Alves et al. (2016). Durante o processamento dos sistemas poliméricos (polímeros puros, blendas e compósitos de matriz polimérica) no misturador interno de laboratório, durante o estágio terminal (processamento do polímero fundido), o torque Z é proporcional à viscosidade do fundido η , Equação 22:

$$Z \propto \eta \quad (22)$$

A viscosidade de fusão é muito sensível a mudanças na massa molar. Para um polímero fundido de índice de potência n processado a temperatura constante, Equação 23:

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (23)$$

onde M_w é massa molar média ponderada. No entanto, a viscosidade (portanto, o torque) é fortemente dependente da temperatura. Para eliminar o efeito da temperatura, o torque é ajustado a uma temperatura de referência T^* , através da Equação 1, onde Z^* é o valor ajustado na temperatura de referência T^* e β é o coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade; $\beta \approx 0,025 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ é uma aproximação para misturas PHB/PBAT (COSTA et al., 2015).

Define-se então a taxa de variação relativa do torque, Equação 2, que é assimilada a taxa de degradação incipiente da matriz polimérica, onde está o torque ajustado médio no intervalo Δt (no caso presente o intervalo entre 12 e 15 min de processamento). Se Δt é expresso em minutos, $100R_Z$ é a variação percentual do torque corrigido por minuto de processamento.

A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar, através da Equação 24:

$$R_m = \frac{1}{\Delta t} \left(\frac{\Delta Z^*}{Z^*} \right)^{\frac{1}{2,5+n}} \quad (24)$$

Utilizando $n = 0,8$, valor obtido para o PBAT a partir de dados experimentais (COSTA et al., 2015). Então $100RM$ é o “% de variação de massa molar média ponderal por minuto de processamento”.

O modelo apresentado pode ser utilizado de várias formas: para prever a temperatura de processamento uma vez o torque tenha sido determinado experimentalmente, ou vice-versa, ou para prever as propriedades do material (a viscosidade) quando tanto o torque quanto a temperatura tenham sido determinados experimentalmente. Esta última aplicação corresponde ao uso do misturador interno como reômetro de torque.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE TÉRMICA

Neste tópico serão discutidos os resultados obtidos através da análise dos dados do DSC. O efeito da taxa de resfriamento, a porcentagem da fibra no compósito, tratamento químico e parâmetros de processamento serão analisados.

4.1.1 Efeito da taxa de resfriamento (φ) nos parâmetros de cristalização do compósito

A Tabela 1 indica os valores de temperatura de cristalização (T_c), cristalinidade relativa (X_c), taxa de cristalização máxima (c_{MAX}) e entalpia de cristalização (ΔH) para diferentes taxas de resfriamento dos compósitos PBAT/ fibra de coco preparados com diferentes porcentagens de fibra de coco.

Tabela 1 – Parâmetros de cristalização para diferentes taxas de resfriamento para o PBAT puro e compósito PBAT/fibra de coco

AMOSTRA rpm/T(°C)	T_c (°C)	X_c (%)	c_{MAX} (min^{-1})	ΔH (J/g)
PBAT – PURO $\varphi=5$	135,0	13,2	0,14	15,0
30/180 Batelada 1				
PBAT – PURO $\varphi=10$	120,2	14,7	0,30	16,7
30/180 Batelada 1				
PBAT – PURO $\varphi=20$	115,7	12,1	0,78	13,8
30/180 Batelada 1				
PBAT – 10%F $\varphi=5$	122,8	12,6	0,15	14,4
30/180 Batelada 2				
PBAT – 10%F $\varphi=10$	119,5	14,5	0,34	16,6
30/180 Batelada 2				
PBAT – 10%F $\varphi=20$	114,8	14,9	0,70	16,9
30/180 Batelada 2				

*Cálculos baseados no valor $\Delta H^{\circ m} = 114$ J/g para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al*, 2002).
Fonte: O Autor (2022).

Como observado na Tabela 1, a taxa de resfriamento (φ) impacta diretamente nos parâmetros de cristalização. É possível perceber isso quando comparamos as amostras da batelada 1 a diferentes taxas de resfriamento. À medida que aumenta a taxa φ , ocorre uma diminuição na temperatura de cristalização e aumento na cristalinidade relativa (X_C), na taxa de cristalização (C_{MAX}) e na entalpia de cristalização (ΔH). Para algumas corridas, como exemplo batelada 1 para taxa de resfriamento $\varphi = 20^\circ C/min$, o compósito apresenta uma diminuição na cristalinidade relativa e entalpia de cristalização. Como o evento de cristalização a partir do fundido ocorre a uma taxa de resfriamento elevada em comparação as demais, para algumas amostras não há tempo suficiente para o material polimérico cristalizar por completo, acarretando uma diminuição na cristalinidade relativa e entalpia de cristalização.

4.1.2 Efeito do teor de fibra nos parâmetros de cristalização do compósito

A Tabela 2 indica os valores de temperatura de cristalização (T_c), cristalinidade relativa (X_c), taxa de cristalização máxima (c_{MAX}) e entalpia de cristalização (ΔH) para diferentes teores do sistema PBAT/ fibra de coco.

Tabela 2 – Parâmetros de cristalização para diferentes teores de fibra no compósito PBAT/fibra de coco

AMOSTRA rpm/T(°C)	T_c (°C)	X_c (%)	$C_{MAX}(min^{-1})$	$\Delta H(J/g)$
PBAT – PURO $\varphi=10$	120,5	21,4	0,21	24,4
30/180 Batelada 1				
PBAT – 10%F $\varphi=10$	120,3	18,3	0,25	20,8
30/180 Batelada 2				
PBAT – 20%F $\varphi=10$	120,9	18,4	0,25	20,9
30/180 Batelada 3				

*Cálculos baseados no valor $\Delta H^{\circ m} = 114 J/g$ para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al*, 2002).
Fonte: O Autor (2022).

A partir da Tabela 2, percebe-se que o aumento do teor de fibra altera os parâmetros de cristalização, tais como cristalinidade relativa, taxa de cristalização e entalpia de cristalização, porém a temperatura de cristalização permanece praticamente constante. Esse resultado é condizente com a teoria porque o aumento do teor de fibra na matriz polimérica, reduz a fração polimérica. A incorporação da fibra reduz a cristalinidade relativa, característica importante

em processamentos que visam a um material mais maleável, além de reduzir o custo de produção, um dos gargalos da utilização do PBAT em escala industrial.

4.1.3 Efeito do tratamento químico brando da fibra de coco em compósitos com 5%, 10% e 20% de fibra de coco

Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros de cristalização para os compósitos com diferentes cargas e com tratamento químico brando e sem tratamento.

Tabela 3 – Parâmetros de cristalização para fibra com tratamento brando

AMOSTRA rpm/T(°C)	T_c (°C)	X_c (%)	C_{MAX} (min^{-1})	ΔH (J/g)
PBAT PURO 60/160	73,7	11,4	2,15	12,94
PBAT – 10% Sem Tratamento 60/160	86,8	13,2	0,66	15,02
PBAT – 10% Com Tratamento 60/160	76,7	10,6	0,80	12,09
PBAT – 20% Sem Tratamento 60/160	92,3	12,6	0,54	14,32
PBAT – 20% Com Tratamento 60/160	79,1	10,5	0,77	11,96
PBAT – 5% Com Tratamento 60/160	76,5	10,9	0,86	12,41

*Cálculos baseados no valor $\Delta H^{\circ m} = 114$ J/g para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al*, 2002).

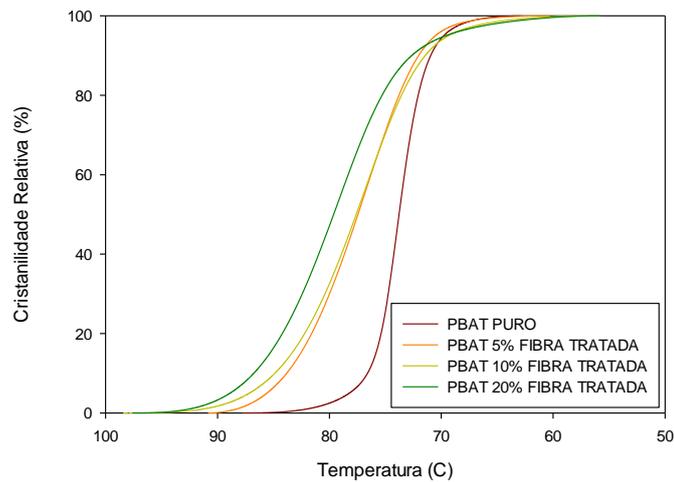
Fonte: O Autor (2022).

De acordo com a Tabela 3, o tratamento da fibra diminui a temperatura de cristalização, assim como a cristalinidade relativa. Porém, ocorre um aumento da taxa de cristalização. O tratamento da fibra parece ajudar o mecanismo de nucleação, diminuindo dessa forma o intervalo de cristalização e, conseqüentemente, aumentando a taxa de cristalização máxima.

Nota-se comportamento semelhante com os compósitos de 10% de fibra. A temperatura de cristalização (T_c) e cristalinidade relativa (X_c) diminuem, porém, a taxa de cristalização (C_{MAX}) aumenta devido ao mecanismo de nucleação dos cristais.

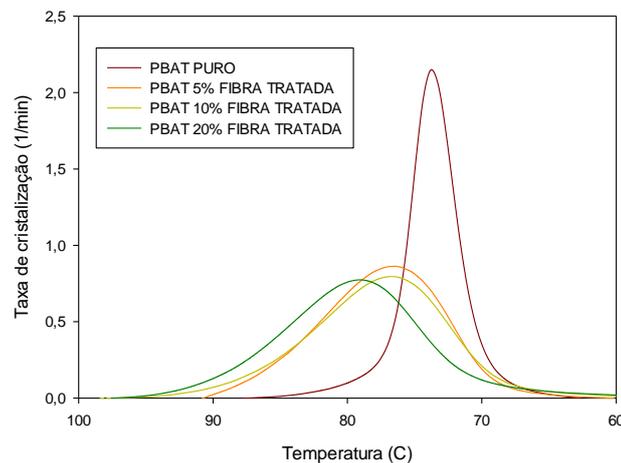
As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de cristalinidade relativa (%) e taxa de cristalização em função da temperatura para diferentes teores de fibra de coco (5,10 e 20%).

Figura 13 - Cristalinidade relativa em função da temperatura para o PBAT puro e diferentes composições do compósito



Fonte: O Autor (2022).

Figura 14 - Taxa de cristalização em função da temperatura para o PBAT puro e diferentes composições do compósito



Fonte: O Autor (2022).

A incorporação da carga à matriz polimérica diminui a cristalinidade relativa (Figura 13) e a temperatura de cristalização, assim como a taxa de cristalização (Figura 14). À medida que se aumenta a carga, esses três parâmetros sofrem uma redução.

A presença de fibra de coco como reforço na matriz polimérica pode ser responsável por uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz, o que acaba antecipando o processo de

cristalização a partir do fundido, onde a fibra pode estar atuando como um agente nucleante durante o processo (RIBEIRO, 2011; PINHEIRO, 2012).

Os valores de calor latente de cristalização (ΔH_c) também foram reduzidos para as amostras contendo as fibras. Como a porcentagem de PBAT diminui nos compósitos conforme aumenta-se a porcentagem de fibra, a quantidade de polímero que se cristaliza também é menor, o que justifica a queda do calor latente e da cristalinidade (X_c). Estes resultados estão de acordo com Pinheiro (2012) e Feng et al. (2014), os quais obtiveram resultados semelhantes para o compósito PBAT/fibra de munguba e PBAT/nanoplaças de carbono, respectivamente.

4.1.4 Efeito dos diferentes tratamentos químicos nos parâmetros de cristalização do compósito

A Tabela 4 indica os valores de temperatura de cristalização (T_c), cristalinidade relativa (X_c), taxa de cristalização máxima (c_{MAX}) e entalpia de cristalização (ΔH) para diferentes teores do sistema PBAT/ fibra de coco.

Tabela 4 – Parâmetros de cristalização para fibra com tratamento brando e severo

AMOSTRA rpm/T(°C)	T_c (°C)	X_c (%)	c_{MAX} (min^{-1})	ΔH (J/g)
PBAT – 10%F TRAT. SEVERO 30/180 Batelada 13	90,5	12,4	0,66	14,2
PBAT – 20%F TRAT. SEVERO 30/180 Batelada 14	91,6	11,6	0,64	13,2
PBAT – 10%F TRAT. BRANDO 60/160 Batelada 15	100,9	12	0,46	13,7
PBAT – 20%F TRAT. BRANDO 60/160 Batelada 16	99,8	10,9	0,5	12,5

*Cálculos baseados no valor $\Delta H^{\circ}_m = 114$ J/g para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al.*, 2002).
Fonte: O Autor (2022).

Como pode ser visto na Tabela 4, de modo geral, o tratamento severo apresenta uma maior entalpia de cristalização, assim como uma maior taxa de cristalização e maior cristalinidade relativa, em relação ao tratamento brando. Porém, apresenta uma temperatura de cristalização menor, tanto para compósitos com 10% de fibra, como compósitos com 20% de

fibra. De acordo com esses resultados, percebe-se que o tratamento severo parece ajudar uma interação maior entre fibra e matriz polimérica, melhorando a compatibilidade entre os dois e ajudando no evento de cristalização.

4.1.5 Efeito das condições de processamento nos parâmetros de cristalização do polímero ou compósito

4.1.5.1 Velocidade dos rotores

A Tabela 5 indica os valores de temperatura de cristalização (T_c), cristalinidade relativa (X_c), taxa de cristalização máxima (c_{MAX}) e entalpia de cristalização (ΔH) para diferentes velocidades de processamento do sistema PBAT/ fibra de coco.

Tabela 5 – Parâmetros de cristalização para compósito PBAT/fibra de coco a diferentes velocidades de processamento

AMOSTRA rpm/T(°C)	T_c (°C)	X_c (%)	c_{MAX} (min^{-1})	ΔH (J/g)
PBAT – 20%F $\phi=5$ 30/180 Batelada 3	122,6	15,2	0,14	17,4
PBAT-20%F $\phi=5$ 120/180 Batelada 6	122,9	14,5	0,15	16,5
PBAT – 20%F $\phi=10$ 30/180 Batelada 3	120,9	18,4	0,25	20,9
PBAT-20%F $\phi=10$ 120/180 Batelada 6	119,8	11,3	0,33	16,5
PBAT – 20%F $\phi=20$ 30/180 Batelada 3	115,2	14,5	0,76	16,6
PBAT-20%F $\phi=20$ 120/180 Batelada 6	115,8	11,7	0,73	17,1

*Cálculos baseados no valor $\Delta H^{\circ}_m = 114$ J/g para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al*, 2002).
Fonte: O Autor (2022).

A partir dos dados da Tabela 5, é possível perceber que a velocidade de processamento não interferiu de forma significativa (diferença relativa < 5%) para a taxa de resfriamento de 5°C/min nos parâmetros de cristalização. Já para as taxas de resfriamento de 10 e 20 °C/min, ocorreu uma redução aproximada de 30% na cristalinidade relativa. Isso possivelmente acontece porque a velocidade de processamento (N) pode interferir no tamanho dos esferulitos

e, conseqüentemente, na cristalinidade relativa. Uma rotação maior pode diminuir o tamanho dos esferulitos, acarretando uma cristalinidade relativa menor. Com uma taxa de resfriamento maior, o tempo para o evento de cristalização ocorrer diminui, afetando também a cristalinidade do compósito.

4.1.5.2 Temperatura de processamento

A Tabela 6 indica os valores de temperatura de cristalização (T_c), cristalinidade relativa (X_c), taxa de cristalização máxima (c_{MAX}) e entalpia de cristalização (ΔH) para diferentes temperaturas de processamento do sistema PBAT/ fibra de coco.

Tabela 6 – Parâmetros de cristalização para compósito PBAT/fibra de coco a diferentes temperaturas de processamento

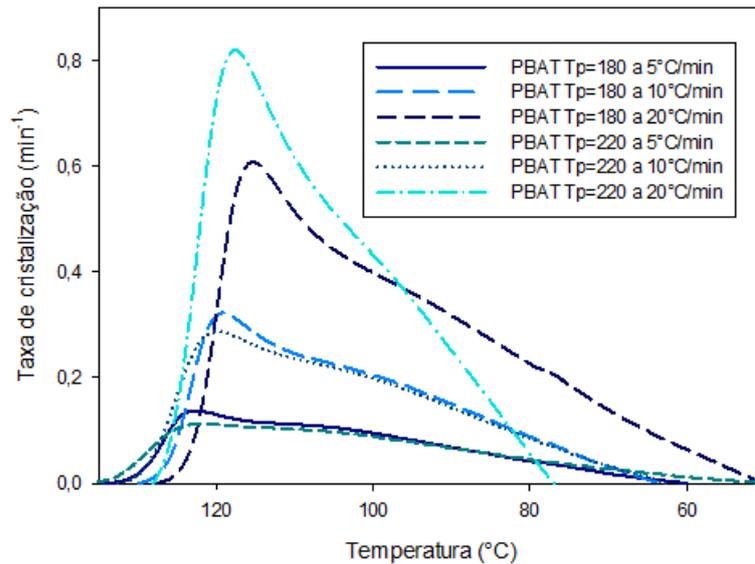
AMOSTRA rpm/T(°C)	T_c (°C)	X_c (%)	$c_{MAX}(min^{-1})$	$\Delta H(J/g)$
PBAT – 20%F $\varphi=5$ 30/180 Batelada 3	122,6	15,2	0,14	17,4
PBAT/20%F $\varphi=5$ 30/220 Batelada 9	137,0	13,5	0,11	19,8
PBAT – 20%F $\varphi=10$ 30/180 Batelada 3	120,9	18,4	0,25	20,9
PBAT/20%F $\varphi=10$ 30/220 Batelada 9	120,0	11,5	0,29	16,7
PBAT – 20%F $\varphi=20$ 30/180 Batelada 3	115,2	14,5	0,76	16,6
PBAT/20%F $\varphi=20$ 30/220 Batelada 9	117,5	8,7	0,82	12,7

*Cálculos baseados no valor $\Delta H^{\circ}m = 114 J/g$ para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al*, 2002).
Fonte: O Autor (2022).

De acordo com a Tabela 6, para as amostras com temperatura de processamento igual a 220°C, existe uma diminuição significativa da cristalinidade relativa, inclusive para taxa de resfriamento $\varphi = 5^{\circ}C/min$. Uma temperatura de processamento maior acarreta uma maior degradação do material polimérico, influenciando nos parâmetros de cristalização do compósito.

O processamento do polímero a uma temperatura maior acabou acelerando o início do evento de cristalização e, conseqüentemente, aumentando a temperatura de cristalização, como pode ser ratificado na Figura 15.

Figura 15 - Taxa de cristalização PBAT/20% de fibra de coco com diferentes temperaturas de processamento



Fonte: O Autor (2022).

4.2 MODELOS MACROCINÉTICOS

Neste tópico serão discutidos como os modelos macrocinéticos correlacionam os dados experimentais para o compósito PBAT/fibra de coco, além de comparar os valores experimentais com os valores calculados e verificar os erros relativos para cada um dos três modelos.

4.2.1 Modelo de Pseudo-Avrami

O modelo correlaciona os dados da fração cristalizada (x , a variável dependente) como função do tempo desde o início do evento (τ , a variável independente), avaliados a taxa de resfriamento (ϕ) constante. O comportamento de cristalização pode ser descrito pelo modelo macrocinético baseado na teoria de Avrami (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940), que é expressa pela Equação 14.

Chamando-se de ‘y’ o membro esquerdo da equação 15, obtém-se a Equação 25:

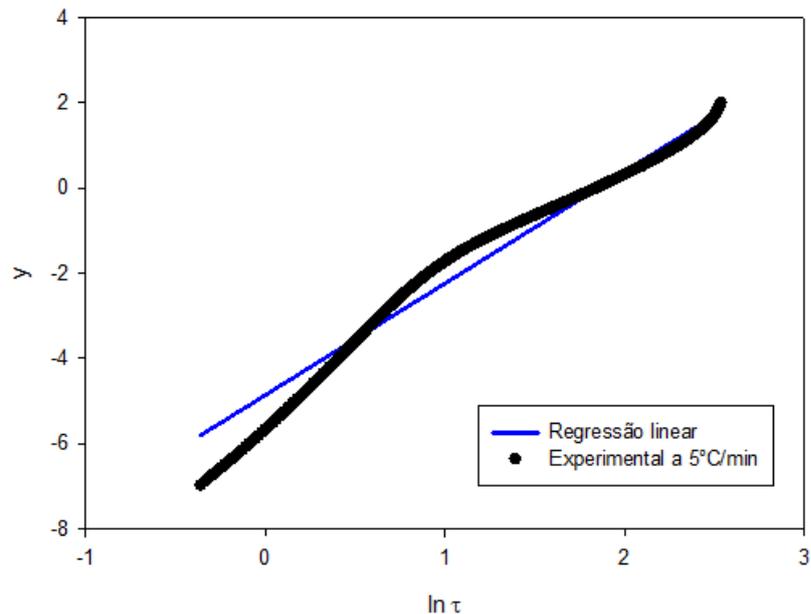
$$y = \ln [-\ln(1 - x)] = \ln \left(\ln \frac{1}{1-x} \right) \quad (25)$$

$$y = \ln K' + n' \ln \tau \quad (26)$$

A partir da regressão linear de y versus $\ln \tau$ (Equação 26), obteve-se 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.

A Figura 16 exemplifica os pontos obtidos pelo DSC para o evento de cristalização a partir do fundido e a regressão linear desses valores através da reta da Equação 26, que passa por uma grande parte desses pontos. Essa regressão linear foi realizada para todas as taxas de resfriamento. Nota-se que para o início e término do evento, os pontos divergem do comportamento usual, indicando que o modelo apresenta uma discrepância entre 0% e 2% e 98% e 100% da cristalinidade relativa. Tal fenômeno será visto adiante em um dos gráficos estudados.

Figura 16 - Regressão linear de y versus $\ln \tau$ para PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$) a $\phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: O Autor (2022).

A Tabela 7 apresenta os valores de $\ln K'$ e n' para cada taxa de resfriamento e cada amostra processada. Como dito anteriormente, a reta obtida pela linearização da Equação 26 abrange cerca de 96% dos pontos da cristalinidade relativa.

Tabela 7 - Parâmetros do modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para o compósito PBAT/20% fibra de coco

Amostra	ϕ ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	$\ln K'$	K'	n'	N_{pts}
PBAT (30/180) 10%F	5	-4,8603±0,0298	0,00775	2,6267±0,0161	718
PBAT (30/180) 10%F	10	-2,3975±0,0180	0,09094	2,3211± 0,0154	339
PBAT (30/180) 10%F	20	-0,9678±0,0245	0,37992	2,4004±0,0307	183
PBAT (30/180) 20%F	5	-4,3429±0,0227	0,01210	2,2804±0,0117	839
PBAT (30/180) 20%F	10	-2,2802± 0,0219	0,10226	2,3431±0,0194	320
PBAT (30/180) 20%F	20	-0,7566±0,0235	0,46926	2,3776± 0,0303	167
PBAT (30/180) 10%FS	5	-2,0279±0,0181	0,13161	2,1322±0,0156	335
PBAT (30/180) 10%FS	10	0,1736±0,0127	1,18958	0,7793±0,0057	335
PBAT (30/180) 10%FS	20	-0,4672±0,0198	0,62675	2,3060±0,0251	154
PBAT (30/180) 20%FS	5	-4,1256±0,0250	0,01615	2,2768±0,0133	775
PBAT (30/180) 20%FS	10	-2,1120±0,0163	0,12100	2,2117±0,0142	329
PBAT (30/180) 20%FS	20	-0,7750±0,0216	0,46070	2,4188±0,0281	170
PBAT PURO (30/180)	5	-4,5750±0,0229	0,01031	2,4475±0,0123	760
PBAT PURO (30/180)	10	-2,5696± 0,0202	0,07657	2,2399±0,0156	397
PBAT PURO (30/180)	20	-0,6626± 0,0221	0,51551	2,4934±0,0296	153
PBAT (120/180) 20%F	5	-3,6926±0,0177	0,02491	2,0938±0,0097	753
PBAT (120/180) 20%F	10	-2,4566±0,0230	0,08573	2,2463±0,0184	377
PBAT (120/180) 20%F	20	-0,7741±0,0212	0,46112	2,2484±0,0266	178
PBAT (30/220) 20%F	5	-4,7628±0,0215	0,00854	2,3099±0,0102	987
PBAT (30/220) 20%F	10	-2,6123±0,0187	0,07336	2,2574±0,0145	398
PBAT (30/220) 20%F	20	-0,3238±0,0152	0,72340	2,1789±0,0188	146
PBAT (120/220) 20%F	5	-3,9662±0,0127	0,01895	2,0528±0,0063	926
PBAT (120/220) 20%F	10	-2,6203±0,0160	0,07278	2,0600±0,0111	482
PBAT (120/220) 20%F	20	-0,9118±0,0206	0,40180	2,3890±0,0265	175

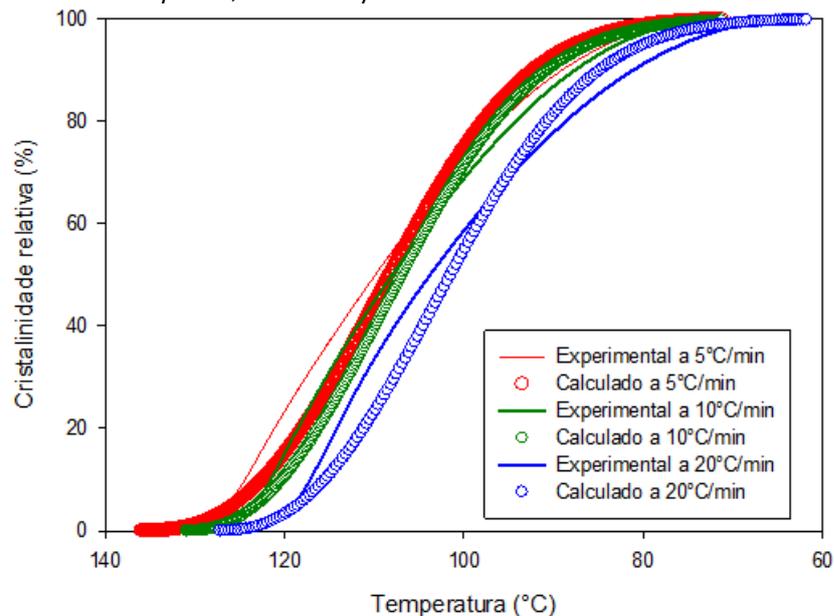
Fonte: O Autor (2022).

O parâmetro K' aumenta à medida que a taxa de resfriamento ϕ aumenta. Dessa forma, o parâmetro K' é função de ϕ , porém n' mantém-se praticamente constante à medida que a taxa de resfriamento aumenta e n' não possui nenhuma dependência com ϕ , o que está de acordo com a teoria do modelo de Pseudo-Avrami.

Vale salientar que análise dos parâmetros de cada modelo macrocinético indica se os modelos irão se adequar ao evento estudado. Se o evento escolhido obtiver parâmetros que estão de acordo com a teoria, isso é um bom indicativo de que o modelo poderá se adequar bem aos dados experimentais. Porém, se os parâmetros estiverem muito discrepantes em relação ao modelo estudado, muitas vezes não é interessante prosseguir com o tratamento de dados, optando pela escolha de um novo modelo para o estudo do evento de cristalização ou fusão.

A partir dos parâmetros obtidos na Tabela 7, foi feito o cálculo da cristalinidade relativa estimada, ponto a ponto, para cada taxa de resfriamento. Os valores da cristalinidade relativa estimada foram comparados com a cristalinidade relativa experimental em função da temperatura. A comparação entre os valores de cristalinidade pode ser vista na Figura 17.

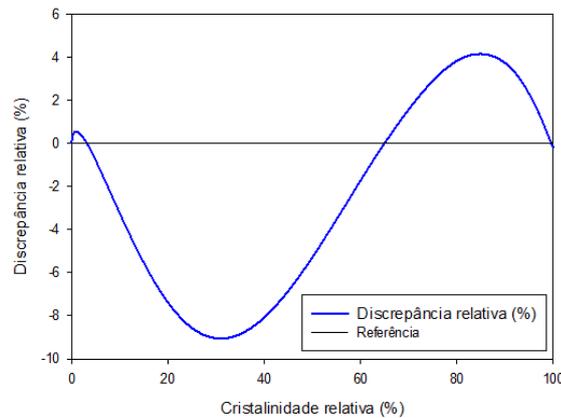
Figura 17 - Cristalinidade relativa em função da temperatura para PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ rpm e $T_p = 180^\circ\text{C}$) a $\varphi = 5, 10$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$



Fonte: O Autor (2022).

As linhas sólidas na Figura 17 são os dados experimentais em função da temperatura, já os símbolos são os dados estimados a partir dos parâmetros de Pseudo-Avrami para cada taxa de resfriamento estudada. Percebe-se que os dados estimados conseguem se adequar bem a este evento de cristalização não isotérmica a partir do fundido. O modelo de Pseudo-Avrami é bem representativo para todas as taxas de resfriamento estudadas e pode ser utilizado para prever os valores da cristalinidade relativa com um erro de aproximadamente 6%, conforme Figura 18.

Figura 18 - Discrepância relativa (%) em função da cristalinidade relativa para PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ rpm e $T_p = 180^\circ C$) a $\phi = 5^\circ C/min$



Fonte: O Autor (2022).

Portanto, o modelo de Pseudo-Avrami para o evento de cristalização não isotérmica, a partir do fundido, consegue ser representativo para as três taxas de resfriamento estudadas, apresentando um erro relativo de aproximadamente 6%. É importante ressaltar que o trabalho tem o foco em estudar a cinética de cristalização, porém, não está no âmbito deste trabalho indicar a adequação desses modelos a algum processo específico. O estudo da cinética de cristalização fornece informações importantes 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, 6% é aceitável ou não. Outras amostras foram correlacionadas através do modelo de Pseudo-Avrami apresentando resultados similares, o que pode ser ratificado no Apêndice B.

4.2.2 Modelo de Ozawa

O modelo de Ozawa correlaciona a cristalinidade relativa (x) com a taxa de resfriamento (ϕ) a temperatura (T) constante, porém o software do DSC disponibiliza a cristalinidade relativa x como função da temperatura T a taxa de resfriamento ϕ constante. Dessa forma, deve-se fazer uma transformação de variável para correlacionar os dados e obter o modelo, segundo a Equação 17.

Para fazer essa transformação, utiliza-se o programa INTERPOL, que interpola os dados para intervalos de temperatura $\Delta T = 5^\circ C$, obtendo valores de y para uma determinada

temperatura e taxa de resfriamento, como pode exemplificado na Tabela 8. Na Tabela 3.1 (Apêndice C) é apresentado os valores da matriz de Ozawa.

Tabela 8 - Matriz de valores de y para uma temperatura T e taxa de resfriamento ϕ

	ϕ
T	valores de y correspondentes a T e ϕ

Fonte: O Autor (2022).

Obtida a matriz de valores de y a partir do programa INTERPOL, deve-se fazer a matriz transposta, Tabela 9, com o objetivo de transformar a variável independente da cristalinidade relativa da temperatura T para a taxa de resfriamento ϕ . Na Tabela 3.2 (Apêndice C) é apresentado os valores da matriz transposta de Ozawa.

Tabela 9 - Matriz de valores de y para uma taxa de resfriamento ϕ e temperatura T

	T
ϕ	valores de y correspondentes a ϕ e T

Fonte: O Autor (2022).

A partir da Equação 18, pode-se calcular os valores estimados da cristalinidade relativa em função dos parâmetros de Ozawa e da taxa de resfriamento ϕ .

Onde $k = k(T)$ é o parâmetro do modelo e m é um expoente (adimensional) que – em princípio – é independente de T , mas que será modelado como possível função da temperatura. Os parâmetros de Ozawa são obtidos pela regressão linear da Equação 18.

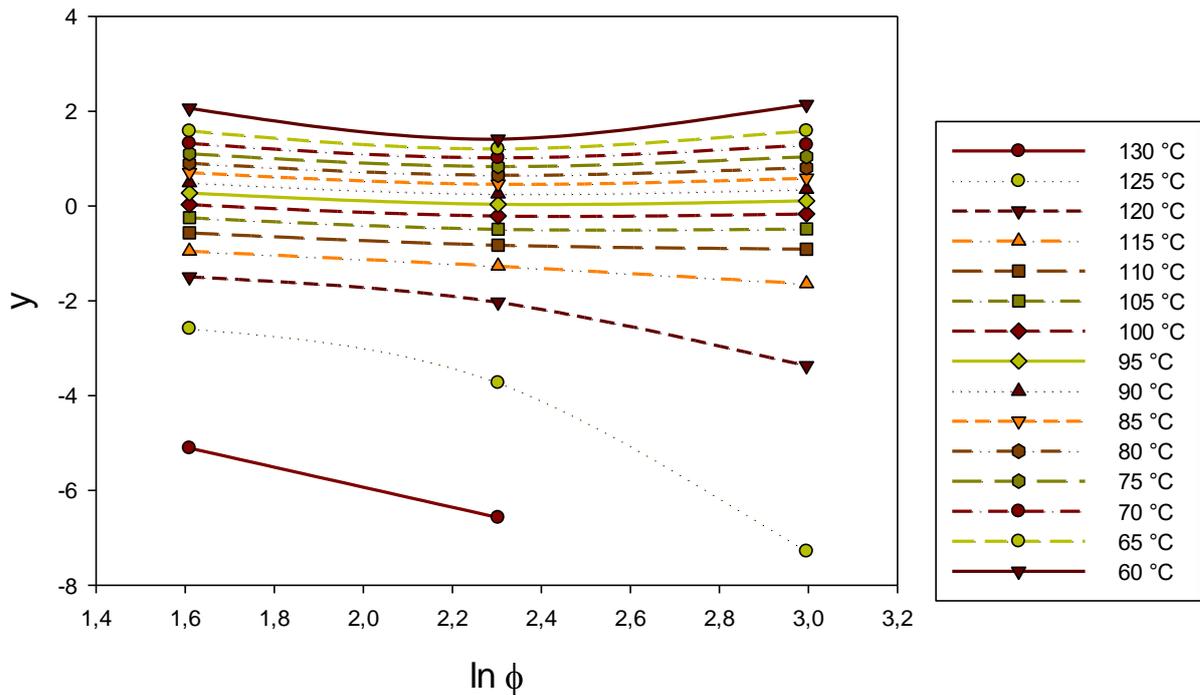
Sabe-se que o termo da esquerda da Equação 18 é y , obtendo-se a Equação 27:

$$y = \ln k - m \ln \phi \quad (27)$$

Dessa forma, os plots de Ozawa são as curvas de y versus $\ln \phi$ para cada temperatura. Assim como no modelo de Pseudo-Avrami, existem indicativos se o Modelo de Ozawa irá

correlacionar os dados de forma satisfatória ou não. Se os plots de Ozawa, Figura 19, ficarem aproximadamente alinhados em uma reta, pode-se tentar correlacionar os dados experimentais através desse modelo. Esse indicativo será confirmado ou não, após o cálculo do erro relativo.

Figura 19 - Plot de Ozawa y versus $\ln \phi$ para PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ rpm e $T_p = 180^\circ\text{C}$)



Fonte: O Autor (2022).

A partir do gráfico y versus $\ln \phi$, realiza-se uma regressão linear para cada plot, obtendo os valores do logaritmo do parâmetro de Ozawa, $\ln k$, e do expoente de Ozawa, m , para cada temperatura. Essa etapa do tratamento de dados é muito delicada devido à seleção dos pontos a serem utilizados para avaliar os parâmetros

Para esse estudo, nota-se, a partir da Figura 19, que existe apenas uma zona de cristalização e que os plots de Ozawa entre 110°C e 75°C apresentam um comportamento aproximadamente linear. A partir da seleção dos pontos, obteve-se os parâmetros de Ozawa com as incertezas correspondentes, os quais estão apresentados na Tabela 10.

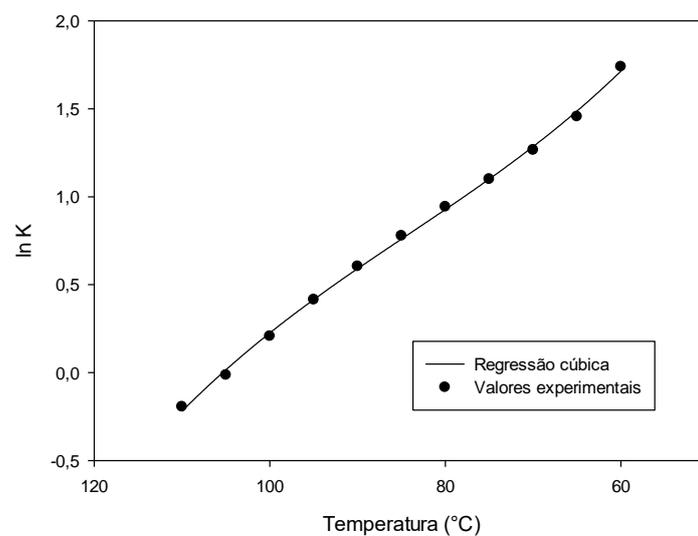
Tabela 10 - Parâmetros de Ozawa para cada plot para o compósito PBAT/10% fibra de coco

T (°C)	ln k	k (min.°C ⁻¹) ^m	m
110	-0,1942±0,1715	0,8235	0,2484±0,0723
105	-0,0132±0,2459	0,9869	0,1708±0,1037
100	0,2076±0,2826	1,2307	0,1395±0,1192
95	0,4145±0,3071	1,5136	0,1189±0,1295
90	0,6041±0,3334	1,8296	0,1014±0,1406
85	0,7781±0,3660	2,1773	0,0841±0,1543
80	0,9433±0,4088	2,5684	0,0688±0,1724
75	1,1007±0,4692	3,0063	0,0459±0,1979

Fonte: O Autor (2022).

A Figura 20 apresenta o comportamento do parâmetro de Ozawa em função da temperatura.

Figura 20 - Dependência do logaritmo do parâmetro de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)

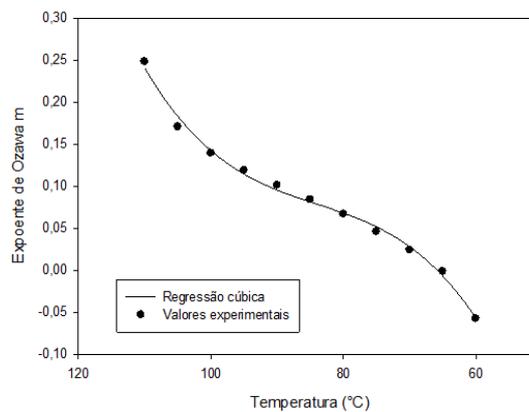


Fonte: O Autor (2022).

Pela Figura 20, observa-se que o parâmetro k de Ozawa depende da temperatura, o que é um indicativo que o modelo pode se ajustar bem aos dados experimentais. Além desse

indicativo, a teoria afirma que o expoente de Ozawa “m” não deveria se alterar significativamente com a temperatura. Porém, a partir da Figura 21, o expoente diminui gradativamente com a diminuição da temperatura. Dessa forma, realizou-se a construção do modelo de Ozawa a partir dos parâmetros para concluir se o modelo é apropriado para representar a cinética de cristalização não isotérmica a partir do fundido do compósito PBAT/10% fibra de coco. Os resultados estão apresentados na Figura 22.

Figura 21 - Dependência do expoente de Ozawa com a temperatura no evento de cristalização a partir do fundido para o compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)



Fonte: O Autor (2022).

A partir da predição do modelo de Ozawa pela análise de seus parâmetros e pelos plots de Ozawa na Figura 21, traçou-se na Figura 22 o valor da cristalinidade relativa calculada e experimental. Nota-se que os valores entre o modelo e o experimental são discrepantes ao longo do evento de cristalização e isso já era esperado, devido a utilização de três taxas de resfriamentos e, conseqüentemente, três pontos para correlacionar os dados. Enquanto o modelo de Pseudo-Avrami e Mo possuem entre 50 e 200 pontos, o Modelo de Ozawa apresenta o número de pontos igual as diferentes taxas de resfriamento ϕ estudadas, motivo provável pelo qual ocasiona uma maior discrepância entre o valor do modelo e o experimental.

Os dados de $\ln k$ e m como função da temperatura podem ser correlacionados empiricamente por polinômios de terceiro grau:

$$\ln k = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (28)$$

$$m = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 \quad (29)$$

Os coeficientes das Equações 28 e 29 foram obtidos através da regressão cúbica dos dados da Figura 20 e 21 e são apresentados na Tabela 11.

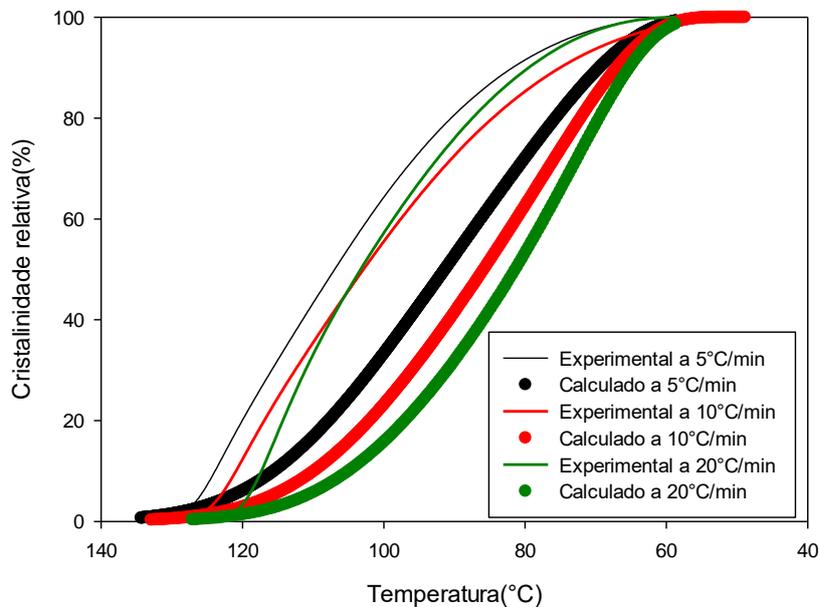
Tabela 11 - Coeficientes das Equações 28 e 29 para os parâmetros de Ozawa

	ln k		m
a_0	8,5977	b_0	-3,3030
a_1	-0,2114	b_1	0,1157
a_2	2,1000e-3	b_2	-1,3000e-3
a_3	-8,3686e-6	b_3	5,3529e-6

Fonte: O Autor (2022).

A partir dos dados experimentais e utilizando os coeficientes descritos na Tabela 11, pode-se calcular a cristalinidade relativa ponto a ponto para cada temperatura medida pelo DSC a partir da Equação 19. Os resultados estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Ajuste da cristalinidade relativa em função da temperatura pelo modelo de Ozawa para a cristalização a partir do fundido no compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)

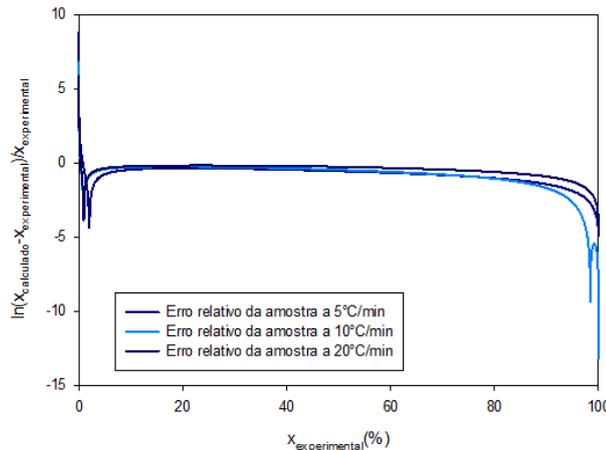


Fonte: O Autor (2022).

A partir da Figura 22, nota-se que o modelo de Ozawa não consegue ajustar bem os pontos para as taxas de resfriamento $\phi = 20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, porém, para as outras taxas de resfriamento, o ajuste do modelo é aceitável (erro em torno de 5%).

A Figura 23 representa a diferença entre a correlação de dados do modelo e o valor experimental.

Figura 23 - Discrepância entre os valores da cristalinidade relativa do modelo e o experimental para o compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)



Fonte: O Autor (2022).

O erro relativo gira em torno de 5% para uma faixa de cristalinidade entre 5% e 95%, o que é considerado bem aceitável para o modelo de Ozawa, já que a escassez de pontos é um fator crucial para a linearização da curva, e consequentemente, obtenção de parâmetros com uma maior confiabilidade.

4.2.3 Modelo de Mo

O modelo de Mo correlaciona a taxa de resfriamento ϕ com o tempo medido a partir do início do evento τ , com dados avaliados a cristalinidade relativa x constante através da Equação 19.

Onde $F(x)$ é o parâmetro do modelo, função da cristalinidade relativa e α é um expoente que pode ou não ser dependente de x . Os parâmetros $F(x)$ e α são obtidos pela regressão linear da Equação 31, obtida pelo gráfico da Equação 30 versus $\ln \tau$:

$$y^* = \ln(\ln \phi) \quad (30)$$

$$y^* = \ln F - \alpha \ln \tau \quad (31)$$

Os dados experimentais utilizados nas correlações são obtidos a taxa de resfriamento constante. Para correlacionar esses dados experimentais de acordo com Mo é necessário primeiro transformá-los a partir da Equação 20.

A transformação, semelhante à utilizada no modelo de Ozawa, é muito simples e envolve apenas algumas interpolações na fração cristalizada. Os dados desta interpolação podem ser vistos na Tabela 12:

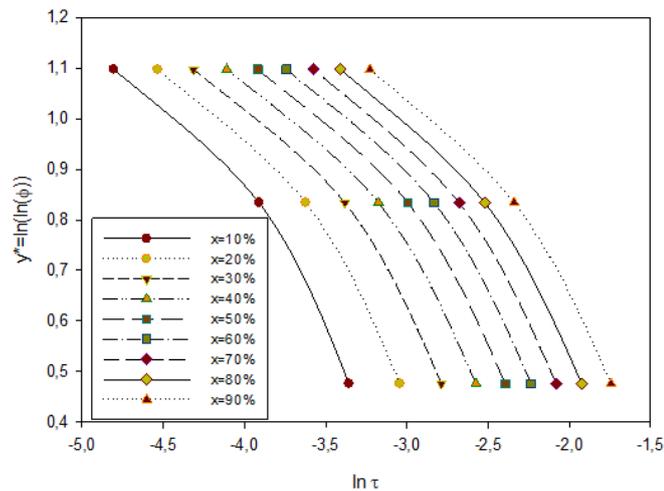
Tabela 12 - Valores interpolados do $\ln \tau$ (em minutos) em função da cristalinidade relativa e taxa de resfriamento

ϕ (°C.min ⁻¹)	Cristalinidade Relativa (%)								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
5	-3,3570	-3,0434	-2,7880	-2,5751	-2,3944	-2,2341	-2,0809	-1,9232	-1,7421
10	-3,9110	-3,6241	-3,3832	-3,1751	-2,9949	-2,8326	-2,6779	-2,5197	-2,3395
20	-4,8052	-4,5358	-4,3145	-4,1098	-3,9191	-3,7425	-3,5757	-3,4101	-3,2279

Fonte: O Autor (2022).

A partir dos dados da Tabela 12, traçou-se o gráfico de $\ln \phi$ versus $\ln \tau$, conhecido como “plot” de Mo (Apêndice D), para diferentes valores da cristalinidade relativa x , apresentado na Figura 24.

Figura 24 - Plot de Mo (y^* versus $\ln \tau$) a diferentes taxas de cristalinidade relativa para a cristalização não isotérmica a partir do fundido do compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)



Fonte: O Autor (2022).

O plot de Mo é importante para definir qual grau da regressão deve ser utilizado para obter os parâmetros de Mo: $F(x)$ e α . A partir da Figura 24, fica claro que o comportamento é aproximadamente uma função de primeiro grau e, conseqüentemente, foi feita uma regressão linear para obtê-los. A Tabela 13 apresenta os valores de $\ln F$ para cada cristalinidade relativa e suas incertezas.

Tabela 13 - Parâmetros de Mo e suas incertezas versus cristalinidade relativa

x (%)	$\ln F$	F (min^α)	α	Coefficiente de correlação r^2
10	$-0,8727 \pm 0,3837$	2,18	$0,4162 \pm 0,0943$	0,98
20	$-0,7099 \pm 0,3353$	2,56	$0,4050 \pm 0,0886$	0,98
30	$-0,5819 \pm 0,3064$	2,80	$0,3960 \pm 0,0863$	0,98
40	$-0,4929 \pm 0,2857$	3,00	$0,3941 \pm 0,0854$	0,98
50	$-0,4298 \pm 0,2680$	3,19	$0,3971 \pm 0,0846$	0,98
60	$-0,3776 \pm 0,2529$	3,39	$0,4019 \pm 0,0843$	0,98
70	$-0,3253 \pm 0,2386$	3,56	$0,4059 \pm 0,0838$	0,98
80	$-0,2665 \pm 0,2244$	3,82	$0,4083 \pm 0,0835$	0,98
90	$-0,1936 \pm 0,2088$	4,14	$0,4088 \pm 0,0831$	0,98

Fonte: O Autor (2022).

A partir da Tabela 13, obtêm-se as Equações 32 e 33, que definem o parâmetro F de Mo em função da cristalinidade relativa.

$$\ln F = \ln F_0 + \beta x \quad (32)$$

$$F = F_0 e^{\beta x} \quad (33)$$

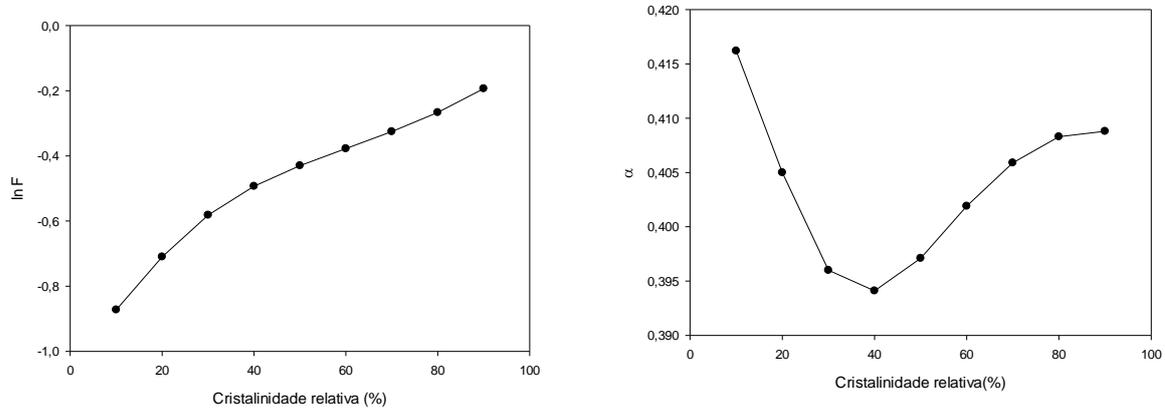
Os coeficientes da Equação 33 foram obtidos através da regressão linear da Tabela 13, sendo $F_0 = 0,4224 \text{ min}^{0,40}$ e $\beta = 7,8 \cdot 10^{-3}$. Esses valores foram utilizados posteriormente para relacionar a cristalinidade relativa e o parâmetro F ponto a ponto para os dados experimentais.

De forma análoga ao parâmetro F , o parâmetro α é obtido pela regressão dos seus pontos através de uma parábola, utilizando os dados da Tabela 13. α é função da cristalinidade relativa e, dessa forma, pode ser representado como uma função de 2º grau, como pode ser visto nas Equações 34 e 35:

$$\alpha = \alpha_0 + cx + dx^2 \quad (34)$$

$$\alpha = 0,4210 - 0,01x + 9,78 \cdot 10^{-6}x^2 \quad (35)$$

Figura 25 - Influência da cristalinidade relativa sobre os parâmetros de Mo para a cristalização não isotérmica do compósito PBAT/10% fibra de coco (N=30 RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)



Fonte: O Autor (2022).

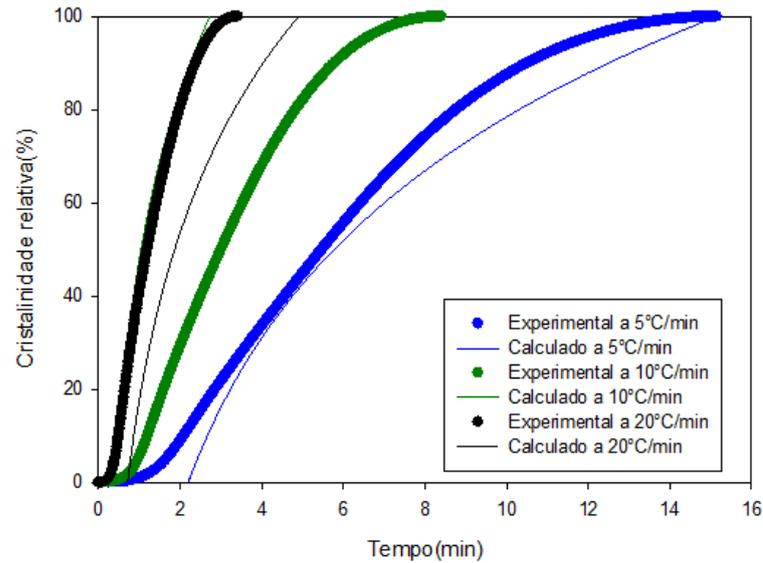
Da mesma forma que os parâmetros de Pseudo-Avrami e Ozawa podem ser indicativos sobre uma boa correlação de dados ou não, os parâmetros $F(x)$ e α podem informar sobre a adequação do modelo ao evento em questão. O parâmetro F deve ser dependente da cristalinidade relativa e o parâmetro α deveria ser independente. Na Figura 25, percebe-se que existe uma correlação direta tanto entre $\ln F$ versus x . Porém, α versus x apresenta um comportamento parabólico, Equação 35. Mesmo assim, para o nosso modelo, considerar-se-á tanto F e α como funções da cristalinidade relativa x com o intuito de minimizar os erros causados pela regressão.

Como no caso anterior, a prova de validade do modelo de Mo como método para ajuste (correlação) dos dados de cristalização consiste em comparar os resultados experimentais para $x > 5\%$ com as predições de $x = x(\tau)$ para diferentes valores da taxa de resfriamento, avaliados de acordo com a Equação 19 com os parâmetros estimados pelas Equações 33 e 35. Para isso é conveniente inverter a Equação 19:

$$\tau = \left[\frac{F(x)}{\varphi} \right]^{\frac{1}{\alpha(x)}} \quad (36)$$

A partir da Equação 36, foram efetuados os cálculos para o tempo em função da cristalinidade em diferentes taxas de resfriamento, obtendo-se a Figura 26, e o erro entre o modelo de Mo e experimental, Figura 27.

Figura 26 - Comparação dos pontos experimentais (círculos) e calculados pelo modelo de Mo (linha) para três taxas de resfriamento do compósito PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)

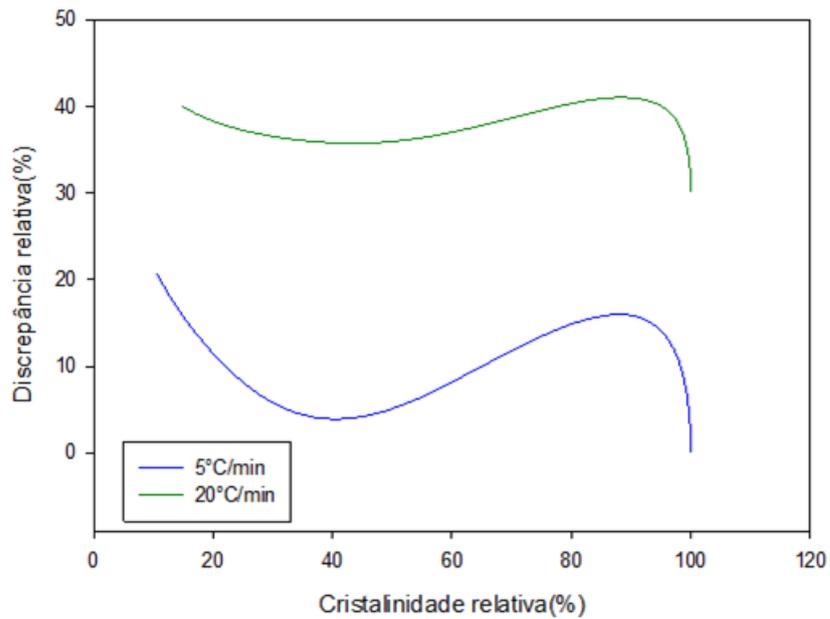


Fonte: O Autor (2022).

O modelo de Mo não correlaciona os dados experimentais de forma adequada para as três taxas de resfriamento, principalmente para $\varphi = 20^\circ\text{C}/\text{min}$. Para o início e o final do evento de cristalização, o modelo não consegue se adequar de forma correta, principalmente para taxas de resfriamento menores, já que o evento de cristalização leva um tempo maior para acontecer e, conseqüentemente, o início e término da cristalização apresentam mais pontos, ocasionando uma discrepância maior.

A Figura 27 compara os valores experimentais e calculados, ponto a ponto, para o compósito PBAT/ fibra de coco a diferentes taxas de resfriamento.

Figura 27 - Discrepância entre os valores do tempo calculado pelo modelo de Mo e o experimental durante o processo de cristalização para todas as taxas de resfriamento para a cristalização não isotérmica do compósito PBAT/10% fibra de coco ($N=30$ RPM e $T_p = 180^\circ\text{C}$)



Fonte: O Autor (2022).

O erro relativo gira em torno de 10% para o resfriamento a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, porém nota-se que para taxas de resfriamento maiores, o erro torna-se mais acentuado, como pode ser visto na Figura 27. O erro para amostra a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ não consta devido aos valores serem muito elevados para motivo de comparação com as outras taxas de resfriamento.

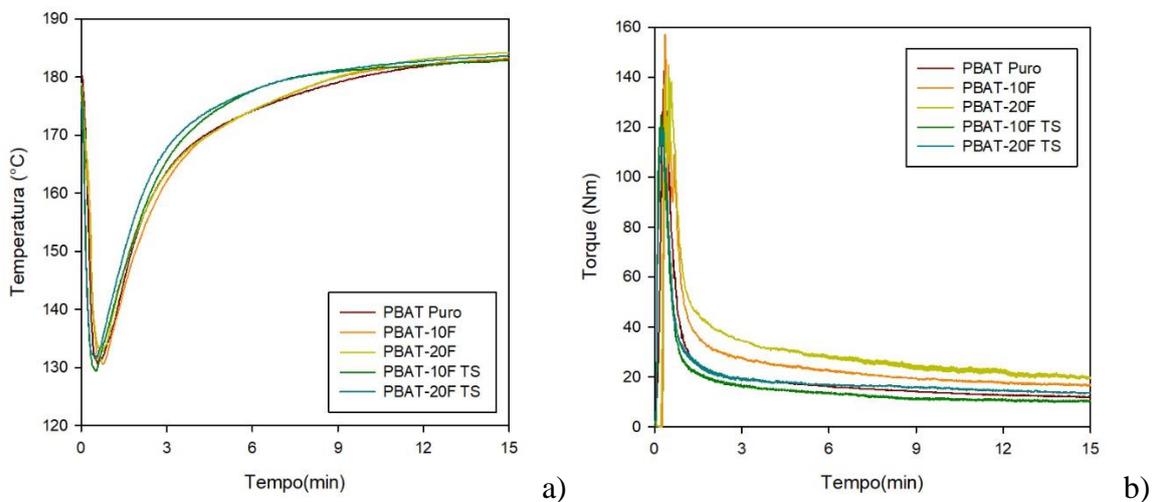
4.3 ESTUDO REOLÓGICO DOS COMPÓSITOS

Neste tópico serão discutidos como o efeito da quantidade de fibra, a modificação da superfície dessas fibras, a velocidade de rotação e a temperatura podem afetar o processamento dos compósitos.

4.3.1 Análise da degradação: efeito da quantidade de fibra e da modificação de superfície das fibras.

A Figura 28 apresenta a temperatura e o torque em função do tempo para diferentes teores de fibra com tratamento e sem tratamento.

Figura 28 - Temperatura (a) e torque (b) versus tempo durante o processamento do PBAT puro e com teor de 10 e 20% de fibra com e sem tratamento em um misturador interno de laboratório a 30 rpm durante 15 minutos



Fonte: O Autor (2022).

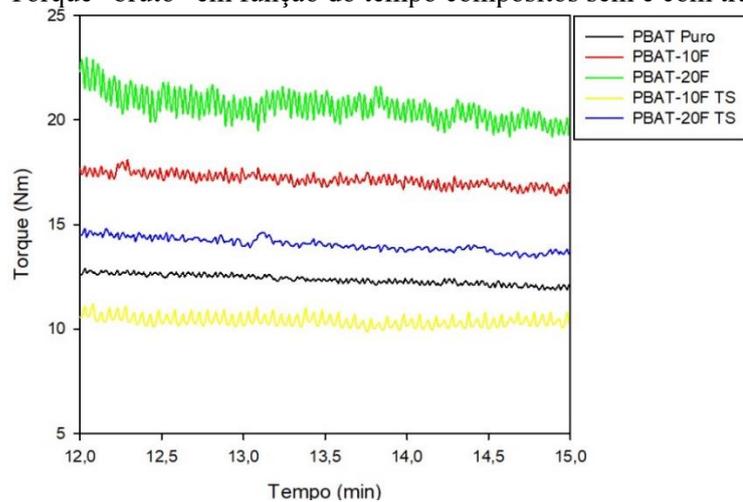
Os estágios de processamento visualizados nas curvas de temperatura e torque (Figura 28) têm sido relatados de forma similar na literatura (WETZEL; SHIH, 2010; CANEDO; ALVES, 2015).

De um modo geral, observa-se que a temperatura sofre uma queda associada à introdução dos polímeros a temperatura ambiente, mas aumenta (a taxas decrescentes) a partir de 30 a 60 s de processamento, até superar a temperatura da parede; porém, nos sistemas investigados, o platô de temperatura constante não foi atingido durante o tempo de

processamento (15 min). O torque aumenta no início do processamento devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atinge um pico e decresce quando os polímeros fundem (ou amolecem) e o mecanismo de dissipação de energia mecânica é dominado pelo atrito viscoso no polímero fundido. A partir de 3 a 5 min de processamento, o torque se estabiliza – porém sem atingir um platô. Nessas condições pode-se assumir que os polímeros se encontram substancialmente fundidos.

Na Figura 28 ocorre uma diminuição no torque durante a fusão dos dois polímeros, o que pode ser atribuído à degradação durante o processamento. Observou-se que entre 8 e 10 minutos de processamento, o PBAT com 20% de fibra apresentou uma tendência de um torque superior tanto ao do PBAT puro quanto ao daquele aditivado com 10% de fibra. A Figura 29 apresenta um detalhe da Figura 28, para o intervalo de tempo (12-15min), no qual considerou-se que os polímeros estão substancialmente no estado fundido.

Figura 29 - Torque “bruto” em função do tempo compósitos sem e com tratamento



Fonte: O Autor (2022).

A Figura 29 mostra uma menor variação no torque bruto com o tempo de processamento para os compósitos com fibra tratada em relação aos compósitos com fibra natural. Observa-se que, quanto maior a proporção de fibra, maior o torque necessário para manter a rotação na mistura, ou seja, o incremento na quantidade de fibra aumenta a viscosidade do material.

Durante o último estágio de processamento, onde o material encontra-se substancialmente fundido no misturador interno, as variáveis de processamento experimentalmente acessíveis, torque $Z = Z(t)$ e temperatura média do fundido $T_m = T(t)$ estão relacionadas através de uma série de parâmetros geométricos, propriedades do material processado e condições de processamento. A relação é válida para resinas puras e compósitos.

A Tabela 14 apresenta todos os parâmetros avaliados durante o processamento.

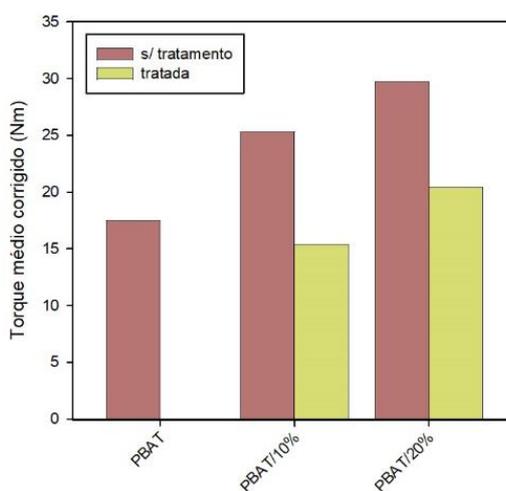
Tabela 14 - Parâmetros dos compósitos PBAT/fibra com e sem tratamento nos estágios finais do processamento a 30 rpm a 180°C

Composição	$T(^{\circ}C)$	$\bar{z}^*(Nm)$	$-R_z(min^{-1})$	$-R_m(\%/min)$
PBAT	$182,5 \pm 0,02$	$17,5 \pm 0,02$	$0,105 \pm 0,003$	3,50
PBAT/10%	$182,7 \pm 0,02$	$25,3 \pm 0,05$	$0,025 \pm 0,01$	0,83
PBAT/20%	$183,7 \pm 0,02$	$29,7 \pm 0,09$	$0,034 \pm 0,03$	1,13
PBAT/10%T	$182,4 \pm 0,02$	$15,4 \pm 0,03$	$0,016 \pm 0,02$	0,53
PBAT/20%T	$183,2 \pm 0,02$	$20,4 \pm 0,04$	$0,031 \pm 0,01$	1,03

Fonte: O Autor (2022).

A Figura 30 apresenta os valores médios do torque corrigido obtido durante o tempo de processamento para o PBAT e compósitos com 10%, 20% de fibras com tratamento.

Figura 30 - Valor médio do torque ajustado no intervalo de tempo de processamento de 15 minutos para PBAT puro e compósitos com 10, 20 de fibra com e sem tratamento



Fonte: O Autor (2022).

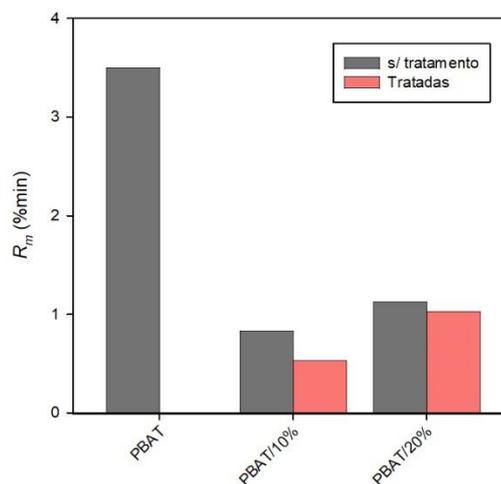
O ajuste do torque “corrige” a variação da viscosidade devido ao efeito da temperatura na mobilidade das cadeias e no volume ocupado, assumindo uma resina estável. O processo de

degradação envolve reações químicas, cuja cinética depende fortemente da temperatura. O ajuste do torque através do parâmetro β não contempla essa dependência.

O torque médio corrigido apresenta o menor valor para o PBAT puro quando comparado com os compósitos com fibra sem tratamento e seu aumento é proporcional ao teor de carga. O torque corrigido tende a ser maior nos compósitos em relação à matriz, pois o torque corrigido varia apenas com a massa molar, independente da temperatura. Comparando-se os torques corrigidos dos compósitos com 10 e 20% de fibras tratadas aos equivalentes com fibras sem tratamento, observa-se que o tratamento da fibra levou a uma leve diminuição no torque corrigido para ambas as proporções de fibra. Isto indica que os compósitos com fibras tratadas são processados com mais facilidade

Como pode-se observar, o torque é diretamente proporcional à viscosidade, Equação 22. A variação do torque corrigido foi calculada usando a Equação 2 para o intervalo de tempo terminal de 12-15 min de tempo de processamento e em seguida, é obtida à taxa de degradação. A taxa de variação da massa molar média ponderal – R_m , calculada de acordo com a Equação 24 é mostrada na Figura 31 para todas as composições testadas.

Figura 31 - Taxa de variação da massa molar ponderal R_m durante os dois últimos minutos de processamento



Fonte: O Autor (2022).

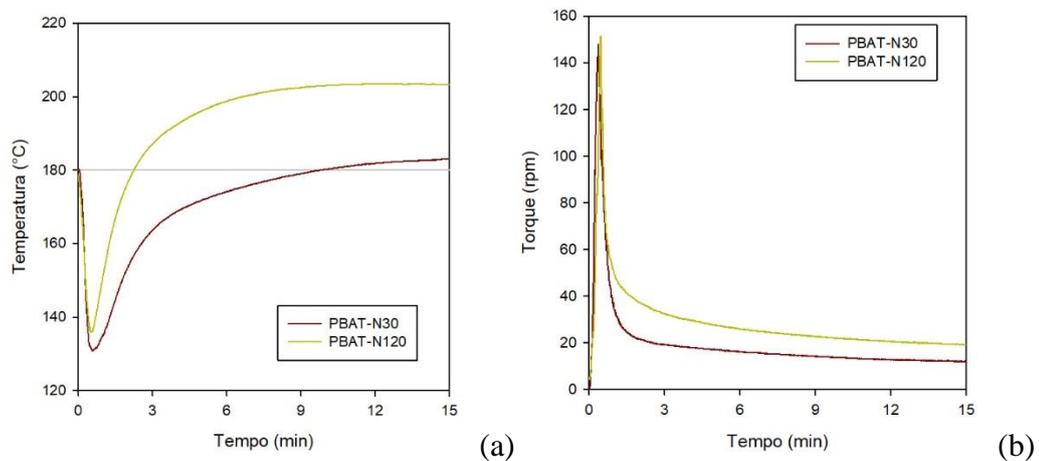
A taxa $-R_m$ está associada à redução da massa molar média ponderal. A constante diminui de 1% a 3% por minuto de processamento para os compósitos de PBAT com e sem tratamento. Segundo a Tabela 14, tomando como exemplo o PBAT puro, o $R_m =$

$3,50\% \text{ min}^{-1}$ indica que a cada minuto de processamento, a massa molar reduz em 3,5%. Comparativamente, o compósito PBAT com 10% de fibra tratada apresenta $R_m = 0,53\% \text{ min}^{-1}$, ou seja, a massa molar diminui 0,53% a cada minuto de processamento. A adição de carga a matriz polimérica diminui a redução da massa molar comparado com o PBAT puro. Além disso, verifica-se que o tratamento da fibra diminui a taxa $-R_m$ quando se compara o compósito PBAT com as mesmas porcentagens de fibra de coco, indicando que o tratamento da fibra facilita o processamento dos compósitos.

4.3.2 Análise da degradação: efeito da velocidade de rotação

Para avaliar o efeito da velocidade de rotação no processamento dos compósitos com fibra natural, foram feitas misturas com 10 e 20% de fibra em duas diferentes rotações: 30 e 120 rpm. A Figura 32 apresenta as curvas de torque e temperatura versus tempo medida durante o processamento do PBAT puro a diferentes velocidades de rotação para fins de comparação.

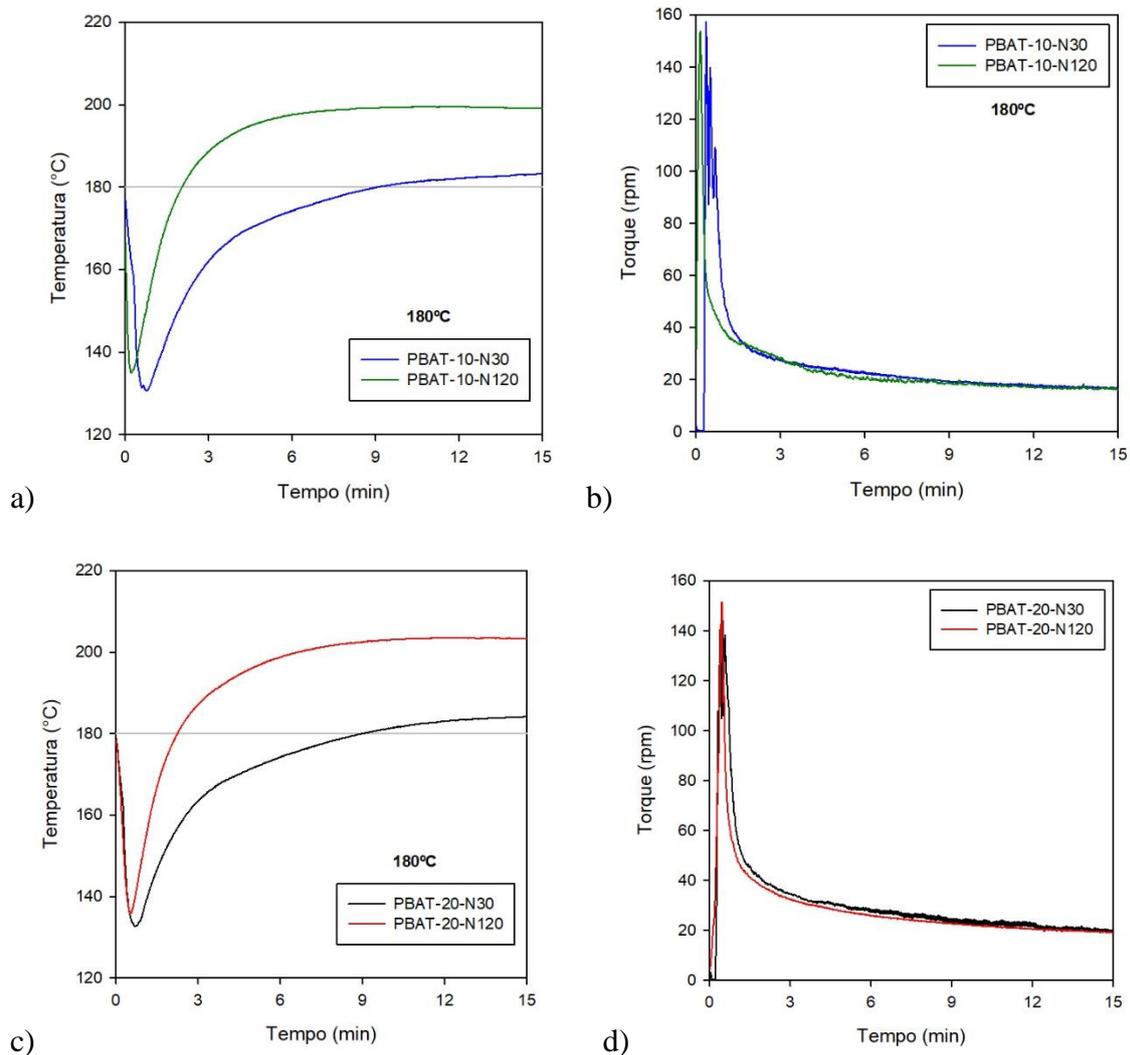
Figura 32 - Temperatura (a) e torque (b) versus tempo durante o processamento de PBAT no misturador interno de laboratório durante 15 minutos



Fonte: O Autor (2022).

Na Figura 33, podem ser vistos os perfis de torque e temperatura relativos aos compósitos com 10 e 20% de fibra nestas rotações (os perfis para o polímero puro já foram expostos na Figura 32).

Figura 33 - Efeito da variação da rotação sobre (a) Temperatura em compósitos com 10% de fibra; (b) Torque em compósitos com 10% de fibra; (c) Temperatura em compósitos com 20% de fibra; (d) Torque em compósitos com 20% de fibra

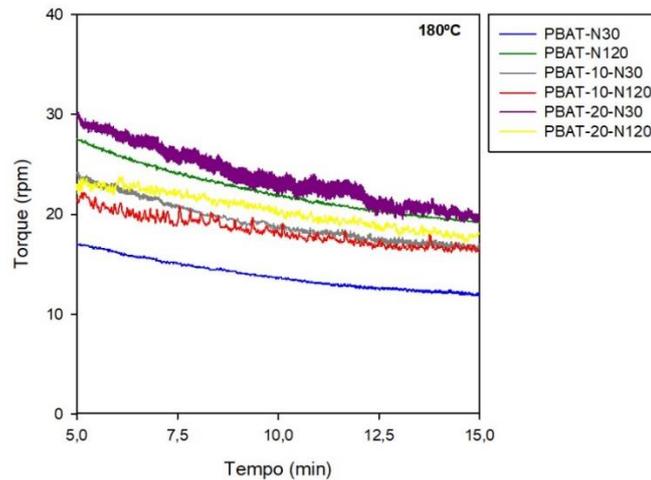


Fonte: O Autor (2022).

Para todos os sistemas poliméricos, observa-se que o aumento na rotação leva a um aumento na temperatura no estágio final, o que se dá pelo fato de que, com maiores rotações, a taxa de dissipação de energia mecânica é maior, resultando em maior aquecimento do material. Na Figura 32, para o PBAT puro, o aumento na rotação provocou aumento no torque. Contudo, pela Figura 33, nota-se que o aumento da velocidade de rotação para os compósitos com 10 e 20% de fibra não interfere no torque. A adição da carga pode interferir na viscosidade do material e, conseqüentemente, no torque, principalmente nos últimos minutos de processamento.

A Figura 34 mostra um detalhe da Figura 33(b-d), no intervalo de tempo de 5 a 15 minutos, quando considerou que as matrizes estão substancialmente fundidas.

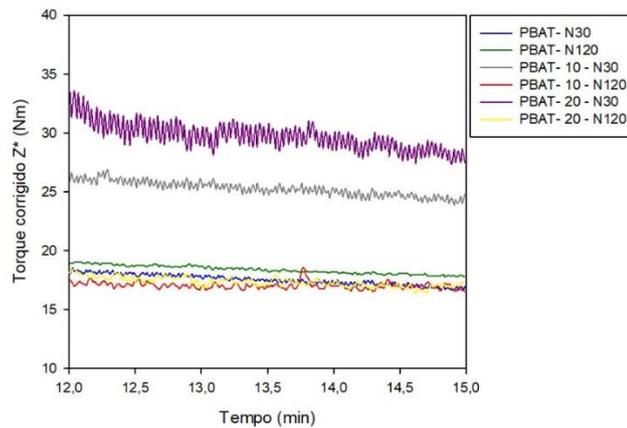
Figura 34 - Torque versus tempo durante o processamento de PBAT e seus compósitos a 30 e 120 rpm no misturador interno de laboratório durante 5 a 15 minutos



Fonte: O Autor (2022).

O torque durante o intervalo de tempo de 12 a 15 minutos foi corrigido de acordo com a Equação 1 a uma temperatura de referência de 200 °C. A Figura 35 exibe os resultados para todos os compósitos.

Figura 35 - Torques corrigidos a 200 °C para os materiais testados em 2 diferentes rotações



Fonte: O Autor (2022).

Observa-se que, quanto menor a rotação, maior o torque corrigido para os materiais compósitos. Fato explicado pela temperatura de referência está mais próxima as temperaturas de processamento para uma rotação maior, como pode ser visto na Figura 32.

Nas curvas relativas ao compósito com 20% de fibra natural a 30 rpm, percebe-se que há uma variação de torque corrigido de 29,7 Nm para 17,3 Nm a 120 rpm, conforme Tabela 15. Isto indica que o aumento da rotação favorece a degradação do polímero, porém isto também depende da quantidade de fibra, já que no polímero puro, mesmo a 120 rpm, não se nota variação considerável.

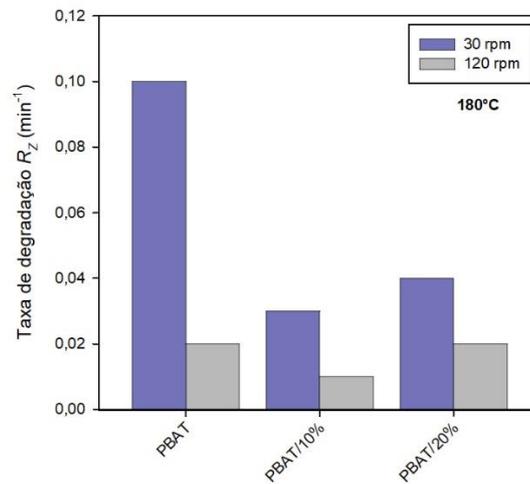
Tabela 15 - Parâmetros dos compósitos PBAT/fibra sem tratamento nos estágios finais do processamento a diferentes velocidades de rotação 30 e 120 rpm a 180°C

N (rpm)	Composição	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm.min ⁻¹)	$-R_z$ (min ⁻¹)
30	PBAT	182,5 ± 0,02	17,5 ± 0,02	1,8 ± 0,05	0,1 ± 0,003
	PBAT/10%	182,7 ± 0,02	25,3 ± 0,05	0,6 ± 0,33	0,03 ± 0,01
	PBAT/20%	183,7 ± 0,02	29,7 ± 0,09	1,0 ± 0,92	0,04 ± 0,03
120	PBAT	203,4 ± 0,004	18,4 ± 0,02	0,4 ± 0,07	0,02 ± 0,003
	PBAT/10%	199,3 ± 0,01	17,0 ± 0,02	0,01 ± 0,26	0,01 ± 0,02
	PBAT/20%	202,5 ± 0,03	17,3 ± 0,06	0,4 ± 0,24	0,02 ± 0,01

Fonte: O Autor (2022).

A “taxa de degradação” $-R_z$ é mostrada na Figura 36 para todos os sistemas testados.

Figura 36 - Taxa de variação da massa molar ponderal R_z durante os três últimos minutos de processamento

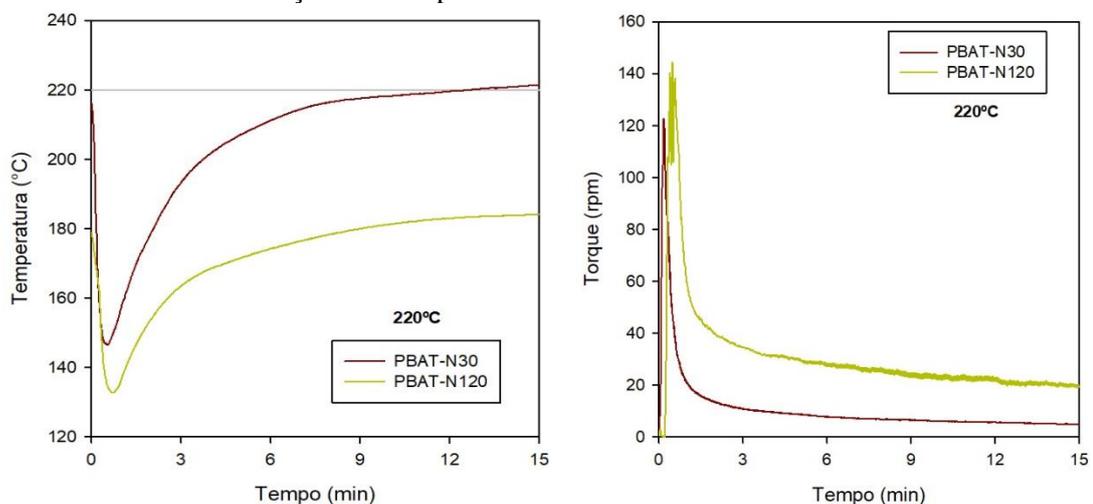


Fonte: O Autor (2022).

A taxa de degradação nos últimos 3 minutos de processamento, mostrada na Tabela 15, apresentou valores maiores para nível de rotação menor, isto ocorre porque a maior parte da degradação sofrida pelos sistemas a 120 rpm ocorreu durante os estágios iniciais do processamento, deixando as cadeias poliméricas mais curtas e menos propensas à degradação adicional.

A Figura 37 mostram as curvas da temperatura e torque durante os processamentos para PBAT puros a diferentes rotações (30 e 120 rpm) durante seu processamento a 220°C.

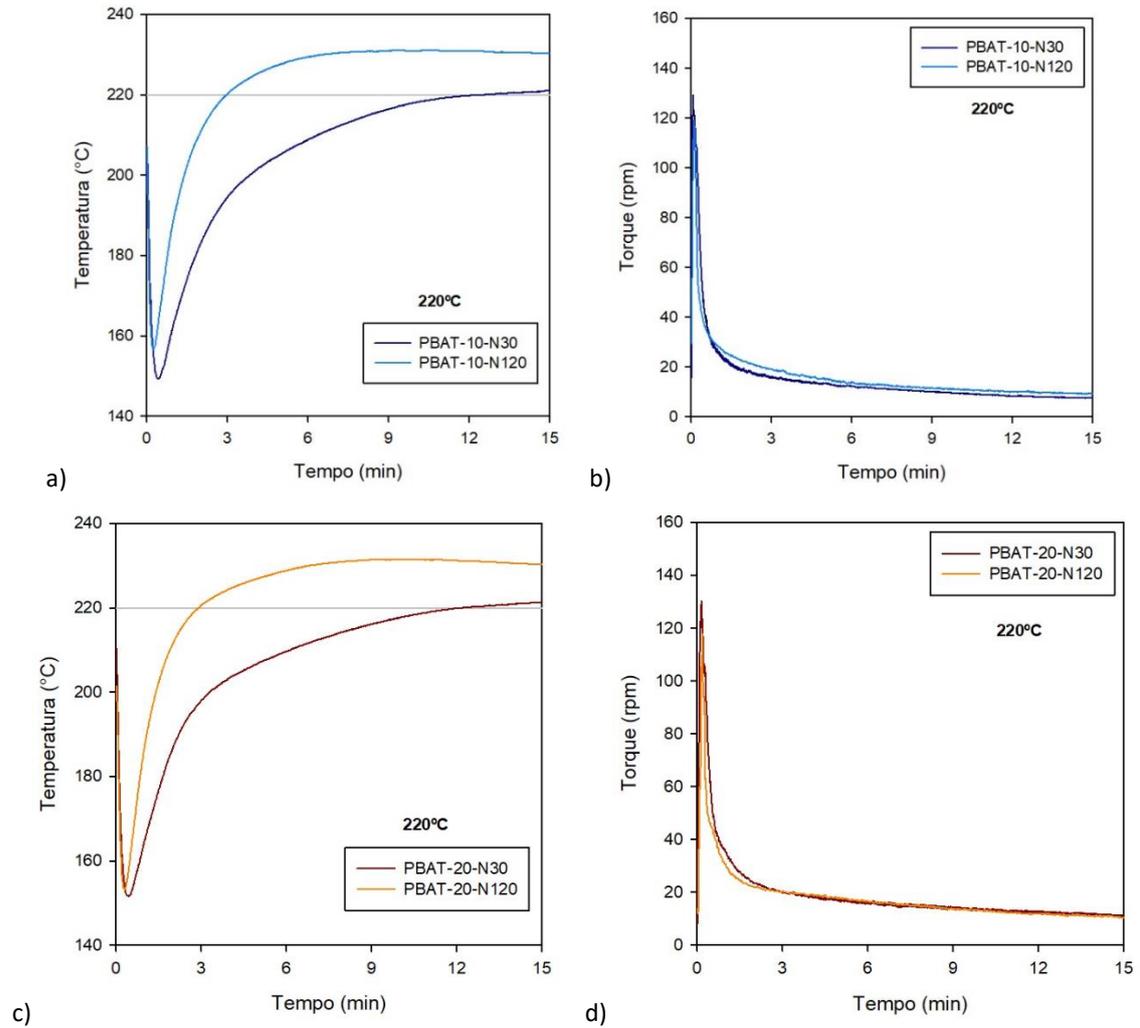
Figura 37 – Temperatura(a) e torque(b) versus tempo durante o processamento do PBAT puro a diferentes rotações e a temperatura de 220°C



Fonte: O Autor (2022).

A Figura 38 apresenta as curvas da temperatura e torque em função do tempo de processamento para os compósitos com 10% e 20% de fibra natural

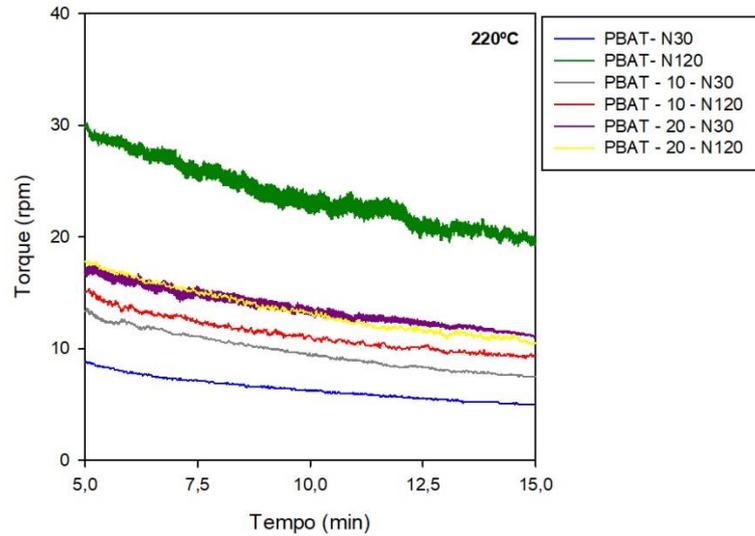
Figura 38 – Temperatura e torque versus tempo durante o processamento dos compósitos PBAT/fibra de babaçu com 10% (a-b) e 20% (c-d), indicado a velocidade de rotação



Fonte: O Autor (2022).

A Figura 39 apresenta um detalhe da Figura 38 (b-d), para o intervalo de tempo (5-15min), no qual considerou-se que os polímeros estão substancialmente no estado fundido.

Figura 39 - Torque versus tempo durante o processamento de PBAT e seus compósitos a 30 e 120 rpm no misturador interno de laboratório durante 5 a 15 minutos

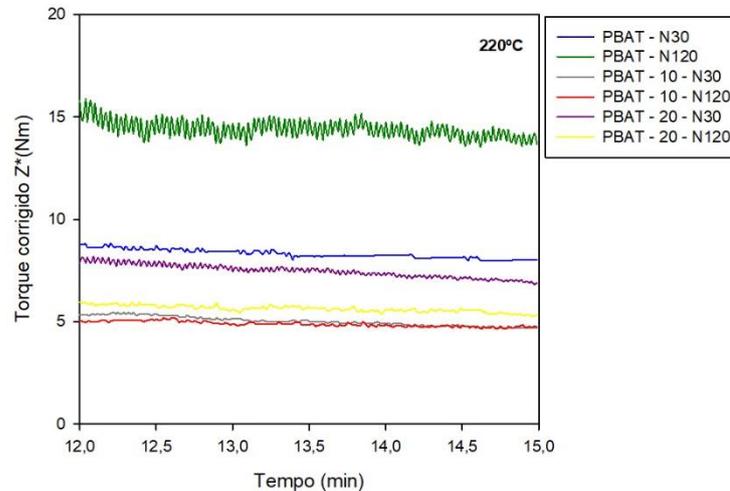


Fonte: O Autor (2022).

A Figura 39 mostra uma diminuição no torque com o tempo de processamento em todas as amostras investigadas e que a taxa de diminuição do torque aumentou com a velocidade de rotação. A maior discrepância entre os torques a diferentes velocidades de processamento está no PBAT puro. A adição da fibra a matriz polimérica diminuiu a variação do torque a diferentes velocidades de rotação.

O torque durante o intervalo de tempo de 12 a 15 minutos foi corrigido de acordo com a Equação 1 a uma temperatura de referência de 200°C. A Figura 40 exibe os resultados para todos os compósitos.

Figura 40 - Torque corrigido em função do tempo durante o processamento do PBAT e dos compósitos com 10 e 20 % de fibra natural no intervalo de tempo de 12-15 min em um misturador interno de laboratório



Fonte: O Autor (2022).

Verificou-se que o torque aumentou com o aumento da velocidade de rotação para o PBAT, e diminuiu para os compósitos. O torque para o compósito com 20% de carga é maior do que o do compósito equivalente com 10%. A variação do torque em função do tempo de processamento é mais linear nos compósitos do que no polímero puro.

A Tabela 16 apresenta os parâmetros obtidos durante os estágios finais de processamento para o polímero puro e seus respectivos compósitos com 10% e 20% de fibra natural.

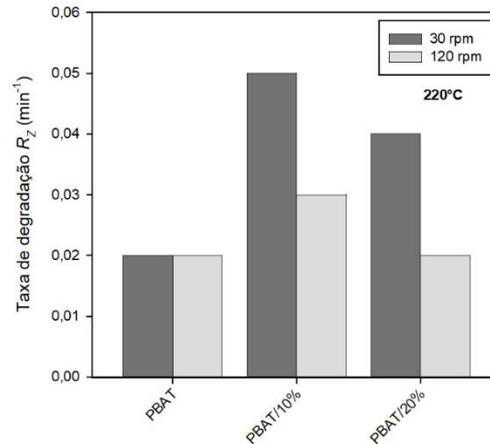
Tabela 16 - Parâmetros dos compósitos PBAT/fibra sem tratamento nos estágios finais do processamento a diferentes velocidades de rotação 30 e 120 rpm a 220°C.

N (rpm)	Composição	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm.min ⁻¹)	$-R_Z$ (min ⁻¹)
30	PBAT	220,6±0,04	3,3 ±0,01	0,2 ± 0,03	0,06 ± 0,01
	PBAT/10%	220,4±0,03	5,0 ± 0,01	0,3 ± 0,05	0,05 ± 0,01
	PBAT/20%	220,7±0,03	7,5 ± 0,02	0,4 ± 0,09	0,04 ± 0,01
120	PBAT	220, 6± 0,04	3,3 ± 0,01	0,2 ± 0,03	0,06 ± 0,01
	PBAT/10%	230,6 ± 0,01	4,9 ± 0,01	0,1 ± 0,06	0,03 ± 0,01
	PBAT/20%	230,8 ± 0,02	5,6 ± 0,01	0,2 ± 0,07	0,02 ± 0,01

Fonte: O Autor (2022).

A “taxa de degradação” $-R_z$ é mostrada na Figura 41 para todos os compósitos testados.

Figura 41 - Taxa de variação da massa molar ponderal R_z durante os três últimos minutos de processamento



Fonte: O Autor (2022).

Como o torque corrigido é proporcional à viscosidade durante a fusão, os resultados podem ser discutidos nesses termos. Os resultados mostraram que a viscosidade dos compósitos é sensível ao conteúdo da carga e a velocidade de rotação. A presença de 10% de carga reduziu a viscosidade do fundido, em particular para a menor velocidade de rotação. Com 20% de carga, houve um aumento moderado da viscosidade para compósitos com maior velocidade de rotação e uma diminuição moderada processados a 30 rpm.

A taxa de degradação nos últimos 3 minutos de processamento, apresentada na Tabela 16, apresentou um aumento considerável quando processadas a menor velocidade de rotação, variando de aproximadamente 2% a 4% por minuto de processamento para o PBAT e compósitos.

5 CONCLUSÃO

O tratamento químico da fibra melhorou a interação entre a carga e matriz polimérica. O tratamento severo apresentou resultados mais promissores em relação aos parâmetros de cristalização e análise reológica quando comparado ao tratamento brando.

A velocidade dos rotores parece não interferir no evento de cristalização, não alterando de forma significativa a cristalinidade relativa, nem a taxa de cristalização. Porém, a temperatura de processamento é um fator crucial na preparação dos compósitos. Para temperaturas de processamento maiores (220°C), os parâmetros de cristalização reduziram, tais como cristalinidade relativa e entalpia de cristalização. Com temperaturas mais elevadas ocorre uma maior degradação do material polimérico.

O modelo de Pseudo-Avrami correlacionou de forma adequada os dados experimentais, apresentando um erro médio de 5%. O modelo de Ozawa, mesmo com a restrição de pontos para adequação ao modelo, conseguiu correlacionar os dados com erro médio em torno de 6%. Porém, o Modelo de Mo não conseguiu correlacionar os dados experimentais, apresentando um erro acima de 40%.

A adição de uma carga a matriz polimérica e o tratamento dessa carga influenciam na redução da massa molar média. Verifica-se que, para a amostra de PBAT com 10% de fibra tratada, a massa molar diminui em 0,5% a cada minuto de processamento, enquanto a mostra de PBAT puro a massa molar diminui 4% a cada minuto de processamento

Para diferentes velocidades de rotação, tanto para o PBAT puro, como para os compósitos com 10 e 20% de fibra, a taxa de degradação foi maior para menores rotações. Isso ocorre porque a maior parte da degradação sofrida pelos sistemas a 120 rpm ocorreu durante os estágios iniciais do processamento, deixando as cadeias poliméricas mais curtas e menos propensas à degradação adicional.

6 PERSPECTIVAS

Em relação aos modelos macrocinéticos, principalmente Ozawa e Mo, uma dificuldade encontrada foi a pouca quantidade de pontos para realizar as regressões dos parâmetros e, conseqüentemente, diminuir o erro para os modelos macrocinéticos estudados. Dessa forma, é necessário realizar mais corridas com diferentes taxas de resfriamento para as diferentes amostras processadas com o intuito de correlacionar melhor os dados experimentais.

Acerca da análise reológica, processar vários compósitos com diferentes teores de fibra (5%,10%,15% e 20%) em diferentes temperaturas e velocidades de processamento. Esse estudo pode nortear as melhores condições de processamento e conseqüentemente um melhor estudo térmico das amostras utilizando o DSC.

Por fim, estudar sobre as propriedades mecânicas a partir de ensaios de tração e impacto e realizar ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de entender como o tratamento químico da fibra interfere na aderência entre a matriz polimérica e a carga (fibra de coco).

REFERÊNCIAS

- ACHA A.; REBOREDO M.; MARCOVICH, E. Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composites: effect of the interfacial adhesion. **Compos Part A-Appl Sc.** v.38, p.1507–16, 2007.
- ADRAR, S.; HABI, A.; AJJI, A.; GROHENS, Y. Combined effect of epoxy functionalized graphene and organomontmorillonites on the morphology, rheological and thermal properties of poly (butylenes adipate-co-terephthalate) with or without a compatibilizer. **Applied Clay Science.** v.146, p. 306-315, 2017.
- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova,** v. 36, p. 114-122, 2013.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability,** v. 97, p. 1898-1914, 2012.
- AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: physico-chemical and rheological properties. **European Polymer Journal,** v. 58, p. 90-102, 2014.
- ALVAREZ, V.A.; RUSECKAITE, R.A.; VÁZQUEZ, A. Degradation of sisal fibre/mater Bi–Y biocomposites buried in soil. **Polymer Degradation and Stability,** v. 91, p. 3156–3162, 2006.
- ALVES, C.; FERRÃO C.; SILVA, J.; REIS, G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, B.; ALVES E. Eco design of automotive components making use of natural jute fiber composites. **Journal of Cleaner Production,** v. 18, p. 313-327, 2010.
- AMBROSI, M.; RAUDINO, M.; DIAÑEZ, I.; MARTÍNEZ, I. Non-isothermal crystallization kinetics and morphology of poly(3-hydroxybutyrate)/pluronic blends. **European Polymer Journal,** v. 120, p. 109189, 2019.
- ARRIETA, M. P.; LÓPEZ, J.; LÓPEZ, D.; KENNY, J. M.; PEPONI, L. Biodegradable electrospun bionanocomposite fibers on plasticized PLA-PHB blends reinforced with cellulose nanocrystals. **Industrial Crops and Products,** v. 93, p. 290-301, 2016.
- ASHORI, A. Wood–plastic composites as promising green-composites for automotive industries. **Bioresource Technology,** v. 99, p. 4661–4667, 2008.
- AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers,** v. 56, p.111-122, 2004.

AVERSA, C.; BARLETTA, M.; CAPPIELLO, G.; GISARIO, A. Compatibilization strategies and analysis of morphological features of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)/poly(lactic acid) PLA blends: A state-of-art review. **European Polymer Journal**, v. 173, p. 111304, 2022.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I. General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103–1112, 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II. Transformation–time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, p. 212–224, 1940.

AZEVEDO, J. B. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos PBAT-amido/casca de arroz**. Tese de Doutorado. Departamento de Ciências dos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2013.

AZIZ, M. S. A.; SAAD, G. R.; NAGUIB, H. F. Non-isothermal crystallization kinetics of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) in poly(3-hydroxybutyrate-co-butylene adipate) urethanes. **Thermochimica Acta**, v. 59, p. 130–139, 2014.

AZIZ, M. S. A.; SAAD, G. R.; NAGUIB, H. F. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) in copoly(ester-urethane) nanocomposites based on poly(3-hydroxybutyrate) and cloisite 30B. **Thermochimica Acta**, v. 605, p. 52–62, 2015.

BANK, M. S.; HANSSON, S. V. The Plastic Cycle: A Novel and Holistic Paradigm for the Anthropocene. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 7177–7179, 2019.

BARIZON, L. A. **Síntese de materiais poliméricos contendo moléculas bioativas e materiais de fontes renováveis via catálise enzimática**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2013.

BEHERA, K.; VELURI, S.; CHANG, Y.; YADAV, M.; CHIU, F. Nanofillers-induced modifications in microstructure and properties of PBAT/PP blend: Enhanced rigidity, heat resistance, and electrical conductivity. **Polymer**, v. 203, p. 122758, 2020.

BILITEWSKI, B. The circular economy and its risks. **Waste Manage**, v. 32, p. 1–2, 2012.

BONNENFANT, C.; GONTARD, N.; AOUF, C. Biobased and biodegradable polymers in a circular economy context: Understanding quercetin and gallic acid impacts on PHBV thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 201, p. 109975, 2022.

BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A. Crystallization kinetics of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(dicyclohexylitaconate) PHBV/PDCHI blends: thermal properties and hydrolytic degradation. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1844–1850, 2009

CANEDO, E. L. **Análise dos modelos macrocinéticos clássicos aplicados ao estudo da cristalização de polímeros por calorimetria exploratória diferencial**. Relatório DCR – ITEP, 2013.

CANEDO, EDUARDO L.; ALVES, TATIANE S. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. I Workshop norte-nordeste de CFD aplicada à engenharia e ciências correlatas. Campina Grande – PB: UFCG, 2015.

CARRAZZA, L.R.; AVILA, J.C.; SILVA, M.L. **Full Utilization of the Fruit and Leaf of Babassu**. 2. ed., ISPN, Brasília, 2012

CICCONE, W.; MOTZ, C.; BENTLEY, C.; TASTO, P. Bioabsorbable implants in orthopaedics: new developments and clinical applications. **J Am Acad Orthop Surg.**, v. 9, p. 280-8, 2001

CIPRIANO, P. B. **Preparação e caracterização de compósitos de PHB e mesocarpo de babaçu**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

COMMISSION, E.; COMMUNICATION, D.-G.F. Circular economy action plan: for a cleaner and more competitive Europe. **Publications Office, Circular Economy Package Four legislative Proposals On Waste**, E.P.R. Service, 2017 Editor, 2020.

COSTA, A. R. M. **Blendas de poli (β -hidroxibutirato) e poli (butileno-adipatotereftalato) e seus compósitos com babaçu: efeito da composição e das condições de processamento**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

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

D'AMICO, D. A.; MANFREDI, L. B.; CYRAS, V. P. Relationship Between Thermal Properties, Morphology, and Crystallinity of Nanocomposites Based on Polyhydroxybutyrate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.123, p. 200-208, 2012.

DAVID, G.; GASTALDI, E.; GONTARD, N.; ANGELLIER-COUSSY, H.; MICHEL, J. How Vine Shoots as Fillers Impact the Biodegradation of PHBV-Based Composites. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, p. 228, 2020.

DICKER, M.P.M.; DUCKWORTH, P.F.; BAKER, A.B.; FRANCOIS, G.; HAZZARD, M.K.; WEAVER, P.M. Green composites: a review of material attributes and complementary applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 56, p. 280-289, 2014.

DITTENBER, D.B; GANGARAO, H.V.S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, p.1419–1429, 2012.

DONG, Y.; GHATAURA, A.; TAKAGI, H.; HOROOSH, H. J.; NAKAGAITO, A. N.; LAU, K.T. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical

EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. **Thermal analysis of plastics: theory and practice**. Hanser, 2004.

FATRIANSYAH, J. F.; SURIP, S. N.; JAAFAR, W.; PHASA, A.; UYUP, M.; SUHARIADI, I. Isothermal crystallization kinetics and mechanical properties of PLA/Kenaf biocomposite: Comparison between alkaline treated kenaf core and bast reinforcement. **Materials Letters**, v. 319, p.132294, 2022.

FENG, S.; WU, D.; LIU H.; CHEN, C.; LIU, J.; YAO, Z.; XU, J.; ZHANG, M. Crystallization and creep of the graphite nanosheets based poly(butylene adipate-co-terephthalate) biocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 72–80, 2014.

FERRETO, H. F. R. **Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006.

FUKUSHIMA, K.; WU, M.H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M.C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, p. 1331–1351, 2012.

GIJSMAN, P. Polymer stabilization, In: Myer Kutz Editor, **Handbook of Environmental Degradation of Materials (Second Edition)**, William Andrew Publishing, Oxford, p. 673-714, 2012.

GIRDTHEP, S.; LIMWANICH, W.; PUNYODOM, W. Non-isothermal cold crystallization, melting, and moisture barrier properties of silver-loaded kaolinite filled poly(lactic acid) films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 276, p.125227, 2022.

GORIPARTHI, B.K.; SUMAN, K.N.S.; RAO, N.M. Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. **Composites: Part A**, v. 43, p. 1800-1808, 2012.

GROSS, R. A.; KALRA, B. Biodegradable Polymers for the Environment. **Science Magazine**, v. 297, p. 803-807, 2002.

GUIGO, N.; BERKEL, J.; JONG, E.; SBIRRAZZUOLI, N. Modelling the non-isothermal crystallization of polymers: Application to poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate). **Thermochimica Acta**, v. 650, p. 66–75, 2017.

HABLOT, E.; DEWASTHALE, S.; ZHAO, Y.; ZHIGUAN, Y.; SHI, X.; GRAIVER, D.;

NARAYAN, R. Reactive extrusion of glycerylated starch and starchopolyester graft copolymers. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 873-881, 2013.

HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites applications in automotive. **Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, v. 52(11), p. 80-86, 2006.

ISHII, S.; FUKUSHIMA, A.; KATAGIRI, R.; SAKUNAGA, M.; KURIBARA, I.; UCHIDA, T.; WADA, M.; IMAI, S. Safety evaluation of recycling process used to produce recycled pulp for adult paper diapers. **Regul Toxicol Pharmacol**, v. 122, p. 104909, 2021.

ISO 14852:2021, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium — Method by analysis of evolved carbon dioxide.

JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1-18, 2011.

JOHN M.J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p.343–364, 2008.

KARGARZADEH, H.; GALESKI, A.; PAWLAK, A. PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties. **Polymer**, v.203, p. 122748, 2020.

KASUYA, K.; ISHII, N.; INOUE, Y.; YAZAWA, K.; TAGAYA, T.; YOTSUMOTO, T.; KAZAHAYA, J.; NAGAI, D. Characterization of a mesophilic aliphatic–aromatic copolyesterdegrading fungus. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 1190–1196, 2009.

KIM, J.K.; MAI, Y.W. **Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites**, 1 ed., Amsterdã, Elsevier Science, 1998.

KRISHNA, H.; PRASANTH, M.; GOWTHAM, R.; KARTHIC, S.; MINI, K. Enhancement of properties of concrete using natural fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. :23816-23823, 2018.

KUMAR M.; MOHANTY S.; NAYAK K.; PARVAIZ R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v. 101(21), p. 8406–15, 2010

LA MANTIA F.P.; MORREALE, M. Green composites: a brief review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, p.579–588, 2011.

LI, X.; TAN, D.; XIE, L.; SUN, H.; SUN, S.; ZHONG, G.; REN, P. Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT. **Applied Clay Science**, v. 157, p. 218–226, 2018.

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, n. S1, p. E678-E686, 2019.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). **Polymer Engineering and 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.

LONG, Y.; WANG, Y.; XING, Q.; DONG, X. Enhanced crystallization behavior and stiffness-toughness balance of polylactide/poly(propylene carbonate)/nucleating agent blends. **Thermochimica Acta**, v. 711, p. 179207, 2022.

MACHADO, T.; MARTINS, Q.; FONSECA, B.; REIS, C. Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) reforçados com resíduos do beneficiamento do café. **Revista Matéria**, v. 15, p.400-404, 2010.

MADERA-SANTANA, T.J.; MISRA, M.; DRZAL, L.T.; ROBLEDO, D.; FREILE-PELEGRIN, Y. Preparation and Characterization of Biodegradable Agar/Poly(butylene adipate-co- terephthalate). **Composites. Polymer engineering and Science**, v. 49, p. 1117-1126, 2009.

MARAIS, S.; GOUANVÉ, F.; BONNESOEUR, A.; GRENET, J.; PONCIN-EPAILLARD, F.; MORVAN, C. Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, p. 975–86, 2005.

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

MARSH, G. Next step automotive materials. **Materials Today**. v. 6(4), p.36-43, 2003.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.

MOHANTY, S.; NAYAK, S.K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. **International Journal of Plastics Technology**, v. 13, p. 163–185, 2009.

MONTEIRO S.; LOPES D.; FERREIRA S.; NASCIMENTO, O. Natural fiber polymer-matrix composites: Cheaper, tougher and environmentally friendly. **Journal of the Minerals Metals & Materials Society**, v. 61(1), p.17-22, 2009.

MÜLHAUPT, R. Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics: Dreams and Reality. **Macromolecular Chemistry Physics**, v. 214, p. 159–174, 2013.

MUNAWAR, S.S.; UMEMURA, K.; KAWAI, S. Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven non-wood plant fibre bundles. **Journal of Wood Science**, v. 53, p.108–13, 2007.

OLIVEIRA, J. M. Q. Fluidos – Propriedades. Escola Superior de Tecnologia Viseu. Departamento de Engenharia Madeiras. Disponível em<http://www.estgv.ipv.pt/paginaspessoais/jqomarcelo/OT/DEMad_OT_Fluidos.pdf> Acesso em 25/09/15.

- OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150–158, 1971.
- PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. **Cellulose**, v. 21, p. 4381–4391, 2014.
- RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
- PRADHAN R.; MISRA M.; ERICKSON L.; MOHANTY A. Compostability and biodegradation study of PLA-wheat straw and PLA-soy straw based green composites in simulated composting bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 101(21), p. 8489–91, 2010.
- RACHTANAPUN, P.; SELKE, S.E.M.; MATUANA, L.M. Microcellular foam of polymer blends of HDPE/PP and their composites with wood fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2842–2850, 2003.
- RAI, P.; MEHROTRA, S.; PRIYA, S.; GNANSOUNOU, E.; SHARMA, S.K. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. **Bioresource Technology**, v. 325, p. 124739, 2021.
- RANA, A.K.; MANDAL, A.; BANDYOPADHYAY, S. Short jute fiber reinforced polypropylene composites: effect of compatibiliser, impact modifier and fiber loading. **Composites Science and Technology**, v. 63, p. 801-806, 2003.
- RIGHETTI, C.; TOMBARI, E.; DI LORENZO, L. The role of the crystallization temperature on the nanophase structure evolution of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 117, p. 12303–12311, 2013.
- RILLIG, M.C; S. W. KIM, S. W.; T. Y. KIM, T. Y.; WALDMANM, W. R. The Global Plastic Toxicity Debt. **Environmental Science & Technology**, v. 55, p. 2717–2719, 2021.
- ROSA, F.; CHIOU, B.; MEDEIROS, S.; WOOD, F.; WILLIAMS, G.; MATTOSO, C.; ORTS, J.; IMAM, H. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5196–5202, 2009.
- SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18(4), p. 351-363, 1999.
- SAMIR A; ALLIOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers. Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612–26, 2005.
- SATYANARAYANA K.G.; SUKUMARAN, K.; MUKHERJEE, P.S.; PAVITHRAN, C.; PILLAI, S.G.K. Natural fibre–polymer composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 12, p. 117–136, 1990.

SATYANARAYANA, K. G., ARIZAGA, G. C., WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fiber-An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaças dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. Monografia. Universidade Estadual de campinas. Instituto de Economia, Campinas, 2003.

SIEGENTHALER, O.; KÜNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex and Ecovio: biodegradable, performance-enabling plastics. **Advances in Polymer Science**, v. 241, p. 91-136, 2012.

SIGNORI, F.; COLTELLI, M.-B.; BRONCO, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 74-82, 2009.

SILVA, R.; SANTOS, J.; MELLO, D.; ELDEIR, S. **Resíduos sólidos: tecnologia e boas práticas de economia circular**. 1 ed. Recife.

SINGHA S.; THAKUR, K. Saccharum cilliare fiber reinforced polymer composites. **E-Journal of Chemistry**. v. 5(4), p.782-791, 2008.

SOHRABI, A.; RAFIZADEH, M. Non-isothermal crystallization and thermo-mechanical properties of poly (butylene adipate-co-ethylene terephthalate) random copolyesters. **Thermochimica Acta**, v. 714, p. 179252, 2022.

SREEKALA, S.; KUMARAN, G.; JOSEPH, S.; JACOB, M.; THOMAS S. Oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites influence of fiber surface modifications on the mechanical performance. **Applied Composite Materials**, v.7, p. 295–329, 2000.

THAKUR, K.; SINGHA, A. Mechanical and water absorption properties of natural fibers/polymer biocomposites. **Polymer-Plastics Technology Engineering**, v. 49(7), p. 694-700, 2010.

TODA, A. Analysis of non-isothermal polymer crystallization at constant scan rates based on the Avrami model. **Thermochimica Acta**, v. 702, p. 178984, 2021.

VAN KREVELEN, W.; NIJENHUIS, T. **Properties of polymers**. 4. Ed. The Netherlands, Elsevier, 2009.

VENKATESHWARAN, N.; PERUMAL, E.; ARUNSUNDARANAYAGAM, D. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite. **Materials & Design**, v.47, p.151–159, 2013.

WANG, H.; WEI, D.; ZHENG, A.; XIAO, H. Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 116, p. 14-22, 2015.

WEI, D.; WANG, H.; XIAO, H.; ZHENG, A.; YANG, Y. Morphology and mechanical properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 275-282, 2015.

WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

WIBOWO C.; MOHANTY K.; MISRA M.; DRZAL, T. Chopped industrial hemp fiber reinforced cellulosic plastic biocomposites: thermomechanical and morphological properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43(16), p. 4883–8, 2004.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEGER, I.; DECKWER, D.; MULLER, J. Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289–299, 2001.

WITT, U.; YAMAMOTO, M.; SEELIGER, U.; MÜLLER, J.; WARZELHAN, V. Biodegradable polymeric materials e not the origin but the chemical structure determines biodegradability. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, p. 1438-1442, 1999.

WU, C. Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, p. 1076–1084, 2009.

WU, C.; LIAO, H. The mechanical properties, biocompatibility and biodegradability of chestnut shell fibre and polyhydroxyalkanoate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 99, p.274–282, 2014.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MÜLLER, J. Biodegradable aliphatic-aromatic polyesters: Ecoflex. **Biopolymers online**, 2005.

YU, T., LI, Y. Influence of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based on ramie/poly(lactic acid). **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 58, p. 24-29, 2014.

YU, T.; JIANG, N.; LI, Y. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 64, p. 139–46, 2014.

YUAN, X.W.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre–polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.35, p.1363–1374, 2004.

ZHAO, X.; COPENHAVER, K.; WANG, L.; KOREY, M.; GARDNER, D.; LI, K.; LAMM, M.; KISHORE, V.; BHAGIA, S.; TAJVIDI, M.; TEKINALP, H.; OYEDEJI, O.; WASTI, S.; WEBB, E.; RAGAUSKAS, A.; ZHU, H.; PETER, W.; OZCAN, S. Recycling of natural fiber composites: Challenges and opportunities. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 177, p.105962, 2022.

ZIAEE, Z.; SUPAPHOL, P. Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate). **Polymer Testing**, v. 25, p. 807–818, 2006.

ZINI, E.; SCANDOLA, M. Green composites: an overview. **Polymer Composites**, v. 32, p. 1905-1915, 2011.

APÊNDICE A - CÁLCULO DAS MASSAS PARA O PROCESSAMENTO DE PBAT E COMPÓSITOS PBAT/FIBRA DE COCO COM 5 A 20% DE CARGA

A equação básica é:

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

onde 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.

Conseqüentemente, 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 180°C), o mesmo em todos os testes, seja com PBAT puro 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 (PBAT e compósitos) a 180°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”:

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

onde 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. Não se sabe qual é a densidade verdadeira da fibra de coco. O valor em base seca citado na especificação do material é (0,15 g/cm³), o que é a densidade aparente (*bulk*) do sólido particulado, mas necessita-se da densidade da fibra dispersa no polímero fundido e “molhada” pelo mesmo, a que se chama densidade verdadeira da carga.

Para estimar a densidade as cargas vegetais (exceto casos especiais) podem ser assimiladas à madeira seca. A densidade das paredes celulares vegetais “lenhosas” (mortas), como é, provavelmente, a casca de coco seco, é da ordem de 1,45 g/cm³, mas a estrutura porosa do material reduz a densidade à metade¹. A densidade verdadeira é, portanto, da ordem de 0,72 g/cm³. O processamento a elevadas pressões e/ou tensões de cisalhamento pode eventualmente destruir a estrutura celular, resultado em que as densidades se aproximam ao valor mais elevado da parede celular. Porém, acredita-se que não seja o caso durante o processamento relativamente suave no misturador interno de laboratório. Utilizou-se então $\rho_S = 0,72 \text{ g/cm}^3$, $V_S = 1,389 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Utilizou-se a suposição de que a densidade da carga não varia muito entre a temperatura ambiente (25°C) e a temperatura de processamento (180°C).

A densidade do PBAT, de acordo com a folha técnica do Ecoflex, é 1,25 a 1,27 g/cm³. Mas essa é a densidade do polímero sólido semicristalino à temperatura ambiente e precisa-se da densidade do PBAT fundido (amorfo) a 180°C. A densidade dos polímeros varia com a temperatura. O coeficiente de expansão térmica é usualmente pequeno, mas o intervalo de temperatura é grande ($\Delta T = 155^\circ\text{C}$). Portanto, é necessário estimar o volume específico do PBAT nas condições de processamento. Um polímero semicristalino no estado sólido é um sistema heterogêneo, formado por duas fases, amorfa e cristalina, cada uma delas com densidade diferente. ¹ C. M. Clemons & D. F. Caufield, Wood Flour, in M. Xanthos (ed) *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH, 2005, pp 249-270

A densidade do polímero sólido pode ser avaliada utilizando a regra das misturas (a mesma que utilizamos para o compósito), levado em consideração a fração cristalina X_c ou cristalinidade do polímero:

$$V_p^\circ = X_c V_c^\circ + (1 - X_c) V_a^\circ \quad (3)$$

onde V_c° é o volume específico da fração cristalina e V_a° é o volume específico da fração amorfa. O sobrescrito $^\circ$ indica que se trata de volumes específicos à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). O volume específico do polímero semicristalino é $V_p^\circ = 0,794 \text{ cm}^3/\text{g}$ (inversa de $\rho_p = 1,26 \text{ g/cm}^3$). Assumiu-se uma cristalinidade $X_c = 0,15$ (15%) com base nos resultados do DSC. Os valores do volume específico das fases amorfa e cristalina não são conhecidos; porém, pode-se aproximar sua relação com o modelo MTE²:

$$\frac{V_a^\circ}{V_c^\circ} \approx 1,115 \quad (4)$$

Substituindo a Eq.(4) na Eq.(3) e resolvendo para V_a° , obtemos o valor $V_a^\circ = 0,806 \text{ cm}^3/\text{g}$. O polímero fundido não é outra coisa que o polímero amorfo a temperaturas acima do ponto de fusão cristalina. De acordo com o modelo citado, o volume específico do polímero amorfo é uma função linear da temperatura. Em particular, na temperatura de processamento:

$$V_a = V_a^\circ (1 + \alpha \Delta T) \quad (5)$$

onde $\Delta T = 180^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 155^\circ\text{C}$ e α é o coeficiente de expansão térmica da fase amorfa, virtualmente independente do tipo de polímero³:

$$\alpha = \frac{1}{V_a^\circ} \cdot \frac{dV_a}{dt} \approx 0,625 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (6)$$

O resultado é $V_a = 0,885 \text{ cm}^3/\text{g}$. Levando em consideração os volumes específicos da carga e matriz nas condições de processamento (180°C), $V_s = 1,389 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $V_p = 0,885 \text{ cm}^3/\text{g}$, 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:

² D. W. van Krevelen & K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4th Ed. Elsevier, 2009; p. 71 ss.

³ D. W. van Krevelen & K. te Nijenhuis, *op cit.*

$$m_s = w m \quad (7)$$

$$m_p = (1 - w) m \quad (8)$$

APÊNDICE B – MODELO MACROKINÉTICOS DE PSEUDO-AVRAMI PARA DIFERENTES AMOSTRAS

Figura 42 - Modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para PBAT/20% de fibra de coco processado a 30 rpm e 180°C

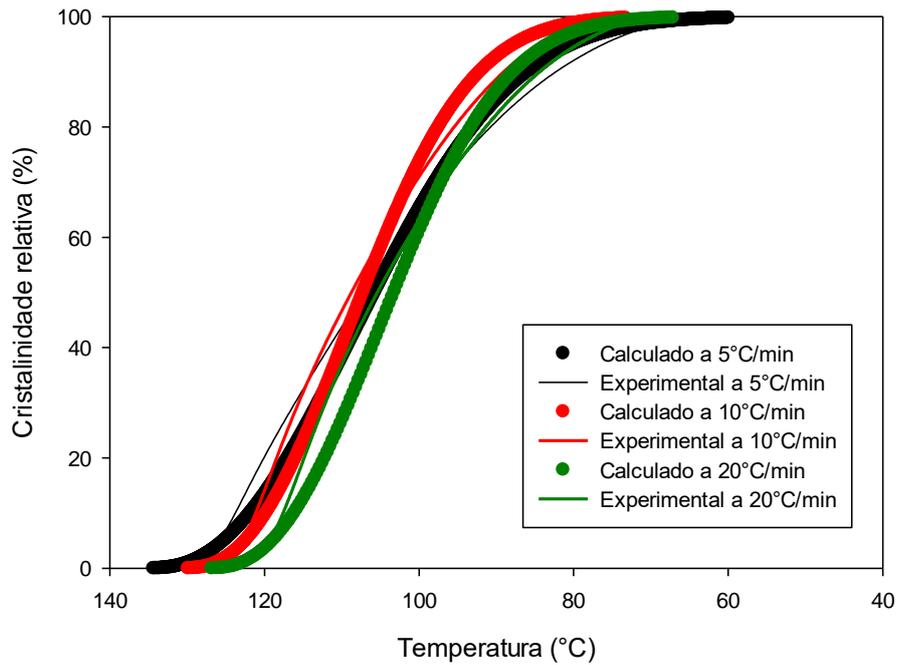


Figura 43 – Erro relativo percentual para PBAT/20% de fibra de coco processado a 30 rpm e 180°C

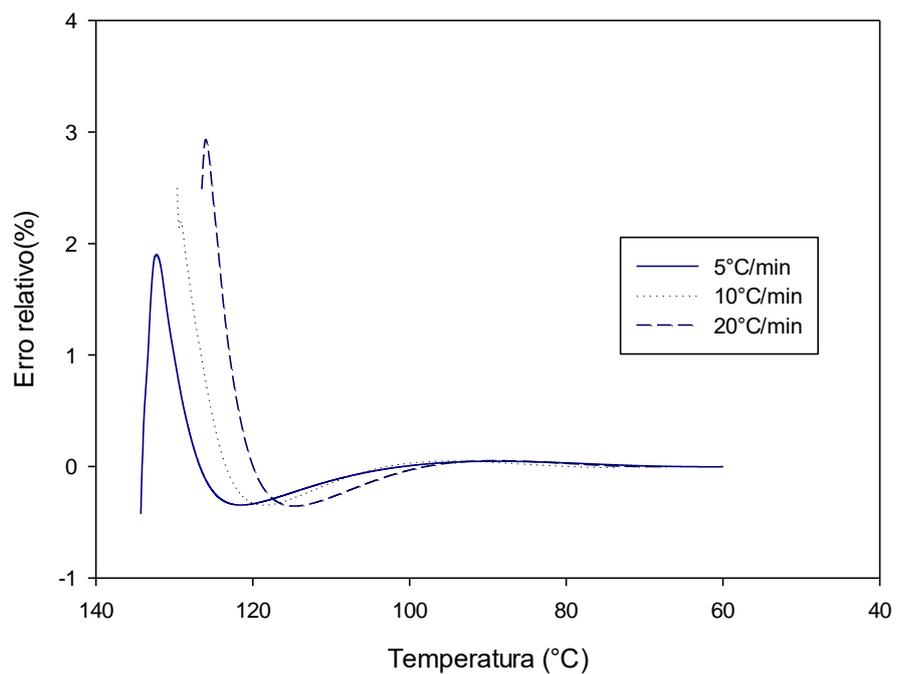


Figura 44 – Modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para PBAT/20% de fibra de coco com tratamento severo processado a 30 rpm e 180°C

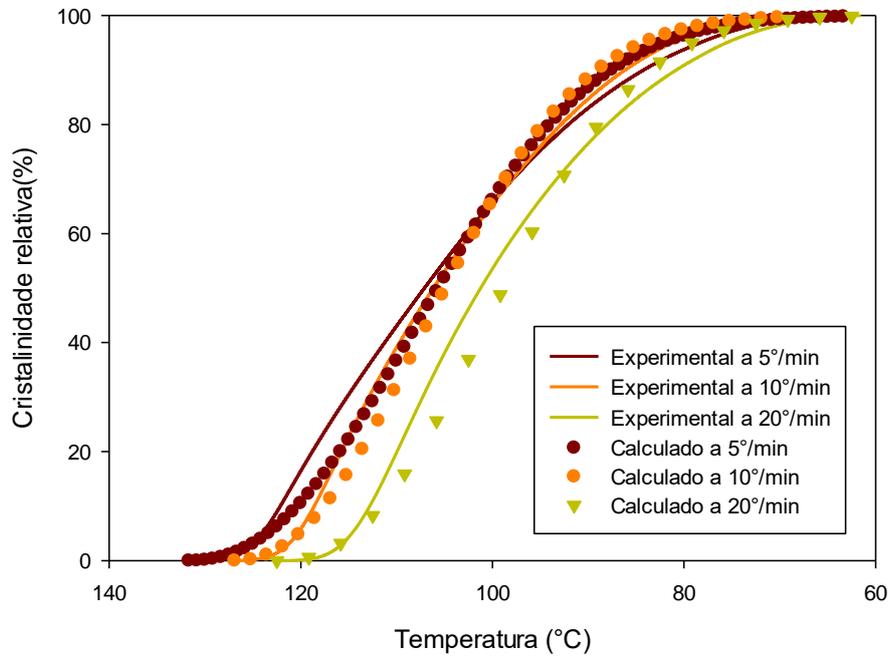


Figura 45 – Erro relativo percentual para PBAT/20% de fibra de coco com tratamento severo processado a 30 rpm e 180°C

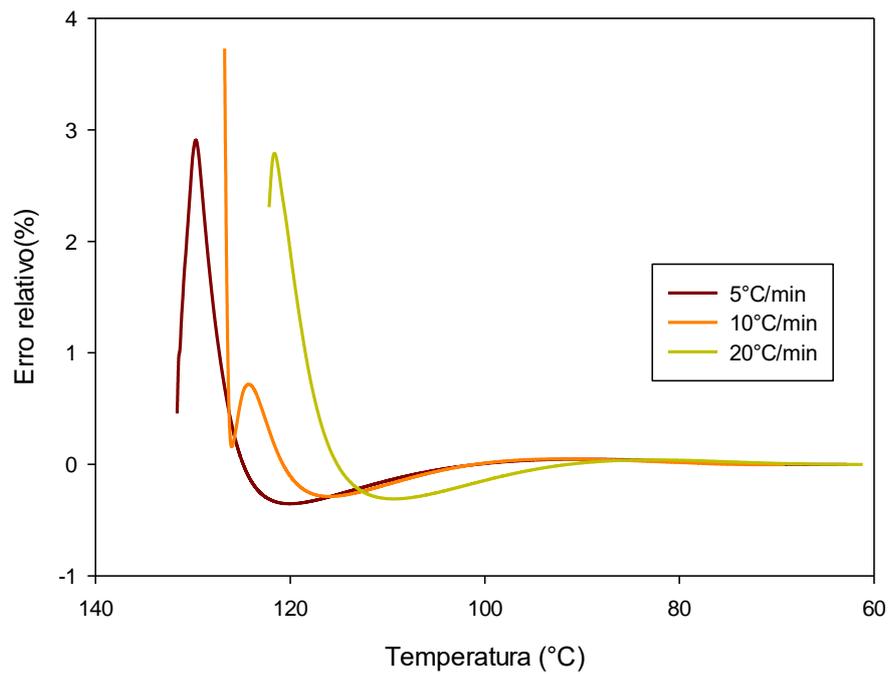


Figura 46– Modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para PBAT puro processado a 30 rpm e 180°C

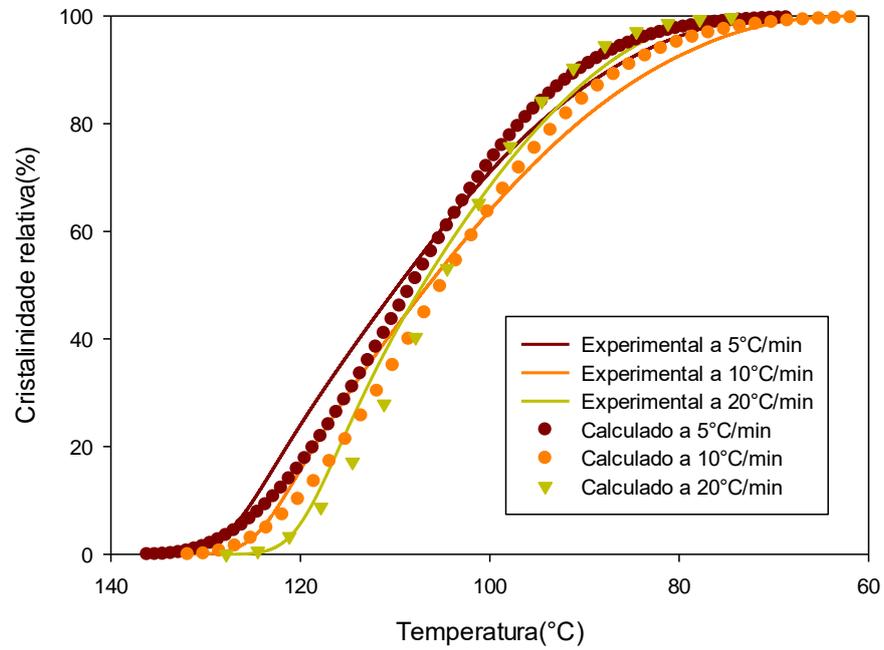


Figura 47– Erro percentual relativo para PBAT puro processado a 30 rpm e 180°C

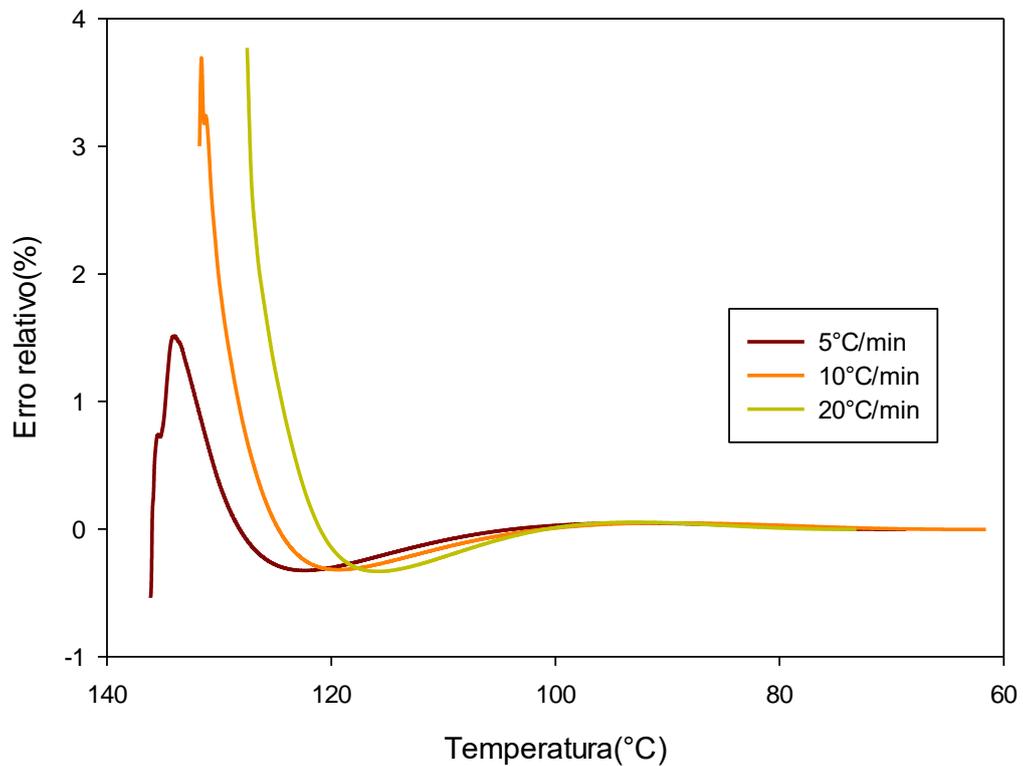


Figura 48 – Modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para PBAT/20% de fibra de coco processado a 120 rpm e 180°C

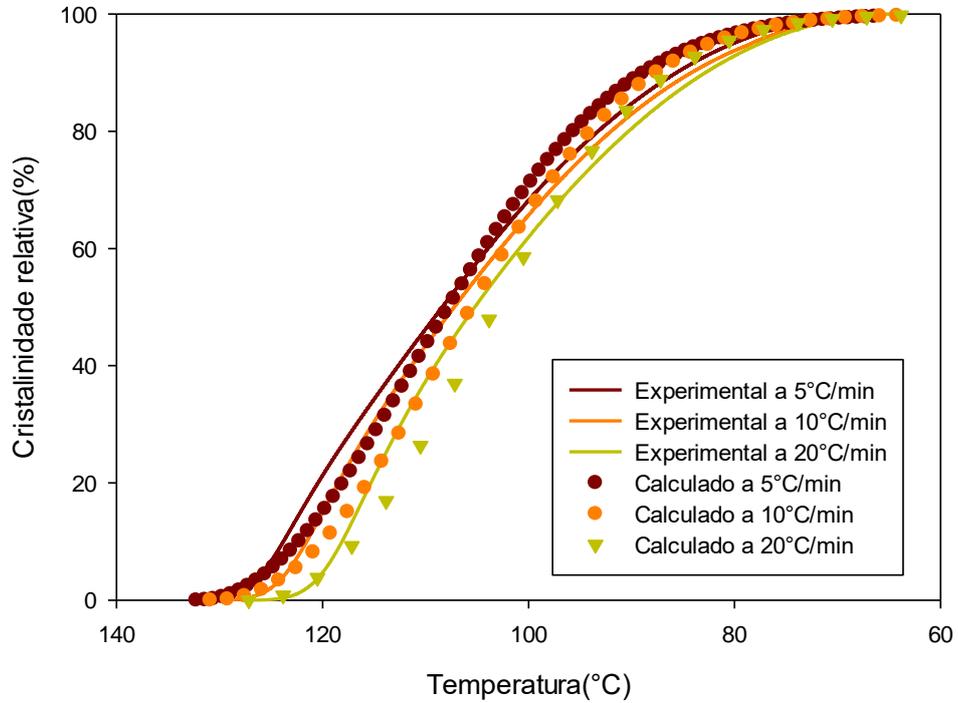


Figura 49 – Erro percentual relativo para PBAT/20% de fibra de coco processado a 120 rpm e 180°C

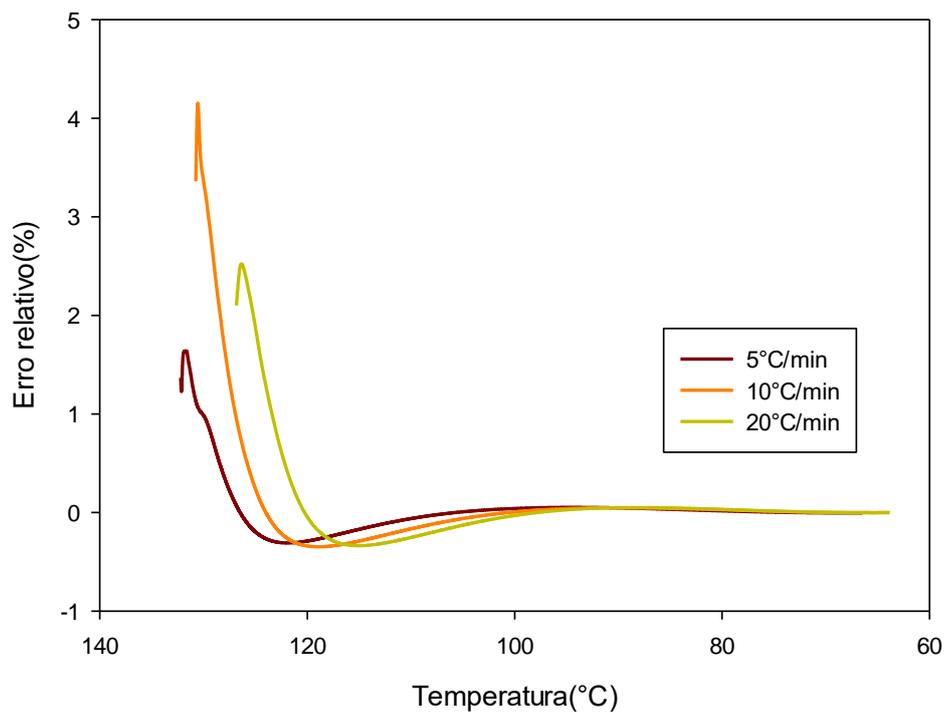


Figura 50– Modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para PBAT/20% de fibra de coco processado a 30 rpm e 220°C

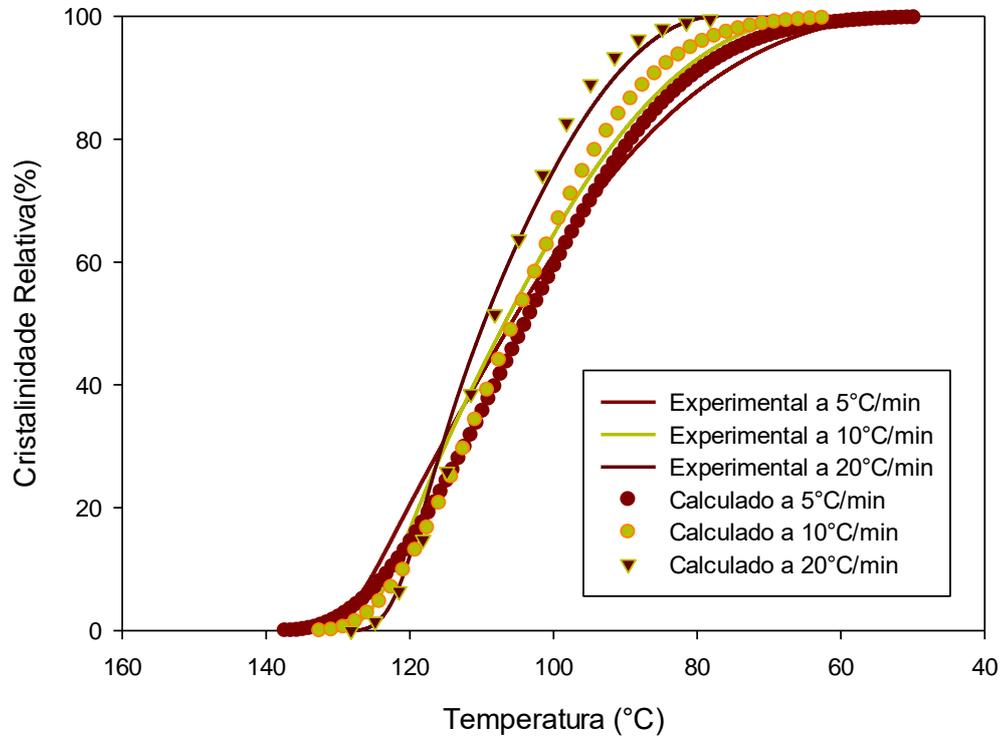


Figura 51 – Erro percentual relativo para PBAT/20% de fibra de coco processado a 30 rpm e 220°C

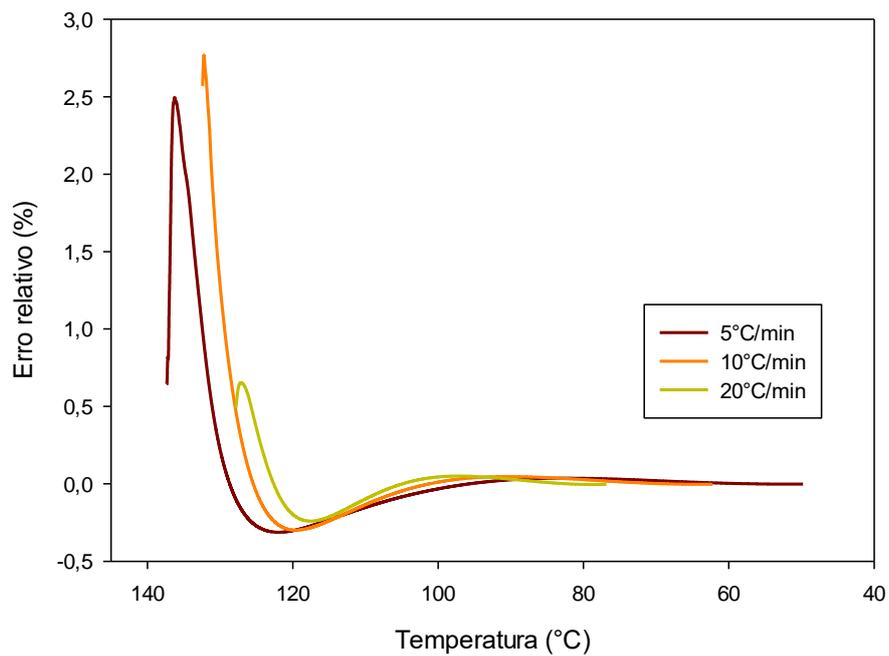


Figura 52 – Modelo macrocinéticos de Pseudo-Avrami para PBAT/20% de fibra de coco processado a 120 rpm e 220°C

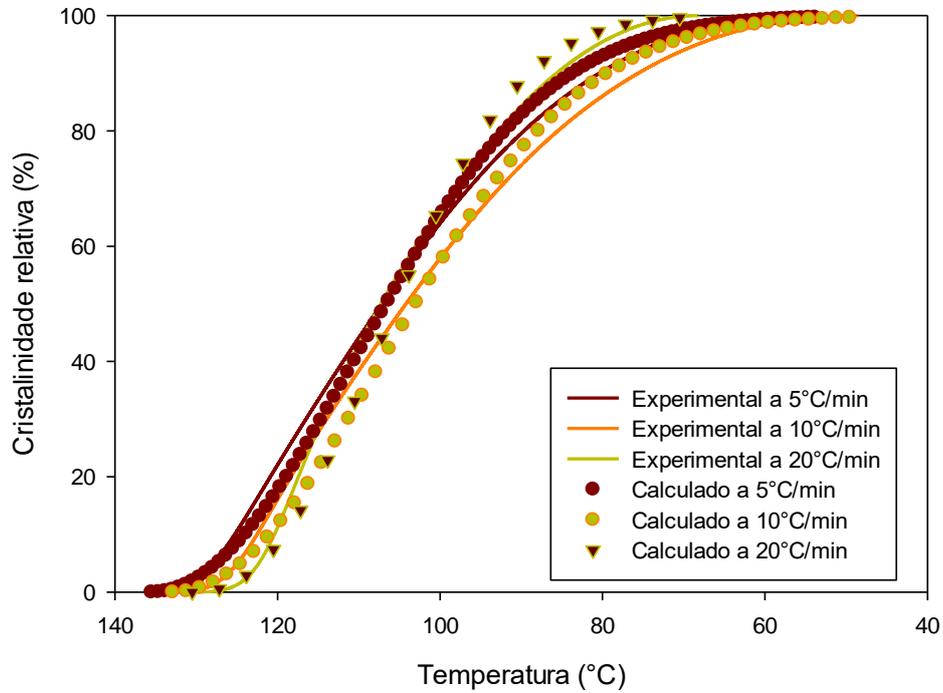
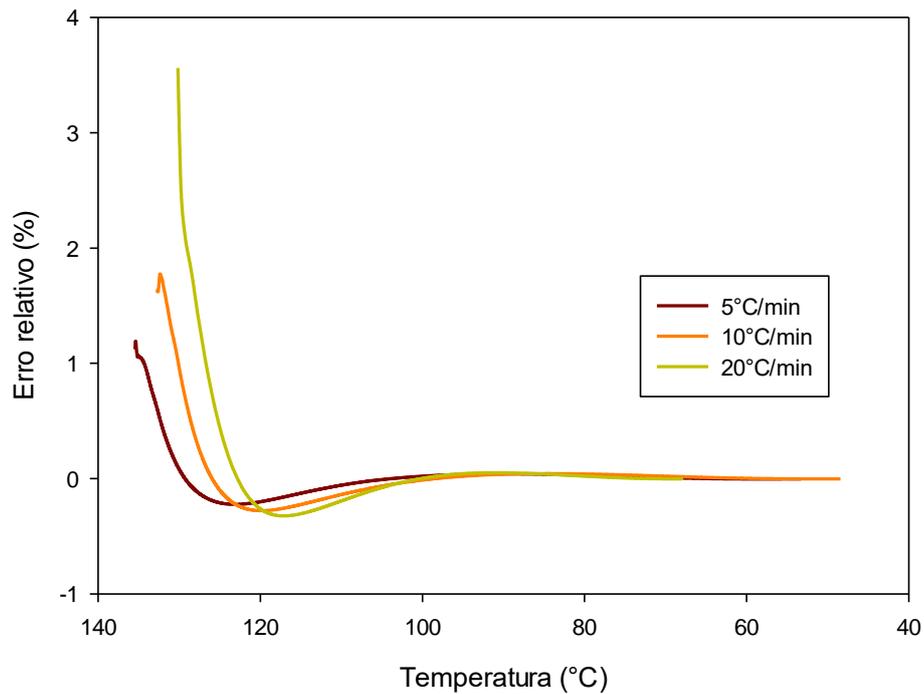


Figura 53 – Erro percentual relativo para PBAT/20% de fibra de coco processado a 120 rpm e 220°C



APÊNDICE C – PARÂMETROS DE OZAWA

Tabela 17 – Matriz de Ozawa

T/ ϕ	5	10	20
135,0000	0	0	0
130,0000	-5,1076	-6,5727	0
125,0000	-2,5854	-3,7309	-7,2841
120,0000	-1,4938	-2,0284	-3,3731
115,00	-0,9513	-1,2667	-1,639
110,0000	-0,565	-0,824	-0,9093
105,0000	-0,2466	-0,4895	-0,4834
100,0000	0,0308	-0,209	-0,1626
95,0000	0,275	0,0371	0,1102
90,0000	4,97E-01	0,258	0,3565
85,0000	0,7045	0,4609	0,5879
80,0000	0,9048	0,6515	0,8122
75,0000	1,1059	0,8365	1,0422
70,0000	1,3239	1,0192	1,2905
65,0000	1,5848	1,206	1,5867
60,0000	2,0631	1,4122	2,1429
55,0000	0	1,6723	0
50,0000	0	2,1773	0

Tabela 18 – Matriz Transposta de Ozawa

$\ln \phi$	125	120	115	110	105	100	95	90	85	80	75	70	65	60
1,6094	-2,5854	-1,4938	-0,9513	-0,5650	-0,2466	0,0308	0,2750	0,4971	0,7045	0,9048	1,1059	1,3239	1,5848	2,0631
2,3026	-3,7309	-2,0284	-1,2667	-0,8240	-0,4895	-0,2090	0,0371	0,2580	0,4609	0,6515	0,8365	1,0192	1,2060	1,4122
2,9957	-7,2841	-3,3731	-1,6390	-0,9093	-0,4834	-0,1626	0,1102	0,3565	0,5879	0,8122	1,0422	1,2905	1,5867	2,1429

APÊNDICE D – PARÂMETROS DE MO.

Tabela 19 – Matriz de Mo

$x(\%)/\phi$	5	10	20
10	-3,357	-3,911	-4,8052
20	-3,0434	-3,6241	-4,5358
30	-2,788	-3,3832	-4,3145
40	-2,5751	-3,1751	-4,1098
50	-2,3944	-2,9949	-3,9191
60	-2,2341	-2,8326	-3,7425
70	-2,0809	-2,6779	-3,5757
80	-1,9232	-2,5197	-3,4101
90	-1,7421	-2,3395	-3,2279

Tabela 20 – Matriz Transposta de Mo

ϕ	$\ln(\ln\phi)$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
5,0000	0,4759	-3,3570	-3,0434	-2,7880	-2,5751	-2,3944	-2,2341	-2,0809	-1,9232	-1,7421
10,0000	0,8340	-3,9110	-3,6241	-3,3832	-3,1751	-2,9949	-2,8326	-2,6779	-2,5197	-2,3395
20,0000	1,0972	-4,8052	-4,5358	-4,3145	-4,1098	-3,9191	-3,7425	-3,5757	-3,4101	-3,2279