

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 257

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DE
BIOCOMPÓSITOS DE POLI(CAPROLACTONA)/FIBRA DE
COCO**

Juliana Cisneiros Lima

Orientadora: Profª Drª Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química

Cidade Universitária- Recife – PE

CEP. 50640-901

Telefax: 0-xx-81- 21267289

Recife/PE
2017

JULIANA CISNEIROS LIMA

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DE
BIOCOMPÓSITOS DE POLI(CAPROLACTONA)/FIBRA DE COCO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Processos Químicos Industriais

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

Co- orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

L732e Lima, Juliana Cisneiros.
Estudo da cristalização não-isotérmica de Biocompósitos de poli(caprolactona)/fibra de coco / Juliana Cisneiros Lima - 2017.
93folhas. Il.; Tab.; Abr.; Sig.; e Simb.

Orientador: Prof^ª. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Compósitos. 3. Fibra vegetal.
4. Modelagem macrocinética. 5. Reologia. I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de(Orientador). II. Canedo, Eduardo Luis (Coordenador). III.Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.) BCTG/2017 - 92

JULIANA CISNEIROS LIMA

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA DE
BIOCOMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA/FIBRA DE COCO**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 16 de Fevereiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo/UAEMa-UFPE
(Co-Orientador)

Prof^a. Dr^a. Glória Maria Vinhas/ DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^a. Dr^a. Kátia Aparecida da Silva Aquino/DEN-UFPE
(Examinadora Externa)

Aos meus pais, Rogério e Cláudia, que sempre
batalharam pelo meu futuro.

Aos grandes professores que me inspiraram: Paulo
Roberto Câmara, Peron Rios e Kátia Aquino.

Agradecimentos

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida, por aceitar orientar este trabalho, mesmo com tantas atribuições, e pelo carinho e apoio no decorrer da pesquisa.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo, pelo compartilhamento de tanto conhecimento específico no assunto e pelas orientações para a pesquisa.

A Jokderlea Correa, Salim Arruda e Carla Silva, pelo suporte em aspectos teóricos e práticos do desenvolvimento da pesquisa.

A Maria do Bom Conselho, Jéssica Lima, Raquel Marques e Anna Raffaella Costa, pela disposição e assistência nos experimentos realizados na UFCG.

À Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por possibilitar a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais, Rogério e Cláudia, por sempre me apoiarem.

A Thiago Carreiro, pelo companheirismo e incentivo.

Resumo

Compósitos de matriz polimérica biodegradável reforçados com fibras vegetais são vantajosos por serem biodegradáveis, de baixo custo e terem boas propriedades mecânicas. Neste trabalho, foram preparados compósitos de matriz de poli(caprolactona) reforçados com fibra de coco, com composição na faixa de 0 a 30% em massa de fibra. Uma parte dos compósitos foi feita com fibra natural e a outra com fibra modificada por mercerização seguida de acetilação. Teve-se como objetivo avaliar a influência da fibra e da sua modificação sobre o comportamento de cristalização dos compósitos, avaliando-se também o impacto sobre parâmetros reológicos e desempenho mecânico de tais materiais. Os compósitos, preparados em misturador interno de laboratório com fibras previamente secas e de granulometria selecionada, passaram por análises de DSC a diferentes taxas de resfriamento e ensaios mecânicos de tração. Com relação à reologia, foi verificado que o aumento no teor de fibra acarreta aumento da viscosidade do material e diminuição do seu índice de pseudoplasticidade; adicionalmente, o uso de fibras modificadas torna o material mais facilmente processável. As análises de DSC demonstraram que a presença de fibra antecipa o processo de cristalização, porém não afeta significativamente a cristalinidade absoluta desenvolvida pela matriz do compósito. A modificação da fibra não influenciou o comportamento de cristalização dos compósitos. A cinética de cristalização não isotérmica do PCL e seus compósitos foi modelada de acordo com o modelo Pseudo-Avrami, ou modelo de Avrami modificado, o qual se mostrou adequado para descrever os dados experimentais. Ensaio mecânicos indicaram que o aumento do teor de fibra de coco gera aumento no módulo de Young do material, tornando-o mais rígido, e gera diminuição na deformação na ruptura. Além disso, compósitos com teor de fibra a partir de 20% suportam tensões maiores que o polímero puro sem se deformar permanentemente, efeito que é potencializado pela modificação da superfície das fibras.

Palavras-chave: Compósitos. Fibra vegetal. Modelagem macrocinética. Reologia.

Abstract

Biodegradable polymer matrix composites reinforced with vegetal fibres are advantageous due to their biodegradability, low cost and good mechanical properties. In the present work, polycaprolactone matrix composites reinforced with coconut fibre were prepared with fibre content ranging from 0 to 30% in weight. Some of the composites were prepared with natural fibres and some of them were prepared with mercerized and acetylated fibres. The aim of this work was to evaluate the influence of the fibre and its modification on the crystallization behaviour of the composites, also evaluating their impact on rheological parameters and mechanical performance of such materials. The composites, which were prepared in a lab internal mixer with dried and sieved fibres, underwent DSC analyses at different cooling rates and tensile tests. According to rheological analysis, it was verified that an increase in fibre content leads to an increase in the viscosity of the material and a decrease in its pseudoplasticity index; additionally, the use of modified fibres makes the material more easily processable. DSC analyses showed that the presence of the fibre anticipates the crystallization process, however it does not affect considerably the absolute crystallinity developed by the composite matrix. The modification of the fibre did not influence the crystallization behaviour of the composites. The non-isothermal crystallization kinetics of PCL and its composites was modelled according to Pseudo-Avrami model, or modified Avrami model, which was found to be suitable to describe the experimental data. Mechanical tests indicated that an increase in fibre content leads to an increase in Young's modulus of the material, making it more rigid, and leads to a decrease in the elongation at break. Apart from this, composites with fibre content from 20% can stand higher tensile stress than the pure polymer without permanent deformation, and this effect is intensified by the surface modification applied to the fibres.

Keywords: Composites. Vegetal fibres. Macrokinetic modelling. Rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do PCL.	19
Figura 2: Esquema da reação de acetilação da celulose.	31
Figura 3: Seção transversal de misturador interno de laboratório.	32
Figura 4: Perfil do torque no processamento de polímero em misturador interno, com divisão em quatro estágios.	34
Figura 5: Exemplo genérico de pico de cristalização no sinal do DSC.	37
Figura 6: Área do pico de cristalização (região listrada). Os pontos P1 e P2 são associados aos tempos t_1 e t_2 , respectivamente os tempos de início e fim do evento de cristalização.	39
Figura 7: Programa de temperaturas com taxa de resfriamento de 32 °C/min (no estágio III). As linhas pretas pontilhadas mostram a divisão do programa em estágios.	49
Figura 8: Curva fornecida pelo equipamento de DSC para uma amostra de compósito com 20% de fibra de coco, com taxa de -24 °C/min no estágio de resfriamento. Em preto, a curva do fluxo de energia e em azul o perfil de temperaturas ao qual a amostra foi submetida. Pico de cristalização a partir do fundido destacado pela linha pontilhada.	50
Figura 9: Exemplo de pico de cristalização isolado, com pontos inicial e final determinados a partir das retas tangentes à linha de base (linhas em vermelho). Amostra de compósito com 20% de fibra sob resfriamento a -24 °C/min.	50
Figura 10: Dimensões dos corpos de prova para tração.	52
Figura 11: Processamento do PCL puro a diferentes temperaturas de parede da câmara. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.	53
Figura 12: Plot de $\ln(Z)$ em função de $(T-T_0)$	54
Figura 13: Processamento do PCL puro a diferentes rotações. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.	55
Figura 14: Plot de $\ln(Z^*)$ em função de $\ln(N)$ para o processamento de PCL puro.	56
Figura 15: Processamento dos compósitos a 60 rpm. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura.	57
Figura 16: Processamento de compósitos a 60 rpm e temperatura da parede de 150 °C: Torques corrigidos (Z^*) para a temperatura de 150 °C.	59
Figura 17: Efeito da variação da rotação sobre (a) Torque em compósitos com 10% de fibra; (b) Temperatura em compósitos com 10% de fibra; (c) Torque em compósitos com 20% de fibra; (d) Temperatura em compósitos com 20% de fibra.	60
Figura 18: Torques corrigidos a 150 °C para os materiais testados em 3 diferentes rotações.	61
Figura 19: Plots para determinação do índice de pseudoplasticidade dos compósitos com (a) 10% de fibra; (b) 20% de fibra.	62
Figura 20: Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL puro; (b) compósito com 5% de fibra; (c) compósito com 10% de fibra; (d) compósito com 20% de fibra; (e) compósito com 30% de fibra.	64
Figura 21: Temperatura de cristalização para diferentes taxas de resfriamento dentro de cada composição dos compósitos.	65

Figura 22: Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as quatro taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL puro; (b) compósito com 5% de fibra; (c) compósito com 10% de fibra; (d) compósito com 20% de fibra; (e) compósito com 30% de fibra.	66
Figura 23: Cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento dentro de cada composição dos compósitos.....	67
Figura 24: Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as diferentes proporções de fibra testadas. (a) taxa de 4 °C/min; (b) taxa de 8 °C/min; (c) taxa de 16 °C/min; (d) taxa de 32 °C/min.	68
Figura 25: Temperatura de cristalização para as diferentes composições dos compósitos dentro de cada taxa de resfriamento.	68
Figura 26: Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as diferentes proporções de fibra testadas. (a) taxa de 4 °C/min; (b) taxa de 8 °C/min; (c) taxa de 16 °C/min; (d) taxa de 32 °C/min.	69
Figura 27: Cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização para as diferentes composições dos compósitos dentro de cada taxa de resfriamento.....	70
Figura 28: Comparação das temperaturas de cristalização para compósitos com fibras naturais e modificadas. (a) compósitos com 10% de fibra; (b) compósitos com 20% de fibra.....	71
Figura 29: Comparação das taxas máximas de cristalização para compósitos com fibras naturais e modificadas. (a) compósitos com 10% de fibra; (b) compósitos com 20% de fibra.....	72
Figura 30: Comparação das cristalinidades absolutas desenvolvidas para compósitos com fibras naturais e modificadas. (a) compósitos com 10% de fibra; (b) compósitos com 20% de fibra.	73
Figura 31: Comparação dos perfis reais de 'x' com os perfis previstos pelo modelo Pseudo-Avrami. (a) PCL puro; (b) PCL com 5% de fibra; (c) PCL com 10% de fibra; (d) PCL com 20% de fibra; (e) PCL com 30% de fibra.	76
Figura 32: Discrepâncias entre os valores de x previstos pelo modelo Pseudo-Avrami e os dados reais. (a) PCL puro; (b) PCL com 5% de fibra; (c) PCL com 10% de fibra; (d) PCL com 20% de fibra; (e) PCL com 30% de fibra.	77
Figura 33: Variação de n' com (a) taxa de resfriamento e (b) proporção de fibra no compósito.	78
Figura 34: Variação de K' com a taxa de resfriamento para compósitos de diferentes composições. .	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características da fibra de coco especificadas pelo fabricante.....	44
Tabela 2: Misturas de PCL e fibra de coco	46
Tabela 3: Processamento de PCL puro no misturador	47
Tabela 4: Valores médios de torque e temperatura nos 5 min finais do processamento do PCL puro a diferentes temperaturas de parede da câmara.....	54
Tabela 5: Torques médios, temperaturas médias e torques corrigidos para os 5 minutos finais do processamento do PCL puro a diferentes rotações.....	56
Tabela 6: Dados para cálculo do índice de pseudoplasticidade dos compósitos com 10 e 20% de fibra.	62
Tabela 7: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami	74
Tabela 8: Valores médios das propriedades de tração e desvios padrões.	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAGR	Compound Annual Growth Rate
DSC	Differential Scanning Calorimetry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
P. A.	Para análise
PBAT	Poli(butileno-adipato-tereftalato)
PCL	Poli(caprolactona)
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
pH	Potencial hidrogeniônico
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PP	Poli(propileno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

$B_n(k)$	Parâmetro relacionado à geometria do misturador interno
c	Taxa de cristalização (s^{-1})
C_{am}	Calor específico do polímero 100% amorfo (J/kg K)
C_{cris}	Calor específico do polímero 100% cristalino (J/kg K)
c_{max}	Taxa máxima de cristalização (s^{-1})
ΔC	Diferença entre os calores específicos do polímero na fase amorfa e na fase cristalina (J/kg K)
E_0	Energia total liberada no evento de cristalização (J)
f	Fator de preenchimento
ΔH_c	Calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável (J/kg)
ΔH^0_m	Calor latente de fusão por unidade de massa do polímero com 100% de cristalinidade absoluta (J/kg)
J	Fluxo de energia (W)
J_0	Fluxo de energia relativo à troca de calor sensível (linha de base virtual) (W)
K'	Parâmetro do modelo Pseudo-Avrami ($s^{-n'}$)
m	Índice de consistência (Pa.s ⁿ)
m_s	Massa da amostra (kg)
M_w	Massa molar ponderal média (kg/mol)
n	Índice de pseudoplasticidade
n'	Parâmetro do modelo Pseudo-Avrami
N	Velocidade nominal de rotação dos rotores (Hz)
P_1	Ponto inicial do evento de cristalização
P_2	Ponto final do evento de cristalização
t	Tempo (s)
t_1	Tempo em que se inicia o evento de cristalização (s)
t_2	Tempo em que termina o evento de cristalização (s)
T	Temperatura (K)
\bar{T}	Temperatura média (K)
T_0	Temperatura de referência arbitrária (K)
T_c	Temperatura de cristalização (K)

T_m^0	Temperatura de fusão de equilíbrio (K)
V_F	Volume livre da câmara de processamento (m ³)
w	Fração mássica de carga no compósito
x	Cristalinidade relativa (%)
X	Cristalinidade absoluta (%)
ΔX	Varição da cristalinidade absoluta (%)
Z	Torque (Nm)
Z*	Torque ajustado (ou corrigido) (Nm)
\bar{Z}	Torque médio (Nm)

LETRAS GREGAS

β	Coefficiente de temperatura exponencial da viscosidade (K ⁻¹)
ϕ	Taxa de aquecimento/ resfriamento (K/s)
γ	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)
η_0	Viscosidade limite a baixas taxas de cisalhamento a T ₀ (Pa.s)
λ_0	Tempo característico a T ₀ (s)
τ	Tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica (s)
τ_c	Tensão de cisalhamento (Pa)
v_{fibra}	Volume específico da fibra (m ³ /kg)
$v_{mistura}$	Volume específico da mistura (m ³ /kg)
$v_{polimero}$	Volume específico do polímero (m ³ /kg)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	16
1.1.1	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	POLÍMEROS E BIODEGRADABILIDADE.....	17
2.2	POLI (ϵ -CAPROLACTONA).....	18
2.2.1	Propriedades e aplicações	18
2.2.2	Propriedades de degradação	20
2.2.3	Situação no mercado atual	21
2.3	COMPÓSITOS.....	21
2.3.1	Compósitos reforçados com fibras	22
2.3.1.1	<i>Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra vegetal</i>	23
2.4	FIBRAS VEGETAIS.....	26
2.4.1	Fibra de coco e sua utilização em compósitos de matriz polimérica	27
2.4.2	Tratamentos e modificações químicas para fibras vegetais	30
2.5	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EM MISTURADOR INTERNO E ANÁLISE REOLÓGICA	32
2.6	CRISTALIZAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	36
2.6.1	Modelagem macrocinética: modelo Pseudo-Avrami	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	MATERIAIS.....	44
3.2	MÉTODOS.....	45
3.2.1	Preparação das fibras	45
3.2.2	Preparação do compósito e ensaios reológicos	46
3.2.3	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
3.2.4	Tratamento de dados do DSC	50
3.2.5	Preparação dos corpos de prova	51
3.2.6	Ensaio mecânicos	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO E ANÁLISE REOLÓGICA	53
4.1.1	Processamento do polímero puro e parâmetros reológicos do PCL	53

4.1.2	Processamento dos compósitos.....	57
4.1.2.1	<i>Comportamento reológico dos compósitos: Efeito da quantidade de fibra de coco e da modificação de superfície das fibras.....</i>	57
4.1.2.2	<i>Comportamento reológico dos compósitos: Efeito da velocidade de rotação....</i>	60
4.2	ANÁLISE POR DSC.....	63
4.2.1	Influência da taxa de resfriamento no comportamento de cristalização dos compósitos.....	63
4.2.2	Influência da proporção de fibra no comportamento de cristalização dos compósitos.....	67
4.2.3	Efeito da modificação de superfície da fibra.....	70
4.3	MODELAGEM DA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA.....	73
4.4	TESTES MECÂNICOS.....	79
4.4.1	Ensaio de tração.....	79
5	CONCLUSÕES.....	82
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84
	APÊNDICES.....	90

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são largamente utilizados devido às suas propriedades de alta resistência específica, flexibilidade, fácil conformação em formas complexas, entre outras características. A geração de elevada quantidade de materiais poliméricos para atender as demandas da atualidade, no entanto, pode levar a problemas de cunho ambiental, pois se descartados na natureza de forma inadequada, estes materiais podem levar muitos anos para se degradar, gerando poluição.

Uma das formas de mitigar os efeitos da geração de resíduos poliméricos e seu acúmulo no ambiente é o uso de polímeros biodegradáveis que, uma vez lançados ao ambiente, degradam sob a ação de micro-organismos, convertendo-se em substâncias mais simples, como dióxido de carbono e água, ou componentes da biomassa. Um exemplo de polímero biodegradável é a poli(ϵ - caprolactona) - PCL que, na nomenclatura da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), se denomina 1,7-polioxepan-2-ona. Este polímero é muito usado no ramo da biomedicina por ser biocompatível e biorreabsorvível (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010) e também é usado para outras aplicações, como em microeletrônicos e embalagens (LABET; THIELEMANS, 2009). Os polímeros biodegradáveis apresentam vantagens do ponto de vista ecológico, porém têm aplicação limitada, devido ao seu custo mais elevado e às suas propriedades mecânicas que não são equivalentes às dos polímeros convencionais (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Uma das formas de diminuir o custo destes materiais e melhorar suas propriedades mecânicas é associá-los com outros tipos de materiais biodegradáveis, como fibras vegetais, por exemplo, formando compósitos.

Os compósitos são materiais multifásicos que apresentam, em proporções significativas, as propriedades dos materiais das diferentes fases neles presentes, de modo que se obtém uma melhor combinação de propriedades de interesse (CALLISTER JR, 2008). Considerando o desempenho e as possibilidades de aplicação, uma classe de compósitos de grande destaque é o de matriz polimérica reforçada com fibras. Dentro deste grupo, a utilização de fibras lignocelulósicas tem recebido bastante atenção, por virem de fontes renováveis, serem biodegradáveis, terem baixo custo e ainda apresentarem algumas vantagens tecnológicas quando comparadas às fibras sintéticas (MONTEIRO *et al.*, 2009). Muitos trabalhos científicos já foram realizados no campo de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras lignocelulósicas, como revisado por Pereira *et al.* (2015), inclusive alguns destes materiais já se encontram em produtos do mercado internacional (MONTEIRO *et al.*, 2009).

O alvo deste trabalho foi produzir compósitos de matriz de poli(ϵ -caprolactona) reforçados com fibra de coco. Atualmente, o mercado do referido polímero está sendo impulsionado, principalmente, pelas indústrias de automóveis e dispositivos médicos (QYRESEARCHREPORTS, 2016), enquanto que a fibra de coco é um material pouco valorizado e disponível em abundância.

O compósito formado pela junção destes materiais é biodegradável, de menor custo em relação ao polímero puro e, ao mesmo tempo, configura uma aplicação tecnológica para a fibra de coco, cuja utilização pode ser feita de forma sustentável. A incorporação das fibras, no entanto, pode alterar o comportamento da fase polimérica e características do material como um todo, afetando a sua aplicabilidade, daí a importância da realização de estudos sobre o efeito da incorporação das fibras nesse polímero.

1.1 OBJETIVO GERAL

Teve-se como objetivo produzir compósitos de poli(ϵ - caprolactona) reforçados com fibras de coco e realizar o estudo da cristalização não isotérmica deste biocompósito.

1.1.1 Objetivos específicos

Foram produzidos compósitos com diferentes teores de fibra, com fibras naturais e fibras modificadas por mercerização seguida de acetilação, visando:

- Avaliar a influência do teor de fibra nos comportamentos reológico, mecânico e de cristalização do biocompósito;
- Avaliar a influência da modificação da superfície da fibra nos comportamentos reológico, mecânico e de cristalização do biocompósito;
- Estudar a modelagem macrocinética da cristalização do biocompósito pelo modelo Pseudo-Avrami.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLÍMEROS E BIODEGRADABILIDADE

Polímeros são materiais que possuem estruturas moleculares muito grandes, com massas molares médias da ordem de 10^4 a 10^6 g/mol. Sua estrutura é formada por unidades que se repetem e geralmente são constituídos de cadeias com átomos de carbono em sua espinha dorsal (BILLMEYER, 1984; CALLISTER JR, 2008).

O uso de polímeros cresceu bastante devido à sua versatilidade. Por conta de suas baixas densidades, frequentemente possuem rigidez e resistência específicas (por unidade de massa) comparáveis às de metais e cerâmicas, substituindo estes materiais em algumas aplicações. Além disso, muitos polímeros têm ótimas características de flexibilidade e ductilidade, o que permite a sua conformação em formas complexas (CALLISTER JR, 2008).

Os polímeros formam uma classe única de materiais, que tem uma vasta gama de aplicações: peças para automóveis e aviões, indústria da construção civil (tubulações, revestimentos de pisos, isolamento elétrico, tintas, etc.), embalagens, vestuário, brinquedos, indústria de eletrônicos, encapsulamento de fármacos, entre outras. Por servirem a inúmeras aplicações, os polímeros já alcançaram um nível de produção que supera o dos metais, não apenas em volume como inclusive em massa (BRAZEL; ROSEN, 2012).

Além de propriedades peculiares e atrativas, os polímeros também apresentam outras vantagens em relação a outros materiais: geralmente apresentam custo total de energia (da matéria-prima à distribuição) e poluição ambiental relativa à manufatura menores que no caso de cerâmicas e metais (BRAZEL; ROSEN, 2012).

Por outro lado, a utilização de grande quantidade de materiais poliméricos, principalmente na fabricação de descartáveis, leva a um problema de cunho ambiental. O fato é que a maioria destes materiais é quimicamente inerte e, enquanto isto é uma vantagem durante a utilização do produto, é uma desvantagem a partir do momento em que o mesmo é descartado. Os materiais poliméricos se acumulam no meio ambiente, pois são muito resistentes à degradação natural. Alguns requerem várias décadas para sua total degradação, uma vez que possuem alta massa molar média e são hidrofóbicos, o que dificulta a ação de micro-organismos e suas enzimas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Algumas formas de mitigar a poluição causada pelo acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente são a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis. Polímeros biodegradáveis são aqueles que podem sofrer degradação resultante da ação de micro-organismos, como bactérias, fungos e algas (ASTM, 2000). A biodegradação ocorre principalmente pela ação de enzimas microbiológicas, as quais devem ter a capacidade de romper ligações químicas da cadeia principal do polímero (BRITO *et al.*, 2011), de forma que o processo converta o material em substâncias mais simples como dióxido de carbono, água, metano ou biomassa (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Algumas características que influenciam a biodegradabilidade dos polímeros são a presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, sua estereoconfiguração, o balanço entre hidrofiliicidade e hidrofobicidade, entre outros fatores, além das condições do ambiente, como temperatura, umidade, luz, nutrientes, etc. (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser: obtidos de fontes naturais renováveis, como o amido e a celulose; sintetizados por micro-organismos, como o poli(hidroxibutirato) (PHB) que pode ser sintetizado por bactérias como as do gênero *Rhizobium*; sintetizados a partir de biomônômeros, como o poli(ácido láctico) (PLA), ou ainda obtidos a partir de fontes fósseis, como é o caso do PCL (BRITO *et al.*, 2011; TRAINER, CHARLES, 2006).

A participação desta classe de polímeros no mercado ainda é bastante reduzida, pois apesar de suas vantagens em relação à questão ecológica, os polímeros biodegradáveis são mais caros, por terem processos de obtenção de alto custo, e tem aplicações mais limitadas que os convencionais, por não possuírem propriedades mecânicas equivalentes (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

2.2 POLI(ϵ -CAPROLACTONA)

2.2.1 Propriedades e aplicações

O polímero poli(ϵ - caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático e de origem sintética (LABET; THIELEMANS, 2009). A estrutura química do PCL é mostrada na Figura 1.

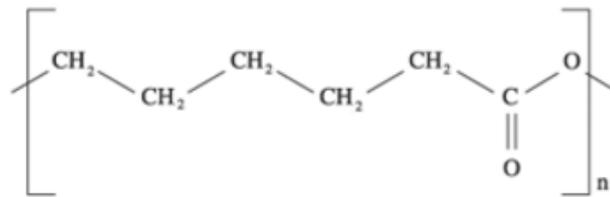


Figura 1: Estrutura química do PCL.

Este polímero é semicristalino, com grau de cristalinidade que pode chegar a 69% (MARK, 1999), apresentando temperatura de transição vítrea na faixa de -65 °C a -60°C e temperatura de fusão na faixa de 56 °C a 65 °C (LABET; THIELEMANS, 2009). O PCL, conhecido por sua flexibilidade e biodegradabilidade (WU, 2010), pode ser processado por meio de formas convencionais de transformação de termoplásticos, como extrusão e moldagem por injeção (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Com caráter hidrofóbico, o PCL pode ser solubilizado à temperatura ambiente em uma grande variedade de solventes orgânicos, como benzeno, tolueno, clorofórmio, diclorometano e tetracloreto de carbono, e tem a rara capacidade de formar blendas miscíveis com muitos polímeros, como o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(bisfenol A), além de blendas mecanicamente compatíveis com polietileno, borracha natural, entre outros (LABET; THIELEMANS, 2009; WOODRUFF; HUTMACHER, 2010).

Por ser biocompatível, atóxico e ter alta permeabilidade a muitas drogas, o PCL é muito utilizado em sistemas de liberação controlada de drogas de longa duração no corpo humano (SINHA *et al.*, 2004). Outras aplicações no ramo da biomedicina são como cateteres e bolsas de sangue (WU, 2010).

Em outros ramos, tem-se a utilização do PCL em revestimentos, adesivos, componentes da suspensão de carros, indústria de calçados e sacos biodegradáveis (SABOYA, 2013). Por ter baixa temperatura de fusão, este polímero pode ser manejado em sua forma fundida, sendo por isto usado para moldagem à mão (ou com ferramentas simples) e vendido na forma de produtos como Polymorph, Hand Moldable Plastic, Plastimake, InstaMorph e Shapelock (PLASTIC WORLD, 2016; TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS, 2016). Desta forma, o PCL é também adequado para pequenos modelados, reparação de objetos de plástico, fabricação de peças e protótipos (TECNOLOGÍA DE LOS PLÁSTICOS, 2016).

Em relação aos poliésteres aromáticos como o poli(tereftalato de etileno) (PET), o PCL tem a vantagem de ser biodegradável, no entanto é um polímero mais caro. Uma forma de

diminuir seu custo é misturá-lo com biomateriais naturais (WU, 2010), produzindo compósitos, por exemplo.

2.2.2 Propriedades de degradação

Com relação ao efeito da temperatura, o polímero PCL começa a apresentar degradação térmica acima de 220 °C para atmosfera de oxigênio e acima de 340 °C para atmosfera de nitrogênio (VOGEL; SIESLER, 2008); como estas temperaturas estão muito acima da sua temperatura de fusão, não há problemas de degradação ao longo do seu processamento.

Assim como a maioria dos poliésteres alifáticos, o polímero PCL é biodegradável, isto é, sofre degradação por ação de micro-organismos e enzimas; isto se dá por conta da presença de ligações ésteres, passíveis à hidrólise, seguidas de cadeia alifática (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Chen, Bei e Wang (2000) estudaram os efeitos da enzima lipase na degradação do PCL e verificaram que a taxa de degradação não é influenciada pela área de superfície da amostra, mas é influenciada pela cristalinidade: quanto menor esta, mais rápida a degradação, o que indica que a taxa de degradação na parte amorfa é maior que na parte cristalina. Além de lipases, outras enzimas como cutinases e esterases também são capazes de degradar o PCL (COSTA *et al.*, 2015).

Já foi demonstrado que o PCL pode ser degradado pela ação de micro-organismos aeróbios e anaeróbios que são encontrados em vários ecossistemas (TOKIWA *et al.*, 2009). Alguns fungos filamentosos e leveduras são capazes de hidrolisar o PCL em produtos solúveis em água. Cientistas reportaram que o *Aureobasidium (Pullularia)* consegue degradar filmes de PCL de baixa massa molar, com massa molar ponderal média 'Mw' de 1250. Já este polímero com valores maiores de Mw (25000 e 35000) pode ser degradado por cepa de *Penicillium sp.* e, assim como outros poliésteres sintéticos, é passível à biodegradação por lipases de fungos do gênero *Rhizopus* (LEJA; LEWANDOWICZ, 2010).

Já foi observada também a biodegradação do PCL por diversos micro-organismos como: uma cepa de *Aspergillus sp.*, bactérias do gênero *Clostridium* sob condição anaeróbica, bactérias do gênero *Bacillus* e, entre actinomicetos termofílicos isolados de diferentes ecossistemas, cepas de diversos gêneros como *Actinomadura*, *Microbispora*, *Streptomyces*, *Thermoactinomyces* e *Saccharomonospora* (TOKIWA *et al.*, 2009).

2.2.3 Situação no mercado atual

Segundo a QYResearchReports (2016), que atua como fonte de dados de pesquisas de mercado em ramos como energia, produtos químicos, maquinário e materiais, o mercado global da policaprolactona está sendo impulsionado pela crescente demanda por este material por parte das indústrias de automóveis e de dispositivos médicos, entre outras em menor escala.

Analistas estimam que o mercado para policaprolactona na Europa crescerá com uma taxa de crescimento anual composta (CAGR) em torno de 10,5%, em termos de valor, durante o período de 2015 a 2021; para a região da Ásia-Pacífico, o crescimento do mercado deste polímero em termos de volume, para este mesmo período, é estimado em 12,0% CAGR (QYRESEARCHREPORTS, 2016).

2.3 COMPÓSITOS

De maneira genérica, pode ser denominado compósito todo material multifásico que exhibe proporções significativas das propriedades das diferentes fases que o constituem, de modo que se obtém uma melhor combinação de propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas (CALLISTER JR, 2008).

Muitos materiais compósitos são constituídos de apenas duas fases: a matriz, que é contínua, e a fase dispersa, que se encontra envolvida pela matriz, podendo ser constituída por partículas ou fibras (CALLISTER JR, 2008). As propriedades do compósito são então dependentes das propriedades inerentes de cada fase e também da proporção entre elas, da geometria e distribuição da fase dispersa, da natureza da região interfacial, entre outros fatores (CANEVAROLO JR, 2004). Muitas vezes há um efeito sinérgico na combinação de materiais em compósitos, de forma que estes apresentam propriedades especiais que não são vistas em nenhum de seus constituintes de forma isolada (LEVY NETO; PARDINI, 2006). Desta forma, pela possibilidade de combinação de diferentes materiais em proporções e geometrias diversas, os compósitos apresentam características de certa forma ajustáveis, o que lhes confere uma versatilidade maior que a dos materiais de forma isolada.

Cada fase do compósito pode ser de material polimérico, cerâmico ou metálico. Considerando o desempenho e as possibilidades de aplicação, o grupo mais importante de

compósitos é o de matriz polimérica, os quais se constituem, normalmente, de uma resina polimérica como fase matriz e fibras como fase dispersa ou reforço (VENTURA, 2009).

Segundo Callister Jr (2008), os compósitos podem ser classificados em três divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais; estes últimos são uma combinação de materiais compósitos e materiais homogêneos. Os compósitos podem também ser classificados de acordo com a natureza química de sua matriz, tendo-se então compósitos de matriz polimérica, cerâmica ou metálica; no entanto, há casos em que as duas fases se percolam nas três dimensões por todo o material, de forma que é difícil distinguir matriz e reforço, então estes casos são denominados compósitos de fase interpenetrada (KELLY; MORTENSEN, 2001).

2.3.1 Compósitos reforçados com fibras

Os compósitos reforçados com fibras se subdividem de acordo com as dimensões das fibras: curtas (fibras descontínuas) ou longas (alinhadas/ contínuas) (CALLISTER JR, 2008). Compósitos com fibras contínuas normalmente possuem fibras alinhadas numa determinada direção, enquanto que os compósitos com fibras curtas geralmente apresentam orientação aleatória (CAMPBELL, 2010). Além do tamanho das fibras, as características destes compósitos dependem de fatores como concentração, orientação, distribuição e razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro) das fibras (CANEVAROLO JR, 2004). Os materiais denominados como fibras podem ser policristalinos ou amorfos. Normalmente, os objetivos de projeto dessa classe de compósitos incluem alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso (CALLISTER JR, 2008).

Os compósitos com fibras alinhadas são intrinsecamente anisotrópicos, com propriedades mecânicas mais altas na direção do alinhamento. Os compósitos de fibras descontínuas orientadas aleatoriamente são isotrópicos, porém apresentam eficiência de reforço equivalente a apenas um quinto da que é atingida na direção longitudinal de um compósito com fibras alinhadas. A escolha do tamanho e orientação das fibras deve ser, então, em função do nível e da natureza da tensão aplicada, bem como de aspectos como custo de fabricação e complexidade da forma do produto final (CALLISTER JR, 2008). De forma geral, os compósitos com fibras curtas têm fabricação menos custosa que os com fibras longas (CAMPBELL, 2010).

A fase matriz deve unir as fibras e atuar como meio de transmissão e distribuição das tensões aplicadas externamente, de forma que a maior parcela da carga seja suportada pelas fibras; porém, para que isto aconteça, é necessário haver significativa força de ligação adesiva entre matriz e fibras. A matriz deve também evitar a propagação de trincas e proteger as fibras de fatores do meio externo como abrasão e reações químicas (CALLISTER JR, 2008).

2.3.1.1 Compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra vegetal

Resinas poliméricas há longo tempo já são usadas como matriz de compósitos, devido ao fato dos polímeros serem dúcteis, de baixa densidade, tenazes, de fácil processamento, entre outras características importantes para matrizes de compósitos (CALLISTER JR, 2008; VENTURA, 2009).

Com relação ao uso de fibras vegetais como reforço de compósitos, ainda nos primórdios da civilização humana surgiram os primeiros exemplos, como a mistura de argila com palha para produzir blocos usados para construção (BINICI *et al.*, 2007). No entanto, até algumas décadas atrás, havia pouco interesse tecnológico na utilização de fibras naturais em compósitos, pois as fibras em foco eram principalmente as de vidro e as de carbono (MONTEIRO *et al.*, 2009).

Recentemente, porém, fibras naturais, principalmente as lignocelulósicas extraídas de plantas, tem recebido mais atenção como reforço para compósitos de matriz polimérica. Isto porque elas apresentam muitas vantagens em relação às fibras sintéticas, pois são mais baratas, originam-se de fontes renováveis, são biodegradáveis e seu uso permite o reaproveitamento de resíduos agrícolas, que são gerados em altas quantidades em países tropicais. Além de trazerem vantagens do ponto de vista ecológico, também há vantagens tecnológicas: compósitos reforçados com fibras naturais tem fibras menos densas e mais flexíveis, causam menos dano aos equipamentos de moldagem, por suas fibras serem menos abrasivas que as fibras sintéticas, e permitem melhor acabamento. O maior atrativo para a indústria, no entanto, é o baixo custo: fibras naturais podem ser até cerca de dez vezes mais baratas que a mais econômica das fibras sintéticas (MONTEIRO *et al.*, 2009).

Uma desvantagem das fibras naturais é que suas dimensões são limitadas por fatores naturais daquele biomaterial, ou seja, não é possível especificar qualquer diâmetro ou comprimento que se deseje para uma fibra determinada. No entanto, muitas fibras

lignocelulósicas tem comprimento suficientemente grande para que possam ser consideradas contínuas para o uso como reforço em compósitos (MONTEIRO *et al.*, 2009). Além disso, há uma grande diversidade de fibras vegetais na natureza, o que pode trazer uma grande variedade nas propriedades de interesse (MARINELLI *et al.*, 2008).

Os compósitos poliméricos com fibras naturais lignocelulósicas já estão presentes em produtos atualmente no mercado, principalmente em peças para acabamento interno de veículos, como painéis interiores e estofado dos assentos, onde certas propriedades mecânicas, térmicas e acústicas são relevantes. Para a indústria automobilística, uma importante característica de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras vegetais é a capacidade de absorção de alta energia de impacto, como pode ocorrer em acidentes de carro (MARINELLI *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2009).

Nos trabalhos de pesquisas científicas, já foram feitos muitos estudos acerca das propriedades físicas e químicas das fibras vegetais, da sua utilização como reforço para compósitos e de métodos para melhorar a força de adesão na interface fibra/matriz, como tratamentos de superfície para fibras, modificações químicas e adição de agentes de acoplamento (MARINELLI *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2015). Alguns exemplos destes estudos são descritos a seguir.

Martins *et al.* (2004) realizaram um estudo de caracterização mecânica e térmica de compósitos de poli(cloreto de vinila) (PVC) reforçados com fibras de sisal submetidos a dois diferentes sistemas de plastificação. Foi visto que, usando-se o sistema plastificante sólido composto pelo copolímero etileno/vinil acetato/ monóxido de carbono, o compósito apresentou melhor desempenho em relação à resistência à tração, alongação na ruptura e módulo de Young. Observou-se também que este plastificante, em comparação a um plastificante líquido do tipo poliéster, fez com que as fibras de sisal apresentassem uma maior molhabilidade pela matriz de PVC, o que leva a uma melhor transmissão de tensões. A escolha do plastificante não afetou a estabilidade térmica do compósito.

Mothé e Araújo (2004) também fizeram um estudo de caracterização mecânica e térmica, porém com compósitos de poliuretano com fibra de curauá em diferentes proporções. Verificou-se que, quanto maior a proporção da fibra no compósito, maior o módulo de Young e menores a alongação na ruptura e a resistência à tração.

Cao, Shibata e Fukumoto (2006) investigaram as propriedades mecânicas de compósitos biodegradáveis reforçados com fibra de bagaço antes e depois de tratamentos alcalinos.

Observou-se que os compósitos com fibras tratadas apresentaram propriedades mecânicas melhores que os compósitos com fibras não tratadas. Ao se usar uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 1% no tratamento, obteve-se o melhor resultado: aumento de 13% na resistência à tração, 14% na resistência à flexão e 30% na resistência ao impacto. Este tratamento alcalino, também chamado de mercerização, também foi usado por Kim e Netravali (2010); estes verificaram que a realização deste tratamento em fibras de sisal previamente à sua incorporação em matriz polimérica levou a um aumento de 12,2% na tensão de ruptura e de 36,2% na rigidez do compósito, em comparação com os resultados encontrados para o material com fibra não tratada. Adicionalmente, por microscopia eletrônica de varredura, verificaram que o tratamento resultou em fibras com melhor adesão à matriz.

Spinacé *et al.* (2011) trabalharam com compósitos de polioleofinas com duas diferentes fibras vegetais: sisal e curauá. Os compósitos passaram pelas mesmas etapas de processamento e, no estudo comparativo das propriedades mecânicas do material final, observou-se que os compósitos de fibra de curauá apresentaram maior resistência à tração e à flexão que os reforçados com sisal. No quesito resistência ao impacto, o resultado foi o contrário.

Gomes, Visconte e Pacheco (2013) estudaram a possibilidade de substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos com matriz de polietileno de alta densidade. Foram preparados compósitos com diferentes proporções de cada fibra e foram avaliadas propriedades mecânicas relativas à tração, flexão e impacto. Verificou-se que o compósito com 20% de fibra de bananeira tinha maior resistência ao impacto e aproximadamente as mesmas resistências à tração e à flexão que o compósito com 10% de fibra de vidro, havendo assim a possibilidade de substituição observando-se as proporções das fibras.

Por serem biodegradáveis, as fibras vegetais podem formar compósitos biodegradáveis, desde que a matriz seja um polímero biodegradável. Leite *et al.* (2010) realizaram, em solo simulado, a avaliação da biodegradação de compósitos de poli(ϵ -caprolactona) reforçados com fibra de coco antes e após modificação química das fibras por acetilação. Verificou-se que a modificação química da fibra de coco aumenta ligeiramente o tempo de biodegradação do compósito PCL/ fibra de coco, mas ainda assim o compósito é biodegradável.

De forma geral, alguns estudos revelaram a possibilidade de obter materiais compósitos reforçados com fibras vegetais que apresentam melhorias em propriedades mecânicas, térmicas e físicas (ARAÚJO *et al.*, 2010; BORSOI *et al.*, 2011; PEREIRA *et al.*, 2015).

2.4 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais podem ser denominadas fibras celulósicas ou lignocelulósicas pelo fato de que seus principais componentes químicos são celulose, hemicelulose e lignina. Dentre estes, o componente majoritário e responsável pela resistência das fibras é a celulose, um polissacarídeo formado por unidades de β - D- glucose que se ligam através dos carbonos 1 e 4, formando uma estrutura linear com regiões amorfas e cristalinas (PEREIRA *et al.*, 2015). As moléculas de celulose se alinham gerando as microfibrilas, que se ordenam originando as fibrilas, as quais se mantém unidas através de uma matriz de lignina e hemicelulose compondo a fibra vegetal (FENGEL; WEGENER, 1989).

A lignina é composta por um sistema aromático altamente reticulado e com estrutura amorfa. Este componente confere firmeza e rigidez às fibras. Já a hemicelulose é uma mistura amorfa de polissacarídeos de unidades como β - D- xilose, β - D- manose, β - D- glicose, α - L- arabinose e ácido β - D- glicurônico (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; PEREIRA *et al.*, 2015).

As fibras vegetais podem ser classificadas de acordo com a parte do vegetal onde se formam, por exemplo: fibras de caule (como juta e linho), fibras de folhas (como piaçava, curauá e sisal), fibras de fruto ou semente (como a de coco e a bucha vegetal), entre outras (PEREIRA *et al.*, 2015).

Muitas vantagens da utilização das fibras vegetais em compósitos já foram citadas, como o baixo custo, possibilidade de obtenção de boas propriedades mecânicas, menor abrasividade em relação às fibras sintéticas, além do apelo ecológico. Algumas desvantagens são a não padronização de propriedades (que dependem de fatores naturais e não podem ser ajustadas para qualquer valor desejado) e a baixa compatibilidade com matrizes poliméricas, devido ao caráter hidrofílico das fibras (MONTEIRO *et al.*, 2009). Por conta da hidrofiliabilidade e higroscopicidade, é necessário também que as fibras vegetais sejam secadas antes de sua incorporação em matriz polimérica, pois o uso de fibras com umidade leva à formação de vapores durante o processamento do material, alterando sua porosidade, microestrutura e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas (MARINELLI *et al.*, 2008), além de que polímeros sensíveis à umidade, nas condições de processamento, podem se degradar.

2.4.1 Fibra de coco e sua utilização em compósitos de matriz polimérica

As fibras de coco são retiradas da casca do coco, fruto da planta *Cocos nucifera*, um tipo de palma de grande ocorrência em regiões tropicais (MONTEIRO *et al.*, 2006). Estas fibras caracterizam-se pela sua dureza e durabilidade conferidas pelo alto teor de lignina, relativamente a outras fibras naturais (CORRADINI *et al.*, 2009). As fibras obtidas do coco já estão presentes em produtos do comércio mundial, como em compósitos com elastômeros para estofamento de automóveis de padrão internacional (MONTEIRO *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2010).

O uso da fibra proveniente do coco tem relativa vantagem por conta da abundância e do baixo custo, já que o Brasil é um grande produtor e consumidor de coco e sua casca é um subproduto, que não tem valor alimentício como o líquido interno e a polpa do fruto (MONTEIRO *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2010). Algumas indústrias de beneficiamento de fibras aproveitam as cascas de coco maduro, que podem ser usadas para produzir tapetes, esteiras, entre outros produtos. Muitas vezes estas cascas são queimadas em caldeiras, quando não são destinadas a um fim mais nobre; no entanto, ainda é comum que cascas de coco retornem ao meio ambiente como resíduo, principalmente do coco verde (CORRADINI *et al.*, 2009). A utilização das fibras de coco para fins tecnológicos, como em materiais compósitos, é, portanto, de grande valia. Algumas características atrativas desta fibra para aplicações tecnológicas são seus elevados índices de rigidez e dureza, durabilidade, resistência mecânica e resiliência (VELOSO *et al.*, 2013).

Corradini *et al.* (2009) estudaram propriedades químicas, mecânicas e térmicas da fibra de coco verde de diferentes cultivares, como forma de colaborar para analisar seu potencial de aplicação na produção de novos materiais, como compósitos de matriz polimérica. As propriedades mecânicas e térmicas foram semelhantes às das fibras de coco maduro, demonstrando então que as fibras do coco verde têm potencial equivalente às de coco maduro para aplicação em compósitos.

Vários são os exemplos de trabalhos científicos a respeito do uso de fibra de coco como reforço para compósitos de matriz polimérica. Monteiro *et al.* (2006) investigaram a influência da interface fibra/matriz sobre a resistência de compósitos de matriz de poliéster ortoftálico insaturado reforçados com fibras de coco. Foi observado que a superfície das fibras de coco apresenta saliências e reentrâncias que afetam a resistência ao cisalhamento da interface do

compósito, pois ajudam na adesão da resina durante o processo de cura, conferindo melhor resistência mecânica. Por outro lado, as saliências são também pontos onde as tensões se concentram, facilitando o surgimento de trincas longitudinais nas fibras.

Ishizaki *et al.* (2006) prepararam compósitos de poli(propileno) (PP) reforçados com fibra de coco variando-se o percentual de fibras (10, 20 e 30% v/v), a temperatura de processamento e a velocidade de cisalhamento. Os resultados dos ensaios mecânicos de flexão mostraram que os compósitos não apresentaram desempenho melhor que o polímero puro. Vale ressaltar que não foram feitos tratamentos de superfície para as fibras nem se utilizou agente de acoplamento.

Monteiro *et al.* (2008) estudaram parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos de fibra de coco com matriz feita a partir de resina poliéster ortoftálica insaturada e verificaram que a incorporação da fibra diminui a rigidez viscoelástica do compósito, o que está associado a uma baixa tensão interfacial entre fibra e matriz.

Santos *et al.* (2010) avaliaram o efeito da temperatura e da adição de agentes de acoplamento na preparação de compósitos de poli(propileno) com fibra de coco. Os compósitos foram preparados em extrusora, testando-se dois perfis de temperatura e dois agentes de acoplamento: PP modificado com vinilalcoxisilano e com anidrido maleico. Com relação ao módulo de elasticidade, foi visto que os compósitos reforçados com as fibras, independente da adição de compatibilizante e do perfil de temperatura, tiveram valores maiores que o módulo do polímero puro, ou seja, a adição das fibras aumentou a rigidez. Já com relação à tensão máxima, apenas o compósito compatibilizado com PP modificado com anidrido maleico conseguiu superar o polímero puro; no entanto, os dois tipos de compatibilizantes melhoraram o desempenho com relação ao compósito sem compatibilizante, que mostrou uma redução na resistência mecânica. Esta baixa resistência à tração se deve ao fato de que há fraca interação na interface matriz/ fibra, de modo que a transferência das tensões às fibras é ineficiente. Sendo assim, verificou-se que a adição de fibras aumenta a rigidez do material e que, dependendo do agente compatibilizante adicionado e do perfil de temperatura na extrusão, pode-se conseguir também melhor resultado de resistência à tração em relação ao polímero puro.

Adicionalmente, Santos *et al.* (2010) observaram por microscopia da superfície de fratura dos compósitos que, na ausência de compatibilizante, a superfície é pouco homogênea e bastante deformada, havendo também espaços vazios em torno das fibras, que indicam baixa molhabilidade pela matriz; porém com a adição de compatibilizante, a superfície se torna mais homogênea e não há presença de espaços vazios na interface. Os melhores resultados tanto na

resistência à tração quanto na morfologia observada no microscópio foram obtidos com o uso de PP modificado com anidrido maleico e processamento em temperaturas mais altas.

Oliveira *et al.* (2010) trabalharam com compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD)/ fibra de coco e avaliaram o efeito compatibilizante do polietileno modificado com anidrido maleico em ensaios de tração. Considerando a sequência PEBD puro- compósito sem compatibilizante- compósito com compatibilizante, observaram-se valores decrescentes de alongamento na ruptura e crescentes de limite de resistência à tração e módulo de elasticidade. Desta forma, a adição das fibras foi vantajosa em relação ao polímero puro, tornando o material mais rígido e resistente, e a adição do compatibilizante potencializou este papel do reforço.

Leite *et al.* (2010) prepararam compósitos de poli(ϵ - caprolactona) reforçados com fibras de coco verde, acetiladas e não acetiladas, na proporção de 1% em massa. Foi verificado que a acetilação mantém o caráter biodegradável do compósito; no entanto, há uma diminuição na perda de massa: para o polímero puro, verificou-se uma perda de 8,5% em massa com 17 semanas, já para o compósito com fibras de coco este valor cai para 7,1% e para o compósito com fibras acetiladas obteve-se 6,8% de perda de massa para o mesmo período. Por microscopia, viu-se que as fibras modificadas apresentaram superfícies mais rugosas e com maior área superficial, o que os autores atribuíram à acetilação; no entanto, sabe-se que o tratamento alcalino, que foi feito numa etapa anterior à acetilação neste trabalho, também causa este efeito, como será melhor detalhado na seção 2.4.2. Os resultados da análise térmica demonstraram que a incorporação das fibras diminui a cristalinidade da fase polimérica e provoca o aparecimento de dois picos de fusão, o que pode indicar uma modificação na fase cristalina do PCL.

Corradini *et al.* (2013) produziram compósitos de glúten de milho e poli(hidroxibutirato-co-valerato) reforçados com fibras de coco verde. Com relação ao papel das fibras, foi observado que, em algumas composições, houve um aumento no módulo de elasticidade e na resistência à tração. Porém, o efeito do reforço não foi homogêneo, principalmente pelo fato de que a matriz possuía duas fases com diferentes características de hidrofobicidade. Foi sugerido que tal fato poderia ser amenizado com a utilização de um compatibilizante.

2.4.2 Tratamentos e modificações químicas para fibras vegetais

As fibras vegetais têm caráter hidrofílico devido à presença de grupamentos hidrofílicos em sua estrutura, já os polímeros usados como matriz em compósitos têm caráter hidrofóbico. Esta diferença de natureza química dos dois materiais gera uma incompatibilidade, ou seja, a força de adesão na interface é fraca, o que resulta em um produto final com propriedades mecânicas que podem ser piores que as do polímero puro, dado que é através da interface que a matriz transmite as tensões ao reforço. Desta forma, para obter boas propriedades mecânicas, é necessário melhorar a interação entre as fases, o que pode ser feito através de tratamentos físicos ou químicos (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Um exemplo de tratamento físico é por utilização de descarga elétrica (corona ou plasma a baixa temperatura), a qual modifica a energia superficial das fibras (PEREIRA *et al.*, 2015). Com relação às modificações químicas, muitos métodos vêm sendo pesquisados e utilizados; seus efeitos variam em função da composição da fibra, principalmente com relação à proporção de celulose (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Normalmente, nas modificações químicas, se utiliza alguma substância que irá reagir com a fibra de forma a introduzir algum grupo reativo em sua estrutura, de modo a melhorar a interação da fibra com a matriz, podendo também haver remoção parcial de lignina e hemicelulose (LOPES *et al.*, 2010). Alguns métodos que envolvem modificação química são a mercerização (tratamento alcalino), a acetilação e o uso de polímero modificado (agente de acoplamento) (PEREIRA *et al.*, 2015).

Na mercerização, que é provavelmente o método de tratamento mais usado em fibras naturais, uma solução alcalina promove parcial remoção da hemicelulose e da lignina da fibra vegetal. A remoção destes componentes gera aumento da rugosidade na superfície da fibra, o que melhora a aderência entre as fases do compósito por ancoragem mecânica. Como variáveis deste tratamento, tem-se a concentração da solução, o tempo de contato com a fibra e a temperatura no sistema (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

A acetilação é um método que torna a superfície da fibra mais hidrofóbica: através de uma reação química com anidrido acético, hidroxilas da fibra (que conferem caráter hidrofílico) são substituídas por grupos acetila, não ficando mais disponíveis para ligações de hidrogênio (LOPES *et al.*, 2010). Desta forma, a fibra se torna menos hidrofílica e mais compatível com a matriz. Como a celulose apresenta regiões cristalinas com alto empacotamento das cadeias, se torna difícil sua acetilação, pois as hidroxilas estão mais protegidas do ataque de reagentes; por

isso, a acetilação é mais eficaz em fibras ricas em lignina (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Um exemplo de fibra rica em lignina é a fibra de coco (CORRADINI *et al.*, 2009). Um esquema da reação de acetilação da celulose pode ser visto na Figura 2.

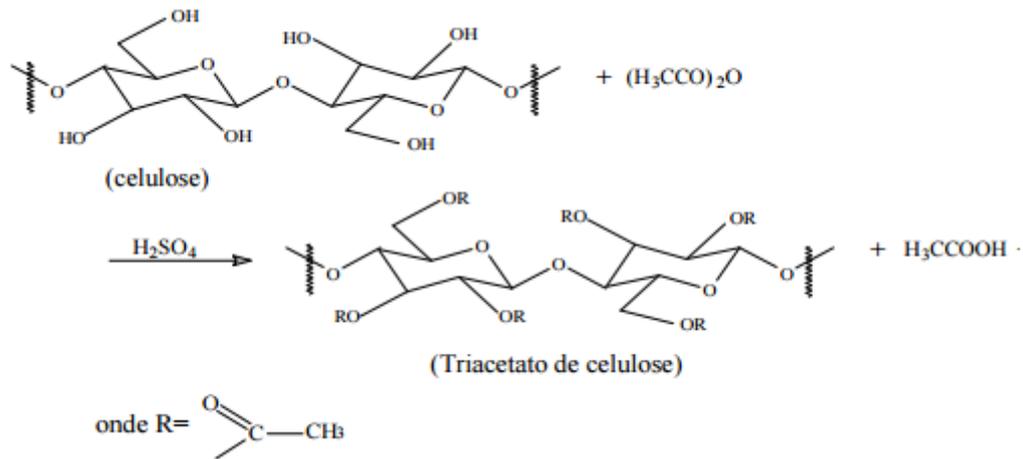


Figura 2: Esquema da reação de acetilação da celulose.

Na reação de acetilação, pode-se obter materiais com diferentes graus de substituição. O grau de substituição, que varia de 0 a 3, é o número médio de grupos acetila que substituem grupos hidroxila por unidade glicosídica. Este parâmetro é importante pois afeta a cristalinidade da fibra, sua biodegradabilidade, solubilidade em diferentes solventes, entre outras propriedades (CERQUEIRA *et al.*, 2010).

Moléculas de polímero modificadas quimicamente (polímeros funcionalizados) podem atuar como agentes de acoplamento no compósito. A modificação do polímero pode ser feita previamente no mesmo (antes da incorporação da fibra) ou após a mistura com a fibra. Esta modificação, geralmente uma graftização (com anidrido maleico, por exemplo), faz com que o polímero reagido se torne mais polar, gerando então maior molhabilidade da fibra pelo polímero e, conseqüentemente, melhor aderência entre fases (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013).

2.5 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EM MISTURADOR INTERNO E ANÁLISE REOLÓGICA

Polímeros termoplásticos geralmente possuem, em sua forma fundida, viscosidades muito altas. No caso da preparação de compósitos em que uma carga precisa ser dispersada numa matriz de polímero termoplástico fundido, é necessário usar equipamento especializado que proporcione alta taxa de cisalhamento e alta potência por unidade de volume do material, de forma a garantir um contato íntimo entre as fases e promover dispersão uniforme da carga. Há equipamentos que promovem esta mistura em processo contínuo, como extrusoras, e também misturadores descontínuos, como o misturador interno de Banbury, onde o material é revolvido por rotores numa câmara fechada com paredes aquecidas (BRAZEL; ROSEN, 2012).

Os misturadores internos de laboratório, muitas vezes comercializados como reômetros de torque, são robustos, versáteis e tem se mostrado muito úteis na preparação de pequenas quantidades (menores que 500 g por batelada) de blendas e compósitos de matriz polimérica termoplástica. A preparação destas pequenas amostras é útil para o estudo de propriedades reológicas de novas misturas e sua posterior caracterização (CANEDO; ALVES, 2015). Estes misturadores, assim como os industriais, possuem uma câmara com formato de dois cilindros interconectados em cujos eixos estão posicionados os rotores, como ilustrado na Figura 3.

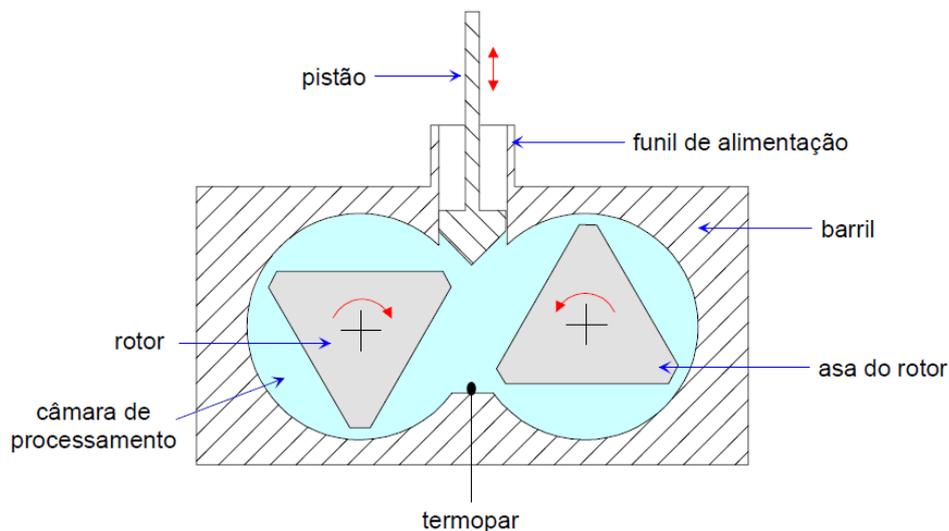


Figura 3: Seção transversal de misturador interno de laboratório.
Fonte: CANEDO; ALVES, 2015.

Diferentes rotores proporcionam diferentes graus de intensidade de mistura. Os rotores adequados para dispersão de sólidos particulados em matriz termoplástica são os do tipo *roller*,

que são de alta intensidade. Os rotores giram em direções opostas e velocidades diferentes, no entanto a razão entre as velocidades é fixa para cada equipamento. A velocidade de rotação nominal 'N', que é uma das condições de processamento ajustadas pelo operador, corresponde à velocidade do rotor mais rápido (CANEDO; ALVES, 2015).

Em cada batelada, o misturador fornece, ao longo do tempo, os dados de torque fornecido à mistura 'Z', correspondente à soma dos torques dos dois rotores, e a temperatura da amostra (medida por um termopar na posição indicada na Figura 3). Esta temperatura varia ao longo do tempo e é diferente da temperatura de parede da câmara, que é outra condição de processamento determinada pelo operador, que normalmente é mantida fixa ao longo do ensaio, assim como a velocidade de rotação nominal.

O grau de preenchimento da câmara, correspondente à fração ocupada pelo material, merece atenção pois afeta os padrões de escoamento da mistura; para um processamento adequado, indica-se que o fator de preenchimento da câmara 'f' fique sempre na faixa de $0,75 \pm 0,15$. Além disso, para que se possa comparar os resultados torque/temperatura de duas misturas diferentes, é necessário que ambas tenham sido processadas sob o mesmo fator de preenchimento (CANEDO; ALVES, 2015). Como a temperatura do material varia ao longo do processo de mistura, assim também pode variar a sua densidade (e conseqüentemente seu volume), de forma que o fator de preenchimento pode variar um pouco ao longo do ensaio; porém é importante que, em todo o ciclo de processamento, o fator esteja dentro da faixa indicada. Desta forma, a massa da batelada também é uma condição de processamento, pois ela está associada ao fator de preenchimento, o qual influencia os padrões de escoamento da mistura. O tempo de mistura também é uma condição de processamento.

O processo de mistura num misturador interno passa por diferentes estágios, nos quais se alteram o estado físico do polímero e as formas de dissipação de energia mecânica, aspectos que se traduzem na evolução do torque. A Figura 4 mostra um perfil típico do torque no processamento de um polímero em misturador interno.

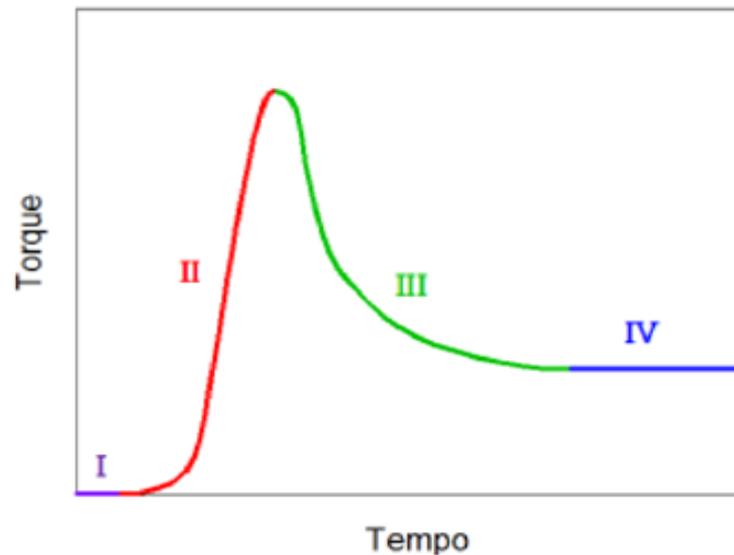


Figura 4: Perfil do torque no processamento de polímero em misturador interno, com divisão em quatro estágios.
Fonte: CANEDO; ALVES, 2015.

Num primeiro estágio, predomina a deformação elástica das partículas do polímero ainda sólidas, o que resulta em torques baixos, muitas vezes nem indicados pelos misturadores. No segundo estágio, ocorre atrito das partículas entre si e com as paredes da câmara e também deformação plástica das partículas poliméricas, de forma que, para manter a mesma velocidade de rotação, é necessário o fornecimento de maior energia mecânica, se traduzindo num aumento do torque. Num certo ponto, o polímero começa a amolecer (no caso de polímero amorfo) ou fundir (no caso de polímero semicristalino), daí o mecanismo de dissipação de energia mecânica que passa a se sobressair é a dissipação viscosa, que libera menos energia que os mecanismos anteriores, gerando uma queda no torque (terceiro estágio). Por fim, toda a massa de polímero fica amolecida, havendo apenas o escoamento do fluido, fase em que o torque se estabiliza (quarto estágio) (CANEDO; ALVES, 2015). A análise da reologia do material se baseia nos valores de torque e temperatura no quarto estágio, quando todo o polímero já está fundido.

Com relação à reologia, polímeros fundidos ou em solução são invariavelmente pseudoplásticos, ou seja, sua viscosidade (resistência ao escoamento) diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (BRAZEL; ROSEN, 2012). O comportamento pseudoplástico de polímeros resulta da tendência que a força aplicada tem de perturbar as longas cadeias de sua conformação de equilíbrio causando alongação na direção do cisalhamento (BILLMEYER,

1984). Os polímeros, portanto, não se comportam de acordo com a lei de Newton da viscosidade, mas de acordo com a lei de potência expressa na Equação 1.

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

Onde τ_c é a tensão de cisalhamento, m é o índice de consistência do fluido, γ é a taxa de cisalhamento e n é o índice de pseudoplasticidade. Um valor de n igual a 1 corresponderia a um fluido newtoniano; os pseudoplásticos apresentam $n < 1$. Outro importante parâmetro reológico é o coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade ' β ', que mede a dependência da viscosidade com a temperatura.

De acordo com Canedo e Alves (2015), os parâmetros de torque e temperatura no misturador se relacionam com os parâmetros reológicos do material, com parâmetros geométricos do misturador e com condições de processamento de acordo com a Equação 2.

$$Z = B_n(k) f V_F N^n \frac{\eta_0}{\lambda_0^{1-n}} \exp[-n\beta(T - T_0)] \quad (2)$$

Onde Z é o torque medido, $B_n(k)$ é um termo relacionado à geometria do equipamento, f é o fator de preenchimento da câmara, V_F é o volume livre da câmara (volume total acessível ao material), N é a rotação nominal dos rotores, n é o índice de pseudoplasticidade do material, η_0 é a viscosidade limite do material a baixas taxas de cisalhamento avaliada a uma temperatura T_0 , λ_0 é o tempo característico do material avaliada a uma temperatura T_0 , β é o coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade do material, T é a temperatura medida pelo misturador e T_0 uma temperatura de referência. Esta equação pode ser usada para a determinação dos parâmetros reológicos, como será detalhado na seção de resultados.

A possível degradação do polímero durante o processamento também pode ser detectada pelo perfil do torque no estágio final, pois quando ocorre degradação, algumas cadeias poliméricas vão se rompendo e isso se reflete numa diminuição gradual da viscosidade do material, o que gera inclinação negativa no perfil do torque. No entanto, outro efeito pode gerar diminuição no torque: o aumento da temperatura, pois este fator também leva a uma diminuição na viscosidade do material. Desta forma, para avaliar se há degradação no material, é necessário

combinar os dados de torque e temperatura de forma a descontar o efeito da temperatura no perfil do torque, para só então avaliar se há degradação. Isto pode ser feito usando-se a Equação 3 (CANEDO; ALVES, 2015).

$$Z^* = Z \cdot \exp[-n\beta(T^* - T)] \quad (3)$$

Onde Z^* é o torque reduzido a uma temperatura T^* arbitrária, Z é o torque medido no misturador, T é a temperatura do material, n é o índice de pseudoplasticidade do material e β é o coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade do material. Desta forma, conhecendo-se os parâmetros reológicos do material e o perfil real de Z e T , pode-se encontrar o perfil de Z^* , que corresponde ao torque corrigido a uma temperatura T^* fixa e arbitrária. Se o perfil de Z^* apresentar inclinação negativa, tem-se então indício de degradação.

2.6 CRISTALIZAÇÃO EM COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Muitos polímeros são parcialmente cristalinos, ou seja, apresentam regiões onde as cadeias se encontram ordenadas tridimensionalmente (regiões cristalinas, com maior grau de empacotamento das cadeias) e regiões onde não há ordenação (regiões amorfas). Há longo tempo já é conhecido que há uma estreita relação entre a capacidade de um polímero se cristalizar e a regularidade de sua estrutura molecular (BILLMEYER, 1984). Alguns fatores que dificultam a formação de regiões cristalinas nos polímeros são: unidades repetidas quimicamente complexas, ligações cruzadas, ramificações, etc. (CALLISTER, 2008). Em certa medida, as propriedades físicas dos polímeros são influenciadas por sua cristalinidade. Normalmente, polímeros com maior grau de cristalinidade são mais fortes e mais resistentes à dissolução e ao amolecimento pelo calor (CALLISTER JR, 2008).

O comportamento de cristalização de um polímero, esteja ele puro, aditivado, na forma de blenda ou como matriz de compósito, pode ser estudado através da análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Nesta, uma pequena amostra do material em questão é submetida a um perfil de temperaturas nominais predefinido, havendo uma taxa de aquecimento/resfriamento constante para cada estágio do ensaio; o equipamento então fornece, ao longo do tempo 't', os dados de temperatura da amostra 'T' e da diferença da taxa de energia

térmica trocada entre a amostra e a vizinhança e a taxa análoga para uma amostra de referência. Esta diferença entre as taxas de troca de energia é simplesmente referida como fluxo de energia, cujo símbolo é ' $J(t)$ '. Quando ocorre cristalização no material, ocorre liberação de energia pelo mesmo, correspondente ao calor latente de cristalização, o qual se evidencia pelo surgimento de um pico exotérmico no sinal do DSC (CANEDO, 2015), como o ilustrado na Figura 5.

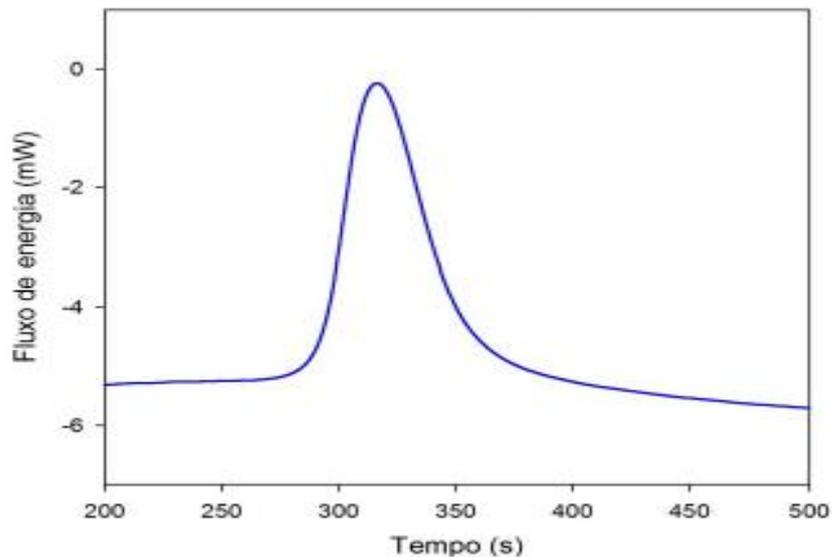


Figura 5: Exemplo genérico de pico de cristalização no sinal do DSC.
Fonte: Adaptado de Canedo (2015).

O sinal do DSC, sob condições em que não ocorram reações ou transições na amostra (eventos térmicos), corresponde à linha de base. Quando já corrigida do sinal do equipamento sem amostra (linha de zero), a linha de base se apresenta quase como uma linha reta horizontal, pois esta linha está associada à taxa de calor sensível trocado com a amostra a uma taxa constante de variação da temperatura nominal, e o calor específico da amostra muda vagarosamente com a temperatura, por isso há apenas uma suave curvatura do fluxo de energia (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

Após um pico relativo a uma mudança de fase, o sinal do DSC pode não retornar à linha de base original, pois as propriedades térmicas do material podem ser consideravelmente diferentes após uma mudança de fase (BROWN, 2001).

A partir dos dados de fluxo de energia, temperatura e tempo do DSC, juntamente com dados de calor latente de fusão por unidade de massa do polímero 100% cristalino, temperatura de fusão de equilíbrio e a diferença de calor específico entre as fases amorfa e cristalina nesta

temperatura, podem ser calculados vários outros parâmetros relativos à cristalização do material, como temperatura de cristalização, cristalinidade relativa, cristalinidade absoluta, taxa de cristalização, entre outras.

Cabe aqui definir alguns destes parâmetros relacionados à cristalização, que serão importantes para a descrição do comportamento térmico dos compósitos. A temperatura de cristalização a partir do fundido ‘ T_c ’ é formalmente determinada como a temperatura na qual ocorre o ponto de máximo do pico de cristalização no sinal do DSC. A taxa de aquecimento/resfriamento ‘ ϕ ’ é o módulo da taxa de variação da temperatura nominal em relação ao tempo; o valor desta taxa é programado para cada estágio do ensaio de DSC. A cristalinidade absoluta ‘ X ’ corresponde à fração em massa do polímero que se encontra na forma cristalina. A cristalinidade relativa ‘ x ’, por sua vez, é um parâmetro relativo a um evento específico, não ao material em si, e reflete o percentual da transformação total ocorrido até um determinado instante. Por fim, a taxa de cristalização ‘ c ’ é a taxa de variação da cristalinidade relativa com o tempo (CANEDO, 2015).

Partindo dos dados brutos fornecidos pelo DSC de tempo e fluxo de energia $J(t)$, pode-se determinar a energia total liberada no evento de cristalização através da Equação 4.

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (4)$$

Na Equação 4, E_0 é a energia total liberada, $J(t)$ é o fluxo de energia, $J_0(t)$ corresponde à linha de base virtual (que seria associada ao fluxo de energia relativo apenas à troca de calor sensível, ou seja, se não houvesse um pico de mudança de fase) e t_1 e t_2 são os tempos inicial e final do evento de cristalização, correspondentes ao início e ao fim do pico. Graficamente, E_0 pode ser identificada como a área sob o pico, compreendida entre as curvas de $J(t)$ e $J_0(t)$, como ilustrado na Figura 6.

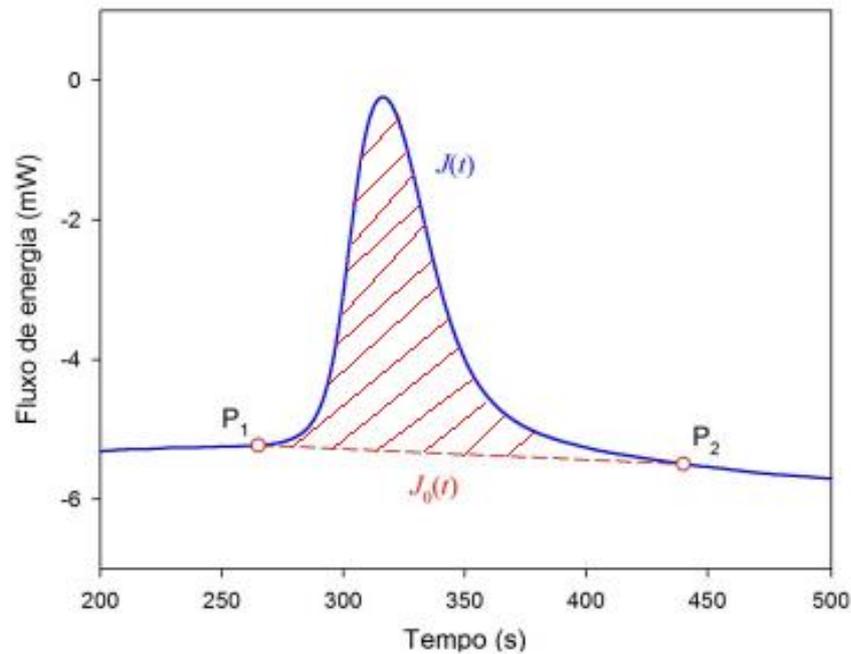


Figura 6: Área do pico de cristalização (região listrada). Os pontos P1 e P2 são associados aos tempos t_1 e t_2 , respectivamente os tempos de início e fim do evento de cristalização.
Fonte: Adaptado de Canedo (2015).

Quando a linha de base não apresenta muita diferença entre suas partes de antes e depois do pico, a linha de base virtual $J_0(t)$ (linha vermelha tracejada na Figura 6) pode ser tomada como uma reta que liga os pontos inicial e final do evento ‘P1’ e ‘P2’.

O calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável ‘ ΔH_c ’ é dado pela Equação 5:

$$\Delta H_c = \frac{E_0}{m_s(1-w)} \quad (5)$$

em que m_s é a massa total da amostra e w é a fração mássica de carga no compósito. Para processos de fusão, pode-se aplicar tratamento matemático análogo.

A variação da cristalinidade absoluta ‘ ΔX ’ num evento de cristalização não pode ser diretamente encontrada a partir dos dados do DSC; é necessário que se conheça o calor latente de fusão por unidade de massa do material com 100% de cristalinidade para que, comparando-

se este e o calor latente de cristalização por unidade de massa do material em questão, se determine ΔX , conforme a Equação 6:

$$\Delta X = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (6)$$

Em que ΔH_c é o calor latente de cristalização por unidade de massa do polímero cristalizável e ΔH_m^0 é o calor latente de fusão por unidade de massa do mesmo material se ele estivesse 100% cristalino. Como geralmente ΔH_m^0 é reportado na literatura à temperatura de fusão de equilíbrio ' T_m^0 ' e ΔH_c é obtido experimentalmente a $T_c < T_m^0$, deve-se corrigir o valor de ΔH_m^0 para a T_c de acordo com a Equação 7 e só então usar a Equação 6.

$$\Delta H_m^0(T_c) = \Delta H_m^0(T_m^0) - \Delta C(T_m^0 - T_c) \quad (7)$$

Na Equação 7, ΔC é a diferença entre os calores específicos da fase amorfa e da fase cristalina ' $C_{am} - C_{cris}$ '.

A cristalinidade relativa $x(t)$ corresponde à fração da transformação ocorrida entre o início da cristalização ' t_1 ' e um instante de tempo t . Como a quantidade de massa cristalizada está relacionada à energia liberada, pode-se determinar $x(t)$ através da Equação 8.

$$x(t) = \frac{\int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt'}{E_0} \quad (8)$$

Desta forma, $x=0$ no início do evento e $x=1$ no fim do evento.

Aplicando-se à Equação 8 a definição de que a taxa de cristalização ' c ' é a derivada temporal da cristalinidade relativa, pode-se obter então a Equação 9:

$$c = \frac{dx}{dt} = \frac{J(t) - J_0(t)}{E_0} \quad (9)$$

Desta forma, a taxa de cristalização pode ser tomada como um valor instantâneo (Eq. 9) ou ainda como um valor médio em um intervalo de tempo, calculando-se a razão $\Delta x / \Delta t$.

Alguns trabalhos científicos já investigaram o efeito da incorporação de um reforço sobre o comportamento térmico de uma matriz polimérica. Por exemplo, Lautert *et al.* (2005) prepararam e caracterizaram compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com fibras de algodão e acrílica. Os resultados da análise térmica demonstraram que o aumento do teor de fibra acima de 20% em massa reduziu a temperatura de cristalização do PEAD, ou seja, dificultou este processo. Adicionalmente, comparando amostras com e sem agente de acoplamento, verificou-se que a adição deste levou a um aumento na temperatura de cristalização (em relação ao compósito sem o agente).

Leite *et al.* (2010), num estudo envolvendo a biodegradação de compósitos de PCL com fibra de coco verde, verificaram que a incorporação das fibras de coco na matriz de PCL provoca uma diminuição na cristalinidade do polímero e também o surgimento de dois picos de fusão no DSC, o que pode estar relacionado a uma modificação na fase cristalina do PCL. Wu (2010) também realizou caracterizações de compósitos de PCL com fibra de coco, que indicaram que um aumento do conteúdo de fibra leva a uma diminuição da temperatura de fusão, aumento da temperatura de transição vítrea e diminuição da entalpia de fusão; este último fator é um indicativo da diminuição da cristalinidade do polímero, normalmente associada à maior dificuldade de ordenação das cadeias poliméricas quando na presença de uma carga dispersa.

Hejna, Formela e Saeb (2015) prepararam compósitos de PCL reforçados com farelo de trigo e com resíduo de malte usado na produção de cerveja. Os biocompósitos apresentaram temperatura de cristalização inferior ao polímero puro, o que foi relacionado a uma diminuição da mobilidade das moléculas poliméricas causada pela presença do reforço, que teria dificultado a ordenação tridimensional das cadeias.

Há também casos em que a presença do reforço levou a um aumento na cristalinidade do polímero. Por exemplo, Luz *et al.* (2008) desenvolveram compósitos com matriz de poli(propileno) (PP) reforçados com fibras de celulose e celulignina (fibra sem hemiceluloses) obtidas do bagaço da cana de açúcar e verificaram, através de análises de DSC, que os

compósitos feitos com as fibras não tratadas eram mais cristalinos que o PP puro, o que foi associado com o suposto efeito nucleante do reforço.

2.6.1 Modelagem macrocinética: modelo Pseudo- Avrami

Numa abordagem macroscópica, os processos de cristalização podem ser classificados em isotérmicos e não isotérmicos. Os testes em condições dinâmicas (não isotérmicos) são geralmente utilizados para a definição dos parâmetros mais adequados para o processamento de polímeros e compósitos, pois a maioria das técnicas de processamento ocorrem em condições não isotérmicas (HUANG *et al.*, 2010; YANG; QIU, 2010).

Modelos empíricos foram desenvolvidos para permitir a previsão do comportamento de um material polimérico ao longo do tempo num evento de cristalização. Estes modelos são ditos macrocinéticos, por tratarem da cinética de cristalização do material como um todo, onde as grandezas envolvidas se referem a valores médios na amostra. Dentre estes modelos, tem-se o modelo de Avrami, para cristalização isotérmica, e modelos como o Pseudo-Avrami, o de Ozawa e o de Mo para cristalização não isotérmica (CANEDO, 2015).

O modelo Pseudo- Avrami, ou Avrami modificado, foi proposto por Jeziorny (1978) e é dado pela Equação 10.

$$x = 1 - \exp(-K' \tau^{n'}) \quad (10)$$

A equação 10 correlaciona a cristalinidade relativa 'x' e o tempo transcorrido desde o início do evento de cristalização não isotérmica 'τ', a uma taxa de aquecimento/resfriamento 'φ' constante. Os parâmetros do modelo, K' = K'(φ) e n', podem ser calculados a partir da obtenção dos coeficientes da reta representada pela Equação 11, obtida por linearização da Equação 10; o coeficiente angular fornece n' e o linear fornece ln (K').

$$\ln\left(\ln \frac{1}{1-x}\right) = \ln(K') + n' \ln \tau \quad (11)$$

O modelo Pseudo-Avrami tem se mostrado adequado para descrever a cinética de cristalização de alguns compósitos de diferentes matrizes poliméricas; por exemplo, Chivrac, Pollet e Avérous (2007) estudaram o compósito de poli(butileno-adipato-tereftalato) (PBAT) com montmorilonita. Dentre os modelos macrocinéticos testados, o modelo Pseudo-Avrami descreveu satisfatoriamente o processo de cristalização não isotérmica do PBAT e dos seus micro e nanocompósitos, enquanto que o modelo de Ozawa não se mostrou adequado para descrever o processo de cristalização dos compósitos de PBAT. Neste estudo também foi observado que a presença da argila contribuiu para elevar a temperatura de cristalização em relação ao polímero puro, ou seja, o início da cristalização foi adiantado em relação ao polímero puro.

Huang *et al.* (2010) fizeram um estudo cinético da cristalização não isotérmica de compósitos de PCL com fibras de bambu modificadas por silanização. De acordo com os autores, tanto o modelo Pseudo-Avrami quanto o de Mo foram capazes de descrever a cristalização não isotérmica dos compósitos, já o modelo de Ozawa não forneceu uma descrição adequada. Foi observado também que a taxa de cristalização era maior nos compósitos que no polímero puro para uma mesma taxa de resfriamento e, por isso, a fibra de bambu modificada foi tomada como agente nucleante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A fibra de coco maduro seco adquirida é um produto da Vida Verde Indústria e Comércio de Insumos Orgânicos Ltda, que é comercializado como substrato para plantas. Algumas das características garantidas pelo fabricante são fornecidas na Tabela 1. Este produto não possui composição granulométrica especificada pelo fabricante mas, para este trabalho, se utilizou apenas uma faixa de granulometria definida, como indicado na seção 3.2.1.

Tabela 1: Características da fibra de coco especificadas pelo fabricante

Umidade (% m/m)	Capacidade de retenção de água (% m/m)	Densidade aparente - base seca (kg/m ³)	pH*	Condutividade Elétrica* (mS/cm)
< 85	150	150	6,0 ± 0,3	0,5 ± 0,3

* Proporção água: substrato de 1,5: 1.

Na modificação de superfície das fibras, foi utilizado hidróxido de sódio P.A. e água destilada para mercerização e, para acetilação, utilizou-se anidrido acético, ácido acético glacial e ácido sulfúrico.

Como matriz do compósito, foi utilizado o polímero poli(ϵ - caprolactona), adquirido na forma de *pellets* de aproximadamente 3 mm de diâmetro, sob o nome comercial CAPA 6500, produzido pela Perstorp e comercializado pelo Grupo MCassab. De acordo com o fabricante, o produto CAPA 6500 possui massa molar numérica média de 47.500 ± 2.000 g/mol e massa molar ponderal média de 84.500 ± 1.000 g/mol (ZELLNER, 2016), com pureza superior a 99,00% (PERSTORP, 2007).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação das fibras

Inicialmente, as fibras foram postas para secar em estufa com circulação de ar a 100 °C por 4 h para que houvesse remoção de umidade. Após secagem, as fibras foram separadas de acordo com sua granulometria por meio do uso de um conjunto de peneiras com malhas de 9, 14, 32 e 60 *mesh*, com aberturas de 2, 1,18, 0,5 e 0,25 mm respectivamente. A fração escolhida para ser usada nos compósitos foi a que atravessou a peneira com abertura de 0,5 mm e ficou retida na peneira de 0,25 mm de abertura.

Parte das fibras selecionadas foi submetida à modificação de superfície, que consistiu em mercerização seguida de acetilação. Na mercerização, a fibra foi imersa em uma solução alcalina de NaOH 0,25 M (1% m/m) por 1 h à temperatura ambiente. Após este tratamento, a fibra foi lavada em água corrente até se atingir o pH neutro na água de lavagem, conferido com papel indicador de pH de 1 a 14 da marca J. Prolab, e em seguida a fibra foi lavada em água destilada e secada em estufa com circulação de ar a 100 °C por 4 h, para então ser feita a acetilação. Este procedimento foi feito com a fibra imersa em solução de anidrido acético e ácido acético glacial, na proporção de 1,5: 1 em massa, em béquer sob agitação magnética e banho termostático por 1 h sob temperaturas entre 100 e 120 °C. Gotas de ácido sulfúrico foram utilizadas para catalisar a reação, na proporção de 5 gotas para cada 200 mL de solução. Após o tempo de reação, as fibras foram lavadas em água corrente uma vez, depois deixadas imersas em água por cerca de 20 horas e então lavadas novamente em água corrente até que o pH da água de lavagem estivesse entre 6 e 7; após isto, as fibras foram lavadas em água destilada e postas novamente em estufa a 100 °C por 4 h.

Esta metodologia para modificação de superfície das fibras foi baseada nas descritas por Lopes *et al.* (2010) e Lopes *et al.* (2011), que comprovaram o efeito deste procedimento com relação à diminuição da hidrofiliabilidade das fibras vegetais testadas, por meio de testes de absorção de água, bem como a manutenção de boas propriedades mecânicas, verificadas por ensaios de tração. Nestes trabalhos, a efetividade na substituição de grupos hidroxila por grupos acetila foi observada por meio da espectroscopia de infravermelho, na qual se observou que as fibras modificadas apresentaram redução na intensidade de absorção em comprimentos de onda

associados à presença do grupo hidroxila ao mesmo tempo em que houve considerável incremento nas bandas correspondentes à vibração da carbonila.

3.2.2 Preparação do compósito e ensaios reológicos

As fibras de coco, naturais e modificadas, foram misturadas à matriz polimérica num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000, com rotores de alta intensidade (tipo *roller*). Nesta combinação específica de misturador/rotores, o volume livre da câmara de processamento (volume acessível ao material) corresponde a 310 cm³. As misturas foram feitas utilizando-se diferentes velocidades, de 30, 60 e 120 rpm, com tempo de mistura de 20 minutos e todas com temperatura da parede da câmara de mistura de 150 °C. Foram utilizadas diferentes proporções de fibra, variando na faixa de 5 a 30% em massa. O detalhamento das misturas realizadas encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Misturas de PCL e fibra de coco

Percentual de fibra (%) m/m	Condição da fibra	Velocidade de agitação (rpm)
5	natural	60
10	natural	60
20	natural	60
30	natural	60
10	modificada	60
20	modificada	60
10	natural	30
10	natural	120
20	natural	30
20	natural	120

Durante o processo de mistura, o equipamento registra a temperatura da amostra e o torque aplicado para fundir e homogeneizar o material ao longo do tempo, dados estes necessários para se analisar o comportamento reológico do material.

Em cada processo de mistura, para facilitar a incorporação da fibra, primeiro inseriu-se o polímero no misturador e, após a fusão do mesmo, adicionou-se a fibra em uma ou duas etapas, a depender da quantidade de fibra. A adição da fibra naturalmente leva a uma alteração marcante no torque do misturador, que sofre um aumento brusco; no entanto, o momento exato da inserção da fibra ou a adição da mesma em duas etapas não influenciam a análise da reologia do material, que se baseia apenas nos 5 minutos finais do processamento, quando torque e temperatura já se encontram estabilizados e as perturbações ocorridas nos primeiros minutos já não contam para a análise.

Além das misturas, foram feitos também processamentos do PCL puro a diferentes rotações e diferentes temperaturas de parede da câmara (Tabela 3) para determinação de parâmetros reológicos do polímero puro, bem como posterior análise de DSC e testes mecânicos do polímero puro submetido ao mesmo processamento que os compósitos. O processamento do polímero puro foi feito com tempo de mistura de 15 minutos.

Tabela 3: Processamento de PCL puro no misturador

Temperatura de parede da câmara (°C)	Velocidade de agitação (rpm)
150	30
150	60
150	120
100	60
125	60
150	60
175	60
200	60

Em todas as misturas, foi usado um fator de preenchimento de 0,72 na temperatura de 150 °C (temperatura da parede da câmara), ou seja, com a câmara de mistura tendo seu volume livre 72% preenchido à temperatura da parede da câmara. A forma como foram calculadas as massas de fibra e de polímero para cada composição das misturas está descrita no Apêndice A.

Todos os materiais processados a 60 rpm e 150 °C foram passados em seguida por um moinho de facas, para que fossem cortados em partículas pequenas o suficiente para análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e confecção de corpos de prova. Os materiais processados em temperaturas e agitações diferentes tiveram seus dados usados apenas para análise reológica.

3.2.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os compósitos e PCL puro foram analisados em um equipamento de DSC da marca Mettler Toledo, modelo DSC-1, utilizando cadinhos de alumínio e atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 50 mL/min e com massas de amostras entre 5 e 8 mg.

Foram estabelecidos, para os ensaios de DSC, programas de temperatura em quatro estágios (aquecimento, temperatura constante, resfriamento e reaquecimento). Foram feitos diferentes programas de temperatura para que se pudesse observar a cristalização dos materiais (a partir do estado fundido) a diferentes taxas de resfriamento. As taxas escolhidas para estudo da cristalização foram 4, 8, 16 e 32 °C/min. Em todos os programas de temperatura, o estágio I partia de 25 °C e terminava em 100 °C numa taxa de 24 °C/min e em seguida, no estágio II, a temperatura era mantida a 100 °C por 1 minuto; estes dois primeiros estágios tinham como objetivo fundir o material, apagando seu histórico térmico. Na sequência ocorria o estágio de resfriamento (III), onde se dá a cristalização a partir do fundido, e depois um novo estágio de aquecimento (IV); nestes dois últimos estágios, as taxas de resfriamento/aquecimento eram de mesmo módulo dentro de cada programa, podendo ser 4, 8, 16 ou 32 °C/min. No caso das taxas 4, 8 e 16, o resfriamento era feito de 100 até 0 °C, seguindo-se então o novo aquecimento até 100 °C. No caso da taxa de 32 °C/min, o resfriamento era feito de 100 a -20 °C, para garantir a finalização do evento de cristalização, e depois era feito o aquecimento de -20 a 100 °C. Na Figura 7, pode-se observar, como exemplo, o perfil do programa de temperaturas para a taxa de 32 °C/min no resfriamento.

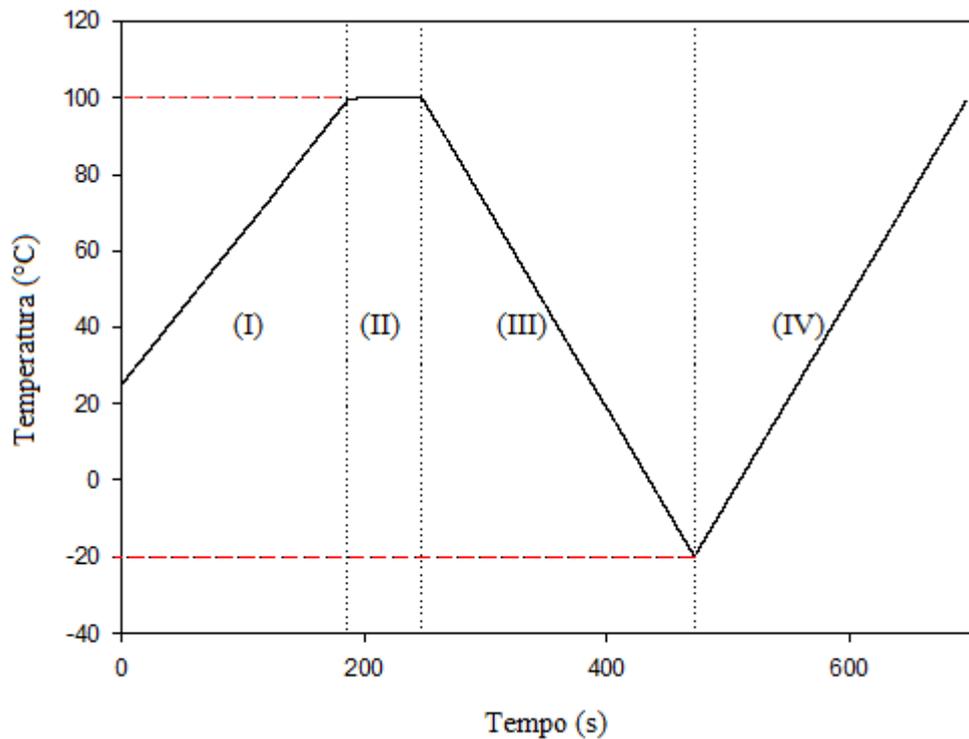


Figura 7: Programa de temperaturas com taxa de resfriamento de 32 °C/min (no estágio III). As linhas pretas pontilhadas mostram a divisão do programa em estágios.

As temperaturas mínimas e máximas para estes perfis foram determinadas a partir de análises preliminares com o polímero puro, visando garantir a finalização de cada evento térmico no seu devido estágio. Ensaio de DSC divididos em estágios térmicos com taxa de aquecimento/resfriamento constante dentro de cada estágio, mas que pode diferir entre os estágios, são o modo de operação mais simples que pode ser executado (CANEDO, 2015). Estágios isotérmicos também entram neste tipo, pois possuem taxa de aquecimento/resfriamento constante igual a zero. Este e os outros modos de operação, com taxas de aquecimento variáveis (temperatura modulada), podem ser vistos com mais detalhe em Höhne, Hemminger e Flammersheim (2003).

As variáveis primárias fornecidas pelo equipamento de DSC são os valores de temperatura da amostra (T) e fluxo de calor (J) a cada segundo ao longo do tempo de ensaio (t).

3.2.4 Tratamento de dados do DSC

Da curva de fluxo de energia em função do tempo fornecida pelo DSC para cada amostra testada, isolou-se o pico que surge na etapa de resfriamento, relativo à cristalização a partir do fundido (exemplo na Figura 8) e determinou-se o ponto inicial e o final do evento de acordo com retas tangentes à linha de base, como ilustrado na Figura 9.

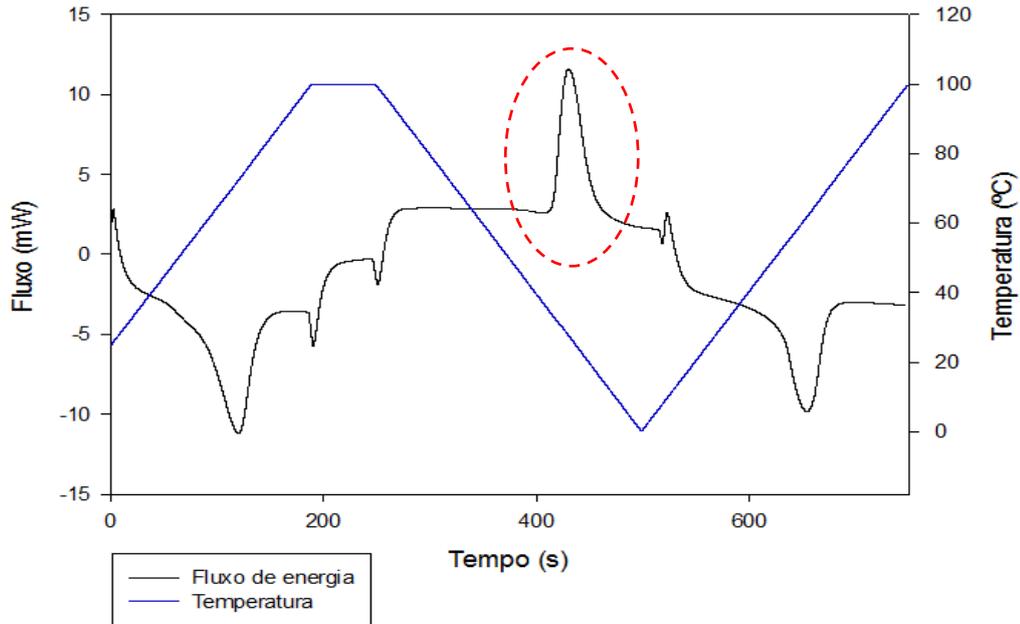


Figura 8: Curva fornecida pelo equipamento de DSC para uma amostra de compósito com 20% de fibra de coco, com taxa de $-24\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no estágio de resfriamento. Em preto, a curva do fluxo de energia e em azul o perfil de temperaturas ao qual a amostra foi submetida. Pico de cristalização a partir do fundido destacado pela linha pontilhada.

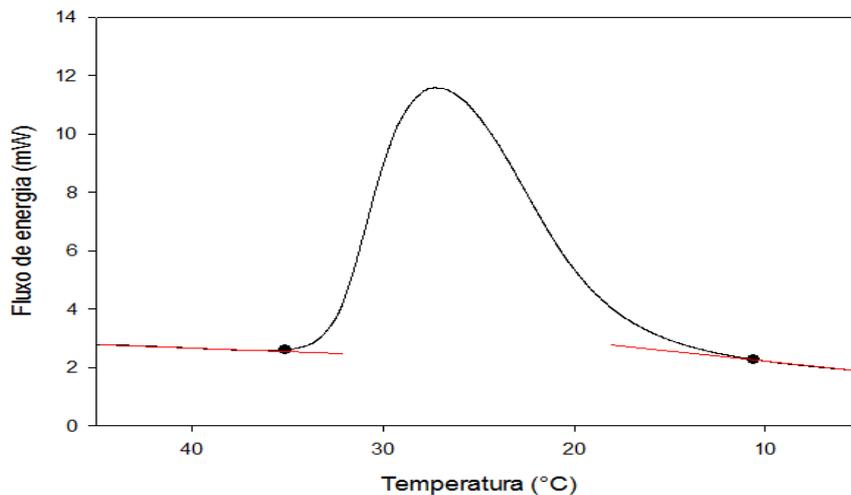


Figura 9: Exemplo de pico de cristalização isolado, com pontos inicial e final determinados a partir das retas tangentes à linha de base (linhas em vermelho). Amostra de compósito com 20% de fibra sob resfriamento a $-24\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Uma vez isolado o intervalo dos dados do DSC correspondente ao evento cristalização em cada amostra, este conjunto de dados (tempo, temperatura e fluxo de energia) foi tratado através de um programa computacional que usa a regra de Simpson como algoritmo para integrar numericamente o pico, ponto a ponto, utilizando uma linha de base reta entre os pontos indicados como inicial e final do pico. O programa então calcula, de acordo com as equações de 4 a 9, para cada pico de cristalização, os dados de taxa de cristalização ‘c’ e cristalinidade relativa ‘x’ ao longo do tempo, além de valores de parâmetros de cristalização como temperatura de cristalização ‘T_c’, taxa máxima de cristalização ‘c_{max}’, entre outros. Para obtenção dos valores de cristalinidade absoluta ‘X’, o valor considerado para o calor latente de fusão por unidade de massa do polímero 100% cristalino foi de 145 J/g, média dos valores indicados por Mandelkern (2002) e Van Krevelen e Te Nijenhuis (2009).

3.2.5 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram preparados por moldagem em uma prensa hidráulica SOMAR de 15 toneladas. Entre as placas horizontais da prensa, aquecidas a 100 °C, colocava-se o filme de suporte, o molde metálico preenchido por partículas do polímero ou compósito em questão e o filme superior. Uma vez colocado este conjunto entre as placas da prensa, o mesmo era submetido a 1 tonelada por 1,5 min, depois a 3 toneladas por alguns segundos, em seguida folgava-se o espaço entre as placas e passava-se uma espátula sobre o filme alisando o material e, por fim, aplicava-se 2,5 toneladas por 2,5 minutos. Então, o conjunto era retirado da prensa, colocado para esfriar à temperatura ambiente e depois eram removidos os corpos de prova de dentro do molde. As rebarbas foram cuidadosamente retiradas com uso de estilete e os corpos de prova que ficaram mal formados foram descartados dos ensaios. As dimensões dos corpos de prova para tração, que correspondem ao tipo IV da ASTM D638-02a, estão indicadas na Figura 10.

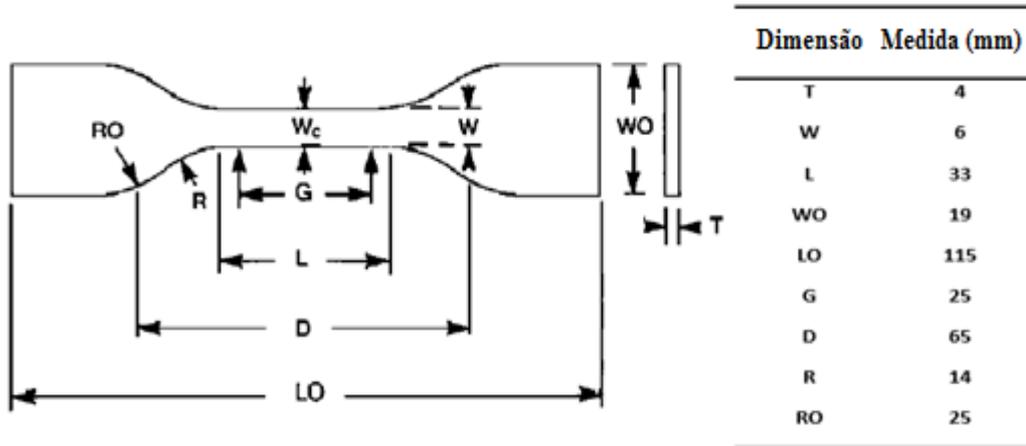


Figura 10: Dimensões dos corpos de prova para tração.
 Fonte: Adaptado de ASTM (2002).

3.2.6 Ensaios mecânicos

Nesta etapa, foram testados corpos de prova de todas as composições que foram processadas a 60 rpm e 150 °C no misturador interno. Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma máquina Emic modelo DL-500MF, com célula de carga de 5000 N e garras auto travantes por efeito de alavanca modelo GR001. A velocidade da garra móvel foi ajustada para 15 mm/ min. Cada ensaio seguiu até o momento de ruptura do corpo de prova. Foram obtidas as medidas de tensão na força máxima, deformação específica na ruptura e módulo de Young. Todos os materiais tiveram seus resultados em triplicata, com exceção do compósito com 10% de fibra modificada e o com 5% de fibra natural, dos quais, excluindo-se os corpos defeituosos, só se pôde obter 2 corpos de prova em cada composição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSAMENTO EM MISTURADOR INTERNO E ANÁLISE REOLÓGICA

4.1.1 Processamento do polímero puro e parâmetros reológicos do PCL

O processamento do PCL puro foi feito em duas séries: uma série a diferentes temperaturas da parede da câmara (100, 125, 150, 175 e 200 °C) com rotação de 60 rpm e uma série a diferentes rotações (30, 60 e 120 rpm) mantendo-se a temperatura da parede da câmara a 150 °C.

Na Figura 11, pode-se observar os perfis de torque (Figura 11-a) e temperatura do material (Figura 11-b) para a primeira série de processamento do PCL, a diferentes temperaturas da parede da câmara. O pico que surge nas curvas de torque se deve ao fenômeno já explicado no item 2.5, enquanto que o vale nas curvas de temperatura se deve à adição dos materiais na temperatura ambiente. Pode-se observar que, nos cinco minutos finais, torque e temperatura estão praticamente estabilizados para cada ensaio; pode-se perceber ainda que, quanto maior a temperatura da parede da câmara, maior a temperatura final do polímero e menor o torque no estágio final; o torque diminui devido à diminuição da viscosidade do polímero com o aumento da temperatura.

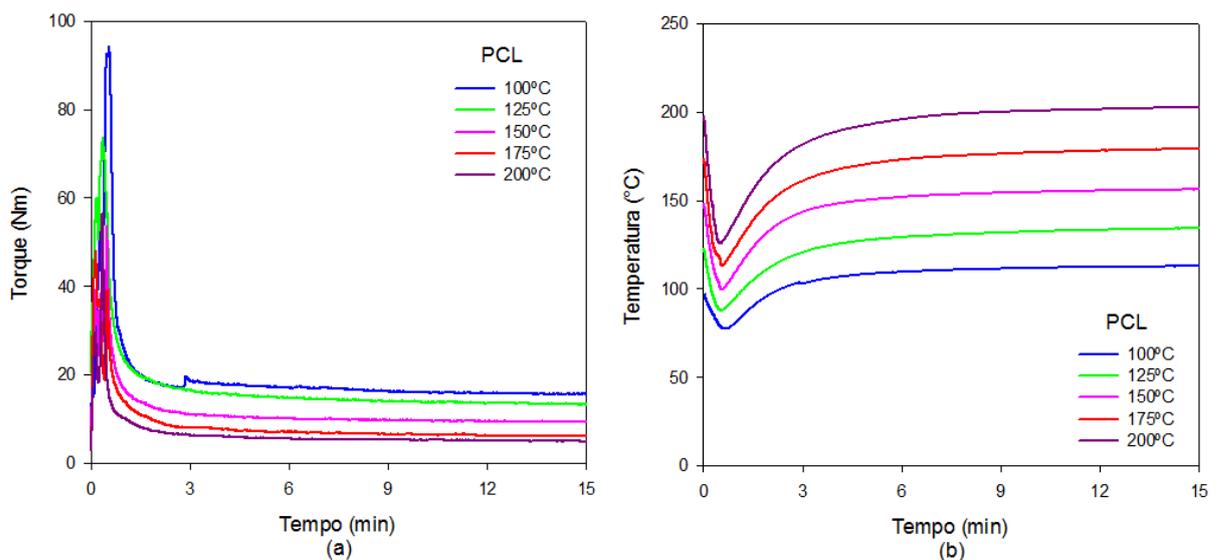


Figura 11: Processamento do PCL puro a diferentes temperaturas de parede da câmara. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.

Na Tabela 4, encontram-se os valores de torque médio ‘ \bar{Z} ’ e temperatura média ‘ \bar{T} ’ do material nos 5 minutos finais de processamento para cada ensaio desta série.

Tabela 4: Valores médios de torque e temperatura nos 5 min finais do processamento do PCL puro a diferentes temperaturas de parede da câmara.

Temperatura da parede da câmara (°C)	\bar{Z} (Nm)	\bar{T} (°C)
100	15,76	112,3
125	13,55	133,4
150	9,42	155,5
175	6,19	178,2
200	5,07	201,7

Os dados obtidos nesta série permitem a obtenção do valor de ‘ $n\beta$ ’ (produto do índice de pseudoplasticidade pelo coeficiente de temperatura exponencial da viscosidade) do PCL puro da seguinte forma: aplicando-se logaritmo neperiano em ambos os lados da Equação 2, obtém-se uma relação linear entre $\ln(Z)$ e $(T-T_0)$ em que o coeficiente angular corresponde a ‘ $-n\beta$ ’. Tomando-se T_0 como 150 °C (lembrando que T_0 é uma temperatura de referência arbitrária) e usando-se os valores de Z e T médios (Tabela 4), pode-se plotar os dados de $\ln(\bar{Z})$ em função de $(\bar{T}-T_0)$, como mostrado na Figura 12.

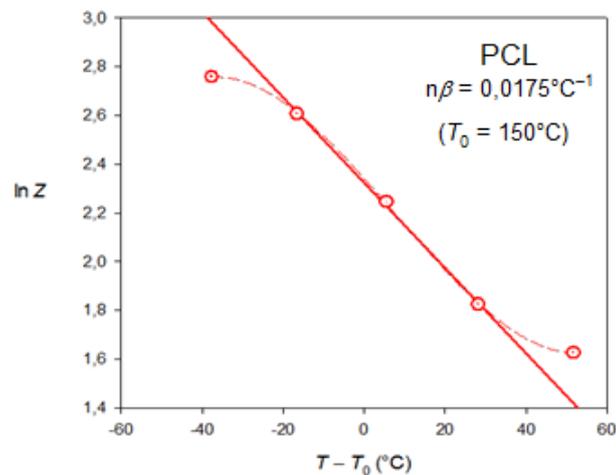


Figura 12: Plot de $\ln(Z)$ em função de $(T-T_0)$.

Tomando-se os três pontos centrais do plot da Figura 12 e fazendo-se uma regressão linear, obtém-se coeficiente angular de $-0,0175$, o que fornece $n\beta=0,0175 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O conhecimento do valor de $n\beta$ permite converter dados reais de Z e T em valores de torque corrigido Z^* para uma temperatura T^* desejada, de acordo com a Equação 3.

Para a segunda série de processamento do PCL puro (a diferentes rotações e temperatura de parede da câmara igual a $150 \text{ } ^\circ\text{C}$), foram obtidos os perfis de torque e temperatura do material mostrados na Figura 13.

Observando-se a Figura 13, vê-se que, com o aumento da rotação, tanto a temperatura do material quanto o torque se tornam maiores. Isto se dá pois, aumentando-se a rotação, a taxa de dissipação de energia por atrito viscoso no polímero aumenta, ou seja, uma maior quantidade de energia mecânica é convertida em energia térmica por unidade de tempo, gerando temperaturas maiores; quanto ao aumento do torque, este se dá pelo aumento da taxa de cisalhamento, que decorre do aumento da rotação.

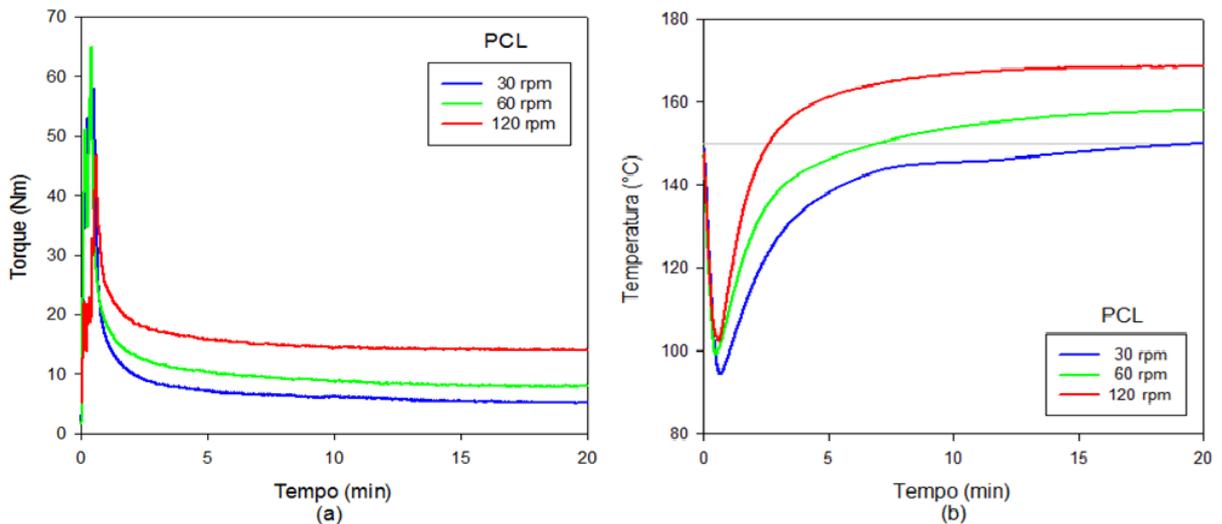


Figura 13: Processamento do PCL puro a diferentes rotações. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura do material.

Com os dados desta série e o resultado da série anterior, é possível obter o valor do índice de pseudoplasticidade ' n ' do polímero, como será explicado. Cabe observar que, neste caso, 3 parâmetros presentes na Equação 2 variam: Z , T e N . No entanto, pode-se descontar a variação da temperatura por meio do uso da Equação 3 (corrigindo os dados de Z para uma temperatura fixa T^* arbitrária), usando-se na Equação 3 o valor de ' $n\beta$ ' já determinado na série

anterior. Na Tabela 5, estão expostos os valores médios de Z e T e os valores correspondentes de Z* (para T*=150 °C) para os cinco minutos finais de cada ensaio desta série.

Tabela 5: Torques médios, temperaturas médias e torques corrigidos para os 5 minutos finais do processamento do PCL puro a diferentes rotações.

Rotação nominal- N (rpm)	\bar{Z} (Nm)	\bar{T} (°C)	Z*(Nm)
30	5,32	149,1	5,23
60	8,03	157,5	9,16
120	14,15	168,4	19,53

Usando-se Z* em vez de Z, o argumento da exponencial da Equação 2 não mais varia, já que T é substituído por T*=150 °C para todos estes ensaios. Ficam então apenas dois parâmetros que variam na Equação 2: o torque corrigido (Z*) e a rotação. Dessa forma, aplicando-se logaritmo neperiano na Equação 2, obtém-se uma relação linear entre ln(Z*) e ln(N), em que o coeficiente angular é o índice de pseudoplasticidade 'n'. Usando-se os valores de Z* e N (Tabela 5), pode-se plotar os valores de ln(Z*) em função de ln(N), obtendo-se o gráfico da Figura 14.

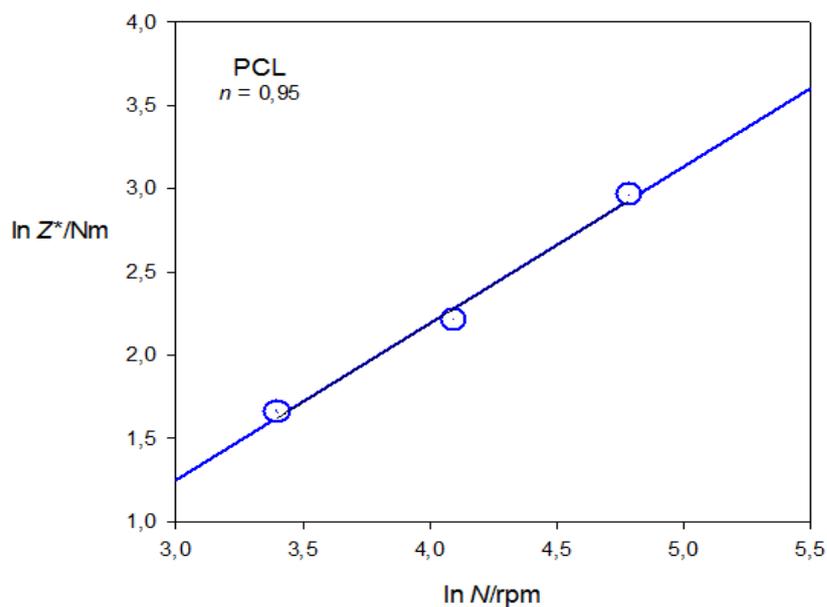


Figura 14: Plot de ln(Z*) em função de ln(N) para o processamento de PCL puro.

Por regressão linear dos pontos mostrados na Figura 14, obtém-se o coeficiente angular de 0,95, que é o valor de n . Como o valor de n foi inferior, porém muito próximo a 1, isto significa que o comportamento do PCL puro é pseudoplástico, mas se assemelha bastante ao dos fluidos newtonianos, para os quais $n=1$.

4.1.2 Processamento dos compósitos

4.1.2.1 Comportamento reológico dos compósitos: Efeito da quantidade de fibra de coco e da modificação de superfície das fibras

Para análise do efeito da quantidade de fibra e da modificação de superfície da mesma no processamento dos compósitos, foram feitas misturas com 5, 10, 20 e 30% em massa de fibra natural e misturas com 10 e 20% em massa de fibra modificada, processadas a 60 rpm com temperatura da parede da câmara de 150 °C. Não foram feitas misturas com fibra modificada nas proporções de 5 e 30% pois, no primeiro caso, a quantidade de fibra seria muito pequena e, provavelmente, a modificação de superfície não traria efeito considerável ao compósito e, no segundo caso, a quantidade de fibra seria muito grande, a ponto de dificultar a sua dispersão homogênea na matriz, como havia sido observado no compósito com 30% de fibra natural, de forma que a produção do compósito com fibra nessa proporção nem seria indicada.

Na Figura 15, podem ser observados os perfis de torque (Figura 15-a) e temperatura (Figura 15-b) dos compósitos ao longo do tempo de processamento.

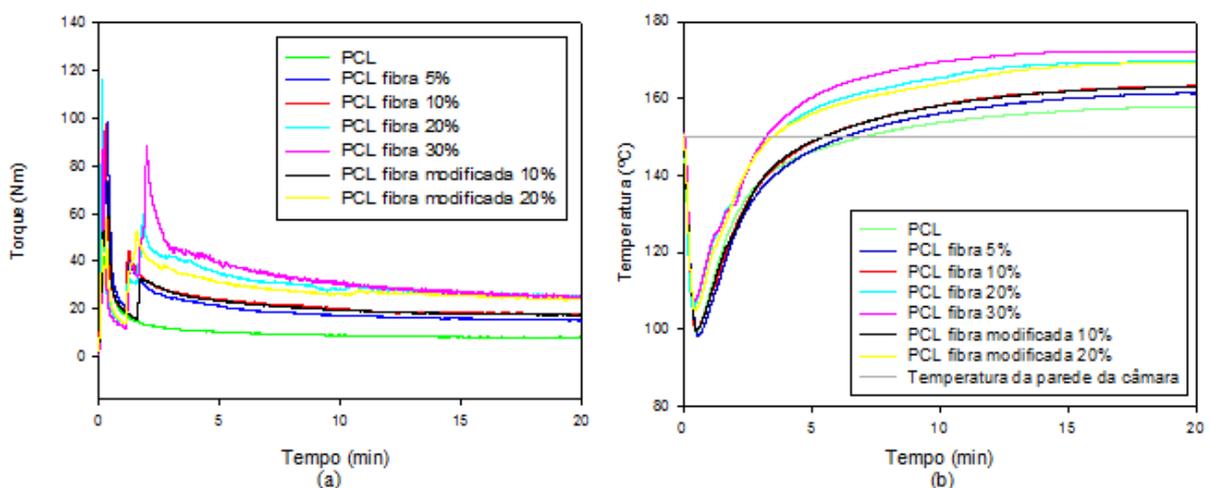


Figura 15: Processamento dos compósitos a 60 rpm. (a) Perfis de torque; (b) Perfis de temperatura.

A partir da Figura 15-a, pode-se observar que todos os perfis de torque apresentam pelo menos um pico, logo no início do ensaio, cujo fenômeno de formação foi explicado no item 2.5; nos compósitos, há ainda mais um ou dois picos após o pico referente à fusão do polímero, que são os picos formados quando ocorre a adição da fibra (que pode ser em uma ou duas etapas, a depender da quantidade de fibra). Estes picos relativos à adição da fibra ocorrem pois, enquanto as partículas de fibra ainda não estão dispersas no polímero fundido, o atrito entre elas é alto, o que requer um torque mais alto para manter a rotação. Porém, conforme as fibras vão se tornando envolvidas pelo polímero, o mecanismo de dissipação de energia que volta a predominar é o atrito viscoso entre camadas de fluido, o qual requer menos energia, de modo que o torque volta a cair e por fim se estabiliza.

Na Figura 15-b, pode-se observar que a temperatura do material dentro da câmara sofre uma queda no início do ensaio, relativa à adição dos materiais à temperatura ambiente, e depois este parâmetro se eleva e se estabiliza. A temperatura do material durante o processamento supera a da parede da câmara devido à elevada dissipação de energia mecânica através do atrito viscoso. Observa-se também que, quanto maior a proporção de fibra no compósito, maior a temperatura no estágio final; isto acontece porque a elevação no teor de fibra faz com que o atrito interno no material seja maior, daí uma maior quantidade de energia mecânica é dissipada em energia térmica, elevando a temperatura do material.

Para se avaliar quantitativamente o efeito da proporção de fibra e da modificação de superfície no comportamento do torque para os compósitos, calculou-se, para os 5 minutos finais de cada ensaio desta série, o torque corrigido à temperatura de referência de 150 °C de acordo com a Equação 3, utilizando o valor de $n\beta$ encontrado para o polímero puro, sob a suposição de que este parâmetro não varia consideravelmente com a incorporação da fibra ao polímero. Esta correção do torque para uma temperatura de referência fixa é feita para descontar o efeito das variações da temperatura sobre o torque, de modo que, para esta série, os únicos fatores que influenciem o torque corrigido sejam o teor de fibra ou a modificação da mesma. Na Figura 16, pode-se ver os perfis de Z^* referentes a esta série de ensaios.

Observando-se os torques corrigidos referentes aos compósitos com fibra natural, pode-se observar 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.

Comparando-se os torques corrigidos dos compósitos com 10 e 20% de fibras modificadas aos equivalentes com fibras não modificadas, observa-se que a modificação da

fibra levou a uma leve diminuição no torque corrigido, para ambas as proporções de fibra com que se testou a modificação. Isto indica que os compósitos com fibras modificadas são processados com mais facilidade. Wu (2010) também trabalhou com compósitos de matriz de PCL reforçados com fibra de coco, porém utilizou a graftização do PCL com ácido acrílico como método de melhorar a compatibilidade entre matriz e carga; em sua análise reológica, também foi indicado que a modificação utilizada para melhorar a compatibilidade entre fases levou a uma melhor processabilidade do compósito.

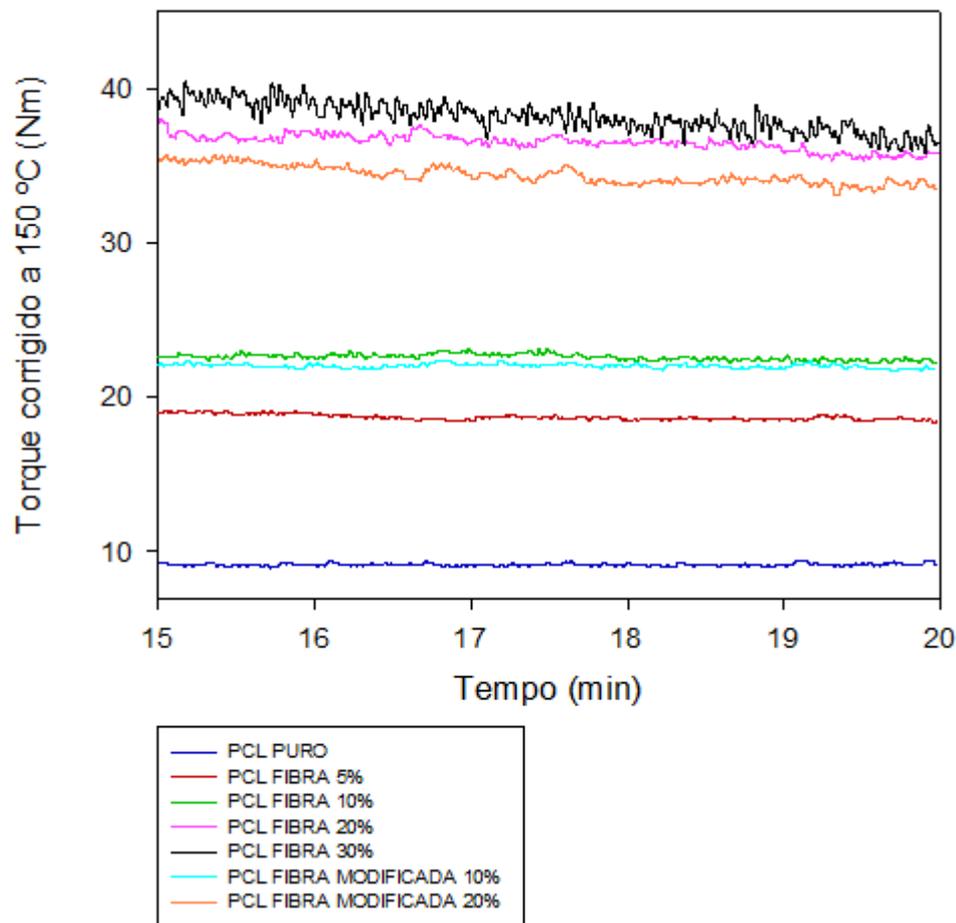


Figura 16: Processamento de compósitos a 60 rpm e temperatura da parede de 150 °C: Torques corrigidos (Z^*) para a temperatura de 150 °C.

Observando-se ainda a Figura 16, pode-se perceber que os compósitos com percentual de fibras a partir de 20%, sendo modificadas ou não, apresentam queda no torque corrigido ao longo do tempo (leve inclinação negativa); ou seja, a viscosidade do material cai ao longo do tempo, mesmo após descontado o efeito de variações na temperatura, o que evidencia que há degradação incipiente na matriz polimérica, fenômeno mencionado na seção 2.5.

4.1.2.2 Comportamento reológico dos compósitos: Efeito da velocidade de rotação

Para avaliar o efeito da velocidade de rotação no processamento dos compósitos, foram feitas misturas com 0, 10 e 20% de fibra em 3 diferentes rotações: 30, 60 e 120 rpm. Na Figura 17, 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 13).

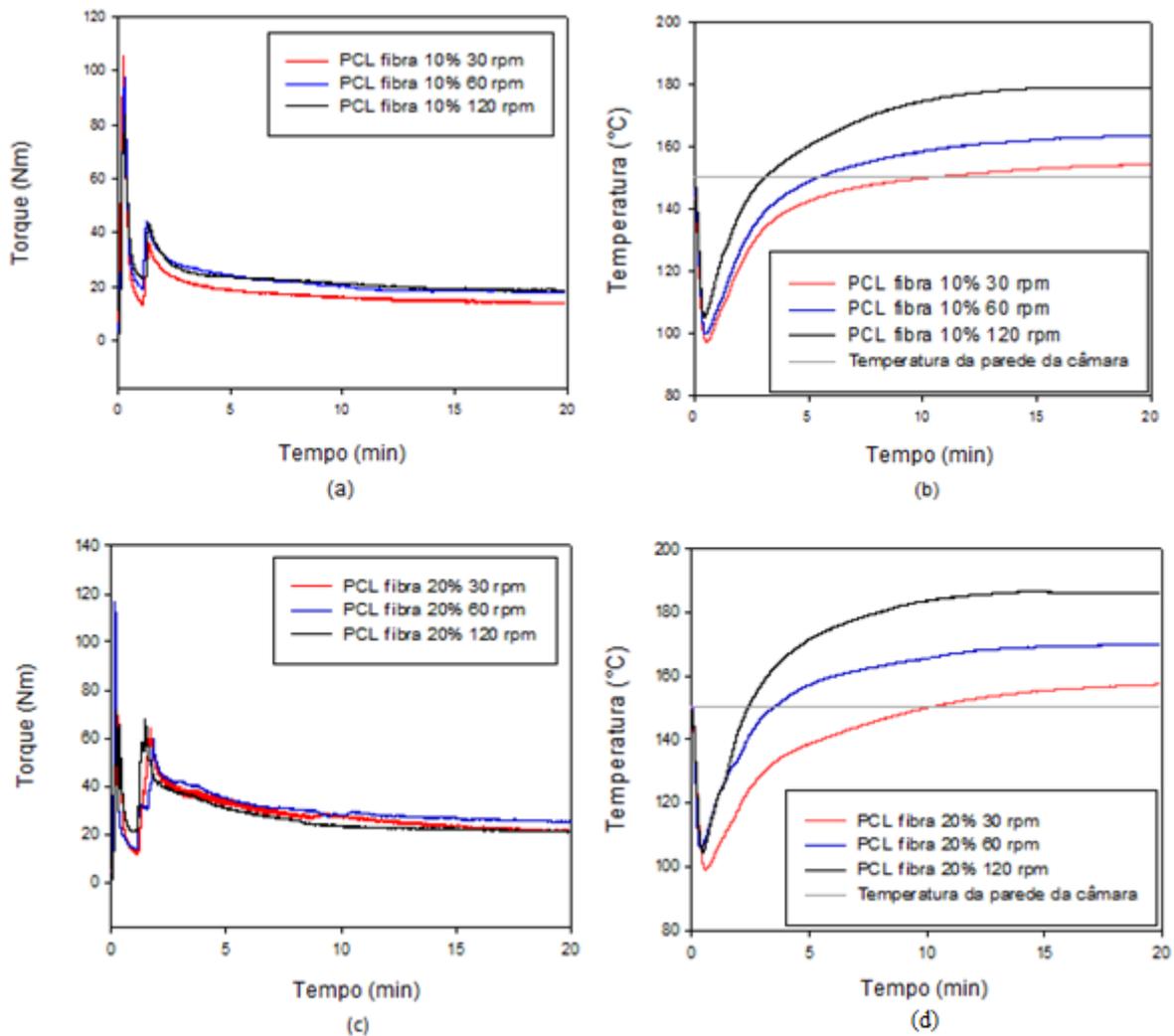


Figura 17: Efeito da variação da rotação sobre (a) Torque em compósitos com 10% de fibra; (b) Temperatura em compósitos com 10% de fibra; (c) Torque em compósitos com 20% de fibra; (d) Temperatura em compósitos com 20% de fibra.

Para todos os materiais, 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. Já o torque no estágio final, para o polímero puro e o compósito com 10% de fibra apresenta sempre

valores maiores conforme se aumenta a rotação, o que não acontece para o compósito com 20% de fibra; vale então, novamente, corrigir os valores de torque para uma temperatura de referência, aqui escolhida como 150 °C (Figura 18).

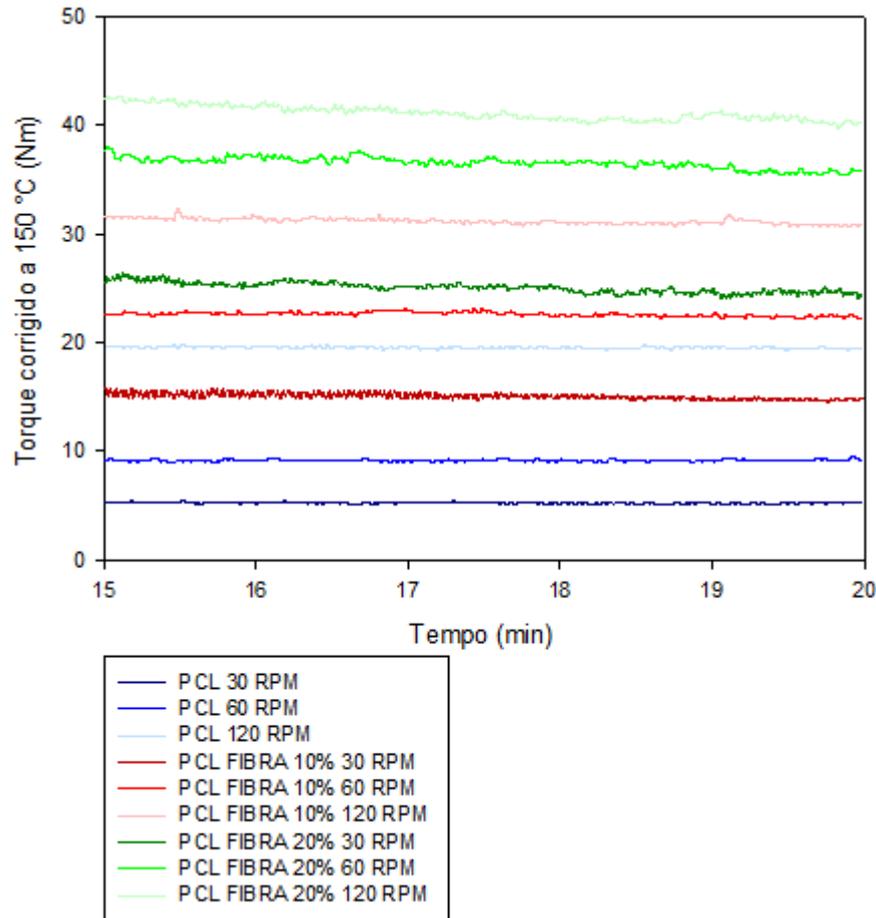


Figura 18: Torques corrigidos a 150 °C para os materiais testados em 3 diferentes rotações.

Na Figura 18, estão plotados os valores de Z^* ($T^*=150$ °C) para os 5 minutos finais do processamento do PCL e seus compósitos com 10 e 20% de fibra nas três diferentes rotações. Os plots relativos ao PCL puro estão em tons de azul, os do PCL com 10% de fibra em tons de vermelho e os do PCL com 20% de fibra em tons de verde.

Observa-se que, quanto maior a rotação, maior o torque corrigido para todos os materiais. Este aumento se dá pois, com o aumento da rotação, há o aumento da taxa de cisalhamento, o que requer aumento do torque.

Nas curvas relativas ao compósito com 20% de fibra, percebe-se que há uma leve inclinação negativa, que aumenta com o nível da rotação. 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 inclinação considerável.

De modo análogo ao da seção 4.2.1, plotando-se para cada composição o $\ln(Z^*)$ em função de $\ln(N)$ e fazendo as regressões lineares, obteve-se o índice de pseudoplasticidade dos compósitos com 10 e 20% de fibra, sendo este o coeficiente angular das respectivas regressões lineares (dados na Tabela 6 e regressões na Figura 19).

Tabela 6: Dados para cálculo do índice de pseudoplasticidade dos compósitos com 10 e 20% de fibra.

Composição (% de fibra)	Rotação nominal- N (rpm)	\bar{Z} (Nm)	\bar{T} (°C)	$Z^*(Nm)$	n
10	30	14,13	153,6	15,05	0,53
	60	18,04	162,9	22,62	
	120	18,80	178,9	31,18	
20	30	22,39	156,4	25,06	0,36
	60	25,97	169,5	36,53	
	120	21,77	186,3	41,12	

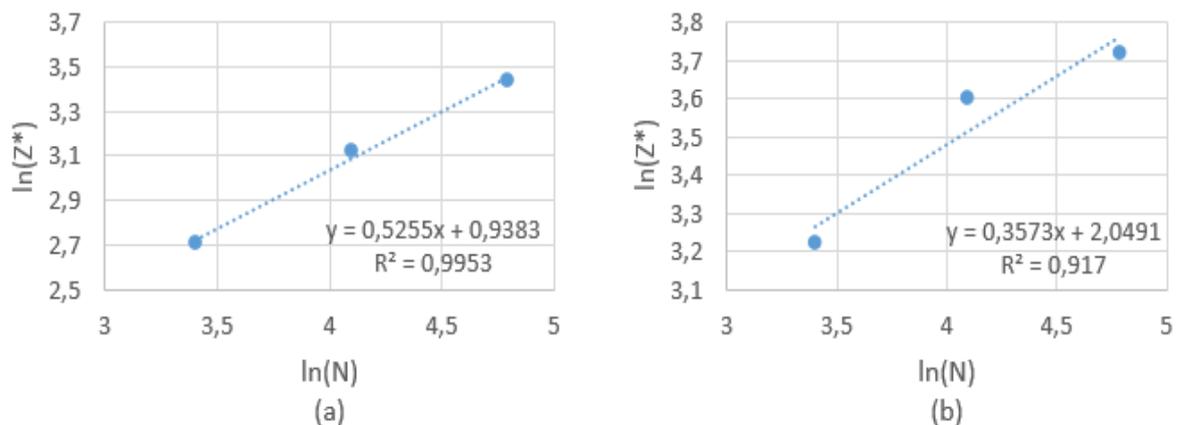


Figura 19: Plots para determinação do índice de pseudoplasticidade dos compósitos com (a) 10% de fibra; (b) 20% de fibra.

Percebe-se que, com o aumento do teor de fibra, o índice de pseudoplasticidade do material diminui acentuadamente, ou seja, o comportamento do material se distancia mais do newtoniano, evidenciando mais o caráter pseudoplástico.

O aumento do teor de fibra, embora torne o compósito mais barato, aumenta a viscosidade durante seu processamento e intensifica o comportamento pseudoplástico do material, fatores que, Segundo Wu (2010), limitam a aplicação destes materiais.

4.2 ANÁLISE POR DSC

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

Na Figura 20, pode-se observar os perfis da cristalinidade relativa em função da temperatura para o PCL puro e seus compósitos com 5, 10, 20 e 30% de fibra de coco, testados nas taxas de resfriamento de 4, 8, 16 e 32 °C/min.

Pela Figura 20 percebe-se que, para todas as composições testadas, a taxa de resfriamento influencia fortemente o perfil da cristalinidade relativa: taxas maiores sempre deslocam o evento para temperaturas mais baixas. Huang *et al.* (2010) também observaram comportamento semelhante em compósitos de PCL com fibra de bambu modificada por silano; tal fenômeno ocorre pelo fato de que, a baixas taxas de resfriamento, há tempo suficiente para que a nucleação comece a acontecer quando ainda se está em temperaturas mais altas, já quando se tem uma alta taxa de resfriamento, não há tempo suficiente para ativar a nucleação em temperaturas altas, de forma que o evento só vem a ocorrer em temperaturas menores (HUANG *et al.*, 2010).

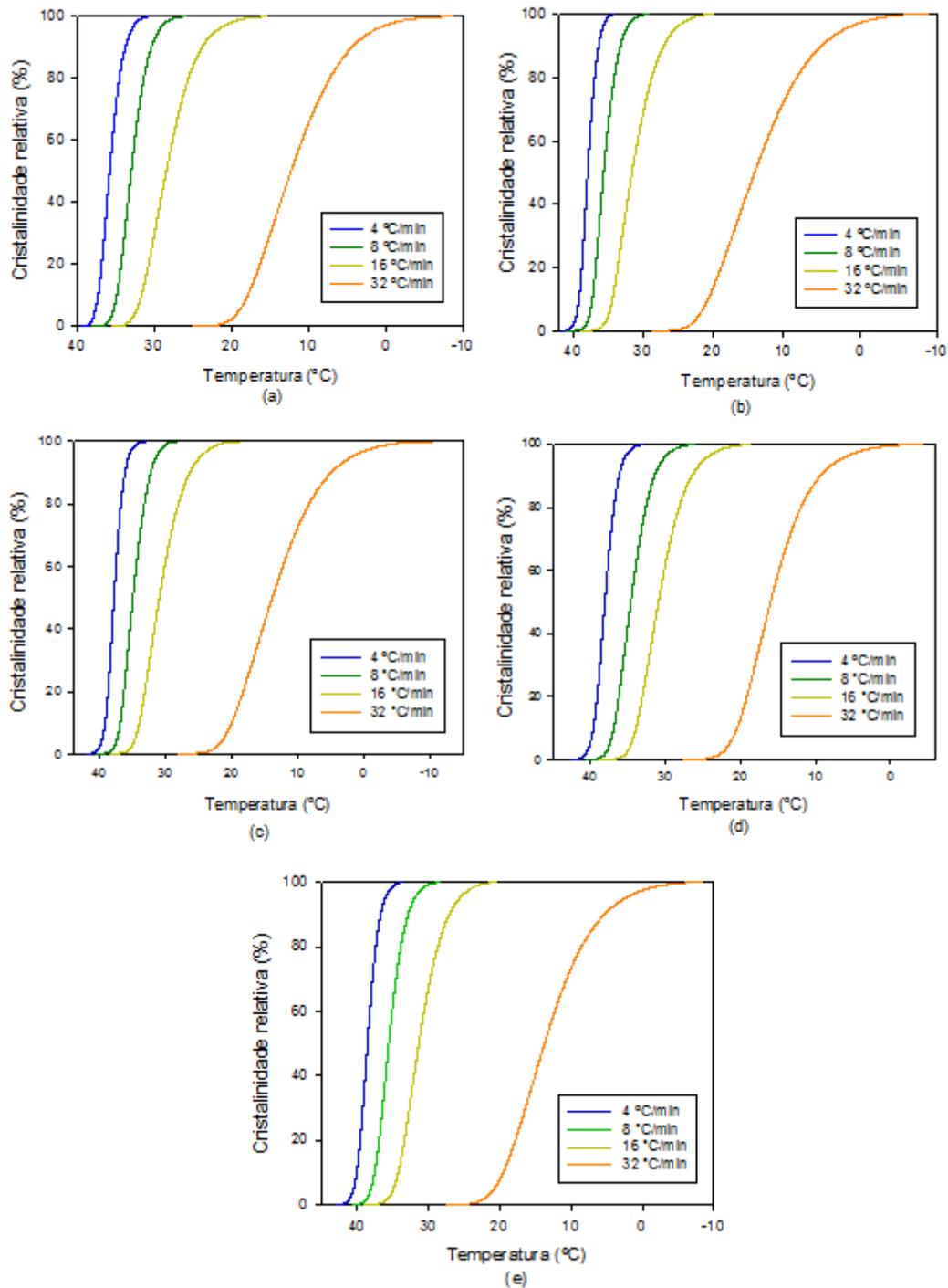


Figura 20: Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as quatro taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL puro; (b) compósito com 5% de fibra; (c) compósito com 10% de fibra; (d) compósito com 20% de fibra; (e) compósito com 30% de fibra.

Na Figura 21, pode-se observar a comparação entre as temperaturas de cristalização (temperaturas do ponto de máximo do pico de cristalização) em função da taxa de resfriamento para cada composição, que evidencia esse mesmo fenômeno de deslocamento para baixas temperaturas com o aumento da taxa de resfriamento.

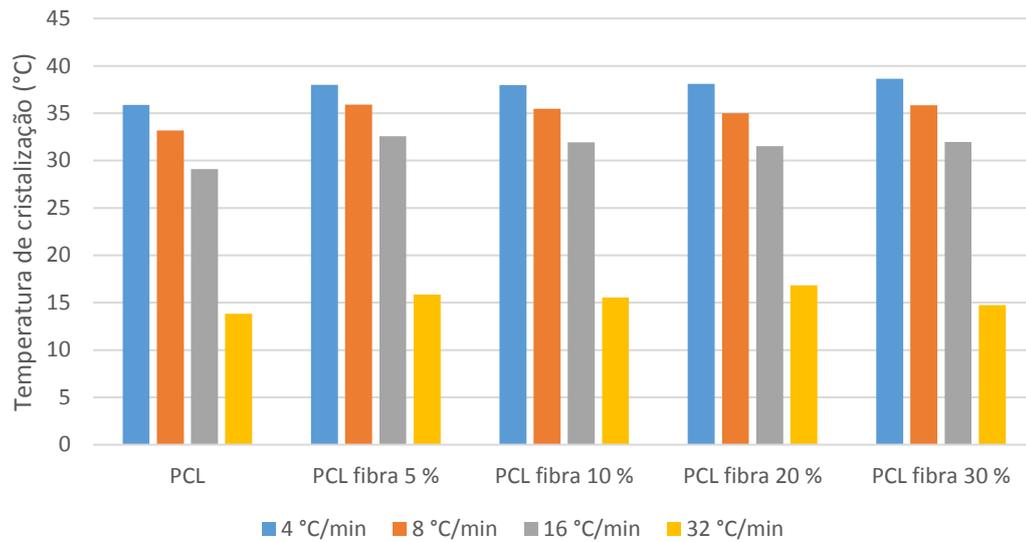


Figura 21: Temperatura de cristalização para diferentes taxas de resfriamento dentro de cada composição dos compósitos.

Na Figura 22, pode-se ver os perfis da taxa de cristalização em função da temperatura para os materiais com 0, 5, 10, 20 e 30% de fibra de coco, nas diferentes taxas de resfriamento usadas. Vê-se que o aumento da taxa de resfriamento, além de deslocar o evento para temperaturas menores, também leva geralmente a um aumento na taxa máxima de cristalização, correspondente à altura do pico formado por cada curva na Figura 22. O aumento da taxa máxima de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento se dá porque o processo de cristalização é exotérmico, então conforme a remoção de energia é acelerada, também é a cristalização.

Com relação à cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização, os resultados podem ser observados na Figura 23. Com base nos gráficos desta figura, observa-se que todos os valores percentuais da cristalinidade absoluta 'X' se encontraram na faixa de 34 ± 3 ; desta forma, pode-se dizer que a taxa de resfriamento não tem efeito significativo sobre a cristalinidade desenvolvida nos compósitos testados, pois as variações de X são comparáveis ao erro do próprio instrumento, o qual tem reprodutibilidade de 10% para cristalinidade absoluta, segundo Wellen *et al.* (2013).

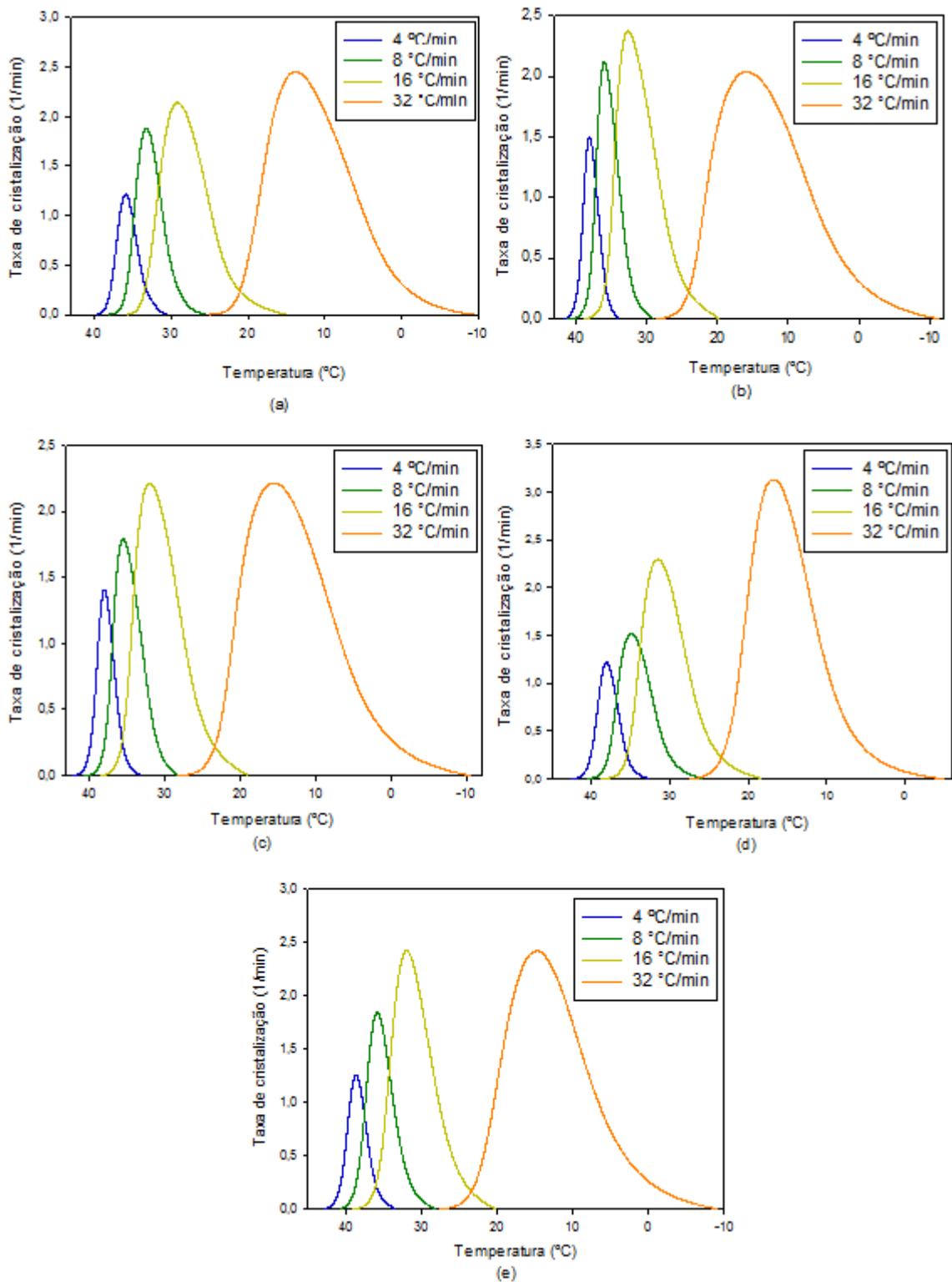


Figura 22: Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as quatro taxas de resfriamento utilizadas. (a) PCL puro; (b) compósito com 5% de fibra; (c) compósito com 10% de fibra; (d) compósito com 20% de fibra; (e) compósito com 30% de fibra.

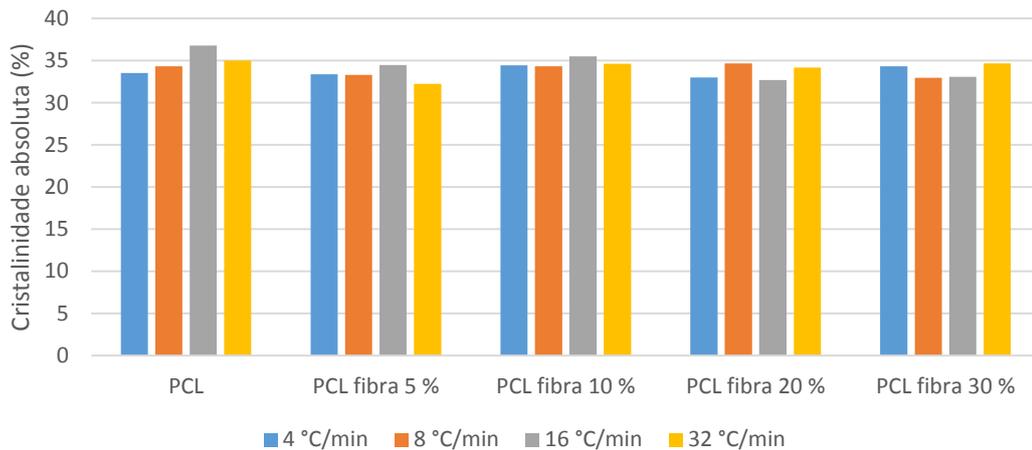


Figura 23: Cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização para diferentes taxas de resfriamento dentro de cada composição dos compósitos.

4.2.2 Influência da proporção de fibra no comportamento de cristalização dos compósitos

Na Figura 24, pode-se ver os perfis da cristalinidade relativa em função da temperatura para o PCL puro e seus compósitos com 5, 10, 20 e 30% de fibra de coco, agrupados de acordo com as taxas de resfriamento de 4, 8, 16 e 32 °C/min. Através desta figura, não se vê um padrão na mudança do perfil de 'x' de acordo com a composição dos compósitos, mas pode-se observar que, para as taxas de 4, 8 e 16 °C/min, as curvas relativas a todos os compósitos se encontram deslocadas para temperaturas mais altas em relação ao PCL puro, ou seja, a presença da fibra de coco na faixa de 5 a 30% em massa faz com que o processo de cristalização se inicie antecipadamente, fato que também se reflete na temperatura de cristalização (Figura 25), que é um pouco maior para os compósitos que para o polímero puro. No trabalho de Wellen *et al.* (2013), foi verificada uma boa reprodutibilidade da temperatura de fusão no DSC ($\pm 0,5$ °C); considerando que a reprodutibilidade da temperatura de cristalização seja da mesma ordem, as diferenças de T_c entre o PCL puro e os compósitos são consideráveis. O fato de a presença de fibra vegetal antecipar a cristalização do PCL, ou seja, facilitar este processo, também foi observado por Huang *et al.* (2010).

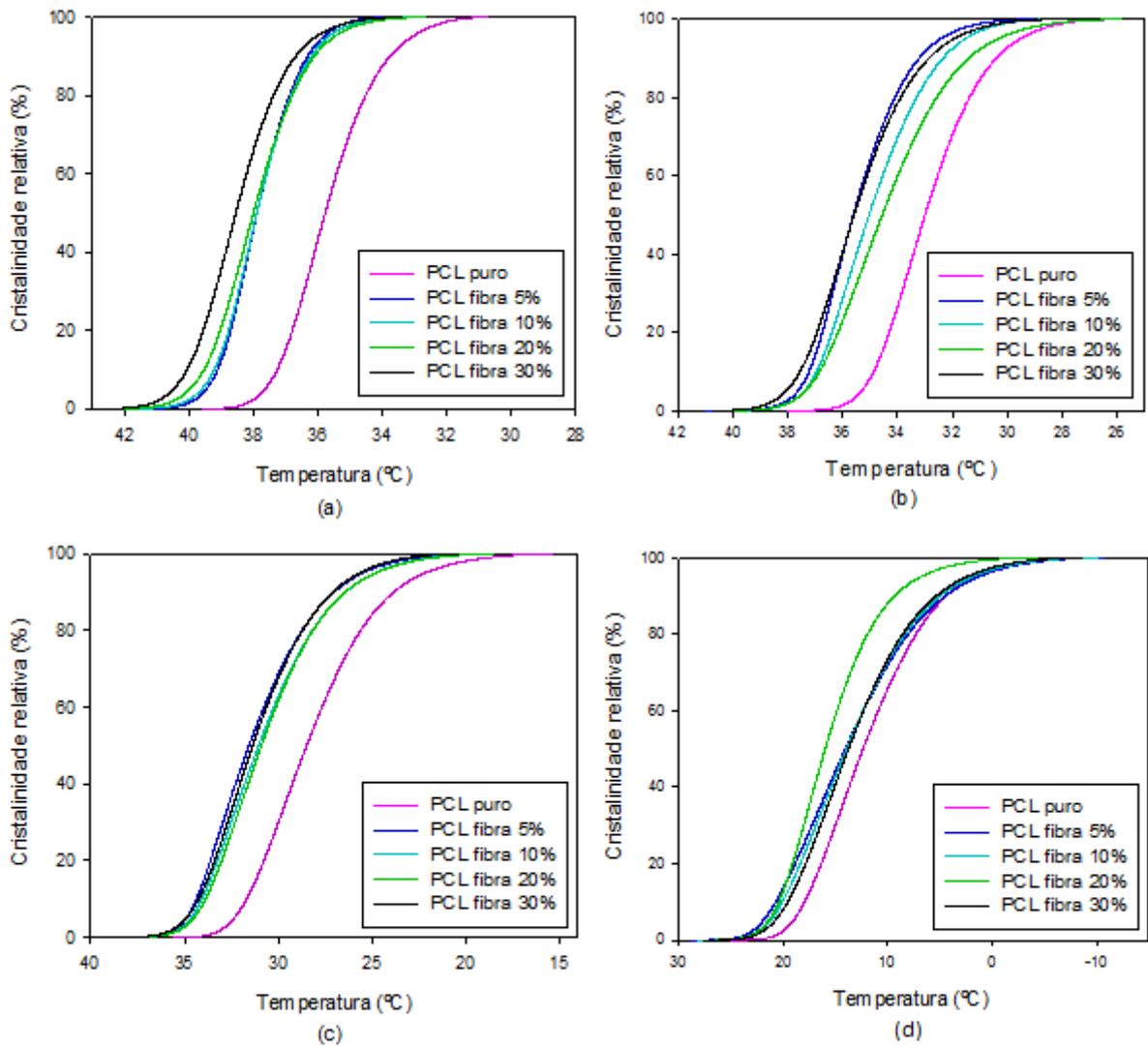


Figura 24: Curvas de cristalinidade relativa em função da temperatura para as diferentes proporções de fibra testadas. (a) taxa de 4 °C/min; (b) taxa de 8 °C/min; (c) taxa de 16 °C/min; (d) taxa de 32 °C/min.

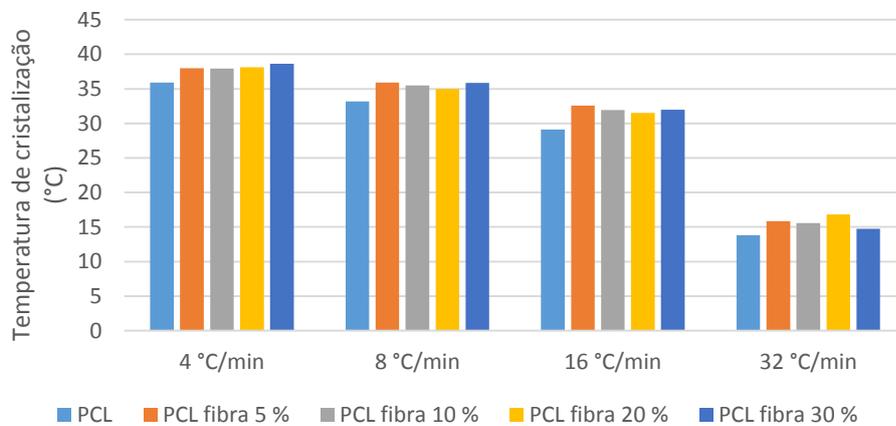


Figura 25: Temperatura de cristalização para as diferentes composições dos compósitos dentro de cada taxa de resfriamento.

Na Figura 26, pode-se observar os perfis de taxa de cristalização para as diferentes composições dos materiais, agrupados de acordo com a taxa de resfriamento.

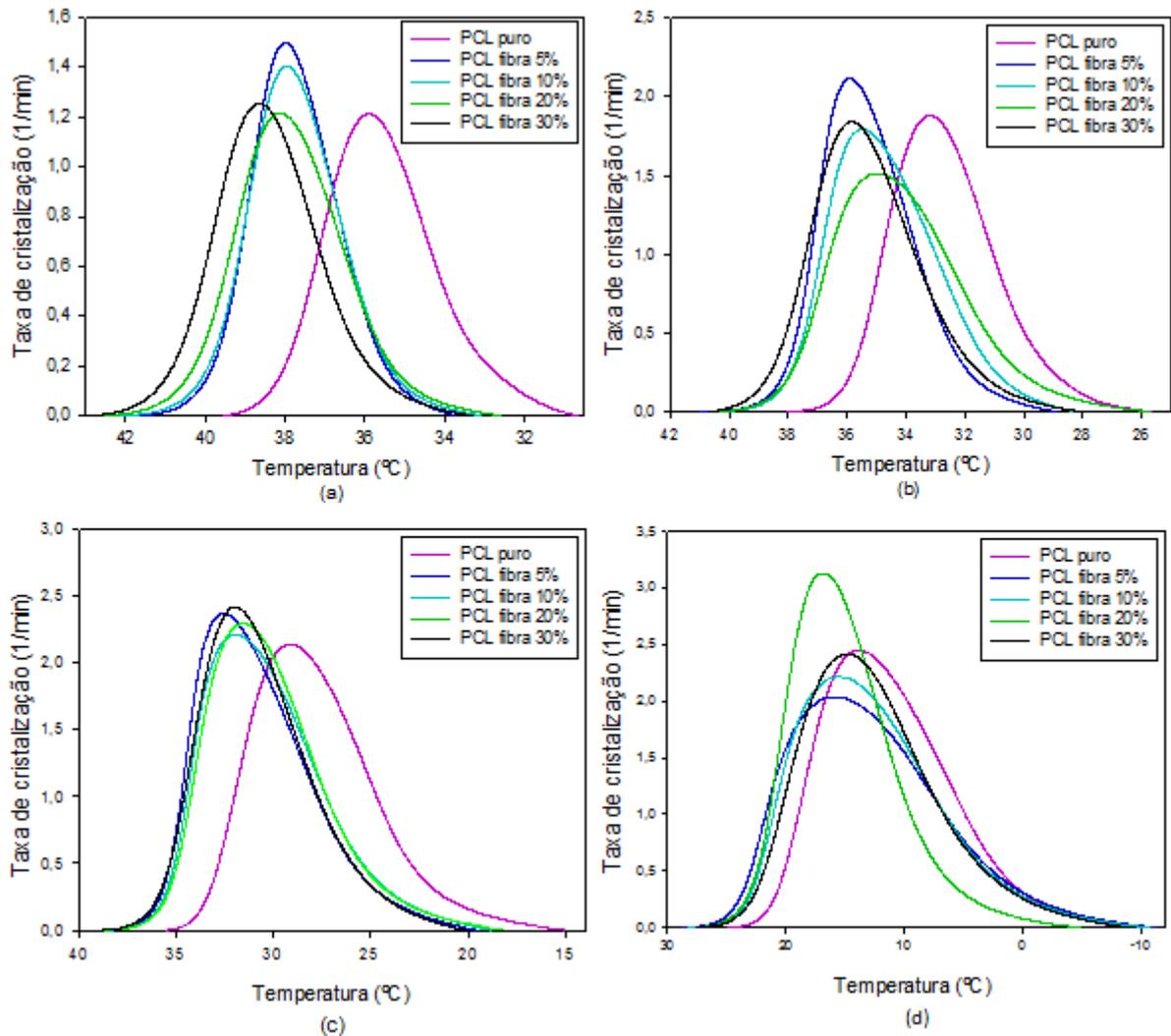


Figura 26: Curvas de taxa de cristalização em função da temperatura para as diferentes proporções de fibra testadas. (a) taxa de 4 °C/min; (b) taxa de 8 °C/min; (c) taxa de 16 °C/min; (d) taxa de 32 °C/min.

As diferenças da taxa de cristalização em função da composição também não seguem um padrão definido, nem há também uma relação clara entre a taxa máxima de cristalização e a composição destes materiais. Desta forma, a taxa de cristalização é fortemente influenciada pela taxa de resfriamento, como mostrado no tópico anterior, porém não é fortemente influenciada pela quantidade de fibra no compósito.

A cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização também não demonstrou variação significativa em função da composição dos materiais testados (Figura 27),

já que as diferenças entre os valores de ‘ ΔX ’ são comparáveis ao erro do próprio instrumento. Desta forma, nem a taxa de resfriamento nem a presença de fibra de coco, dentro dos níveis testados, afetaram significativamente a fração de polímero que se cristalizou no resfriamento a partir do fundido.

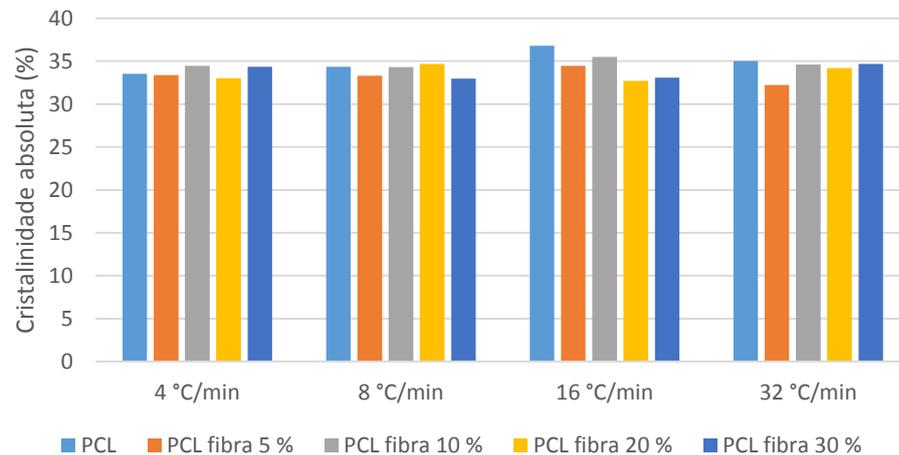


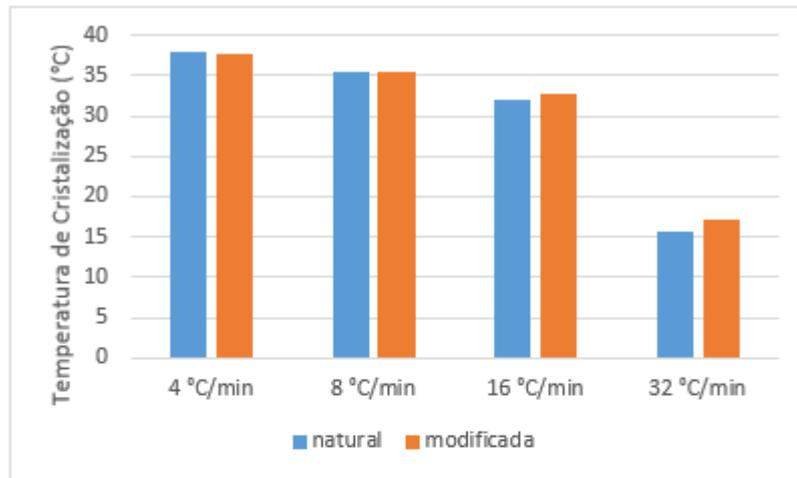
Figura 27: Cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização para as diferentes composições dos compósitos dentro de cada taxa de resfriamento.

Na literatura, há resultados diferentes quanto a esse aspecto; por exemplo: Huang *et al.* (2010), que prepararam compósitos de PCL com fibra de bambu silanizada em proporções de 0 a 50% em massa, reportaram que a entalpia de cristalização dos compósitos diminuiu com o aumento da quantidade de fibra, o que equivale a dizer que a cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização diminuiu com o aumento do teor de fibra. Marrakchi *et al.* (2012), por sua vez, trabalharam com compósitos de PCL com esteiras de fibra alfa, com proporções de fibra na faixa de 50 a 95% em massa, e indicaram que a capacidade de cristalização da matriz de PCL aumentou com o aumento do reforço celulósico.

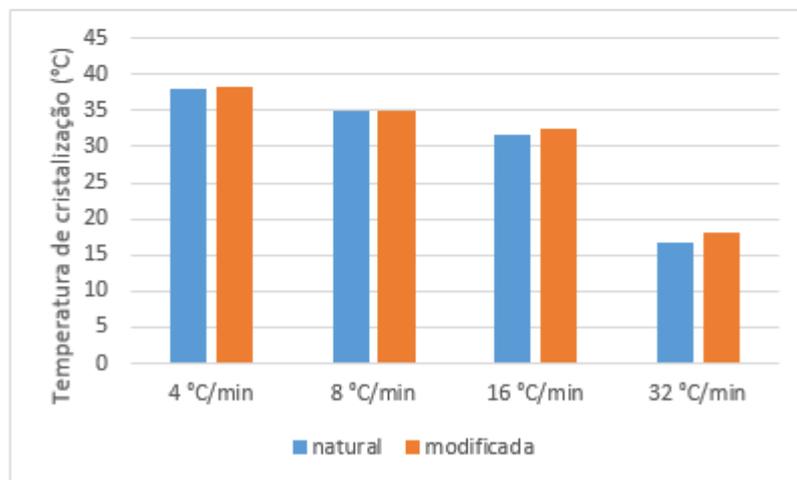
4.2.3 Efeito da modificação de superfície da fibra

Foram analisados no DSC compósitos feitos com 10 e 20% de fibra de coco modificada por mercerização seguida de acetilação, para comparação com os compósitos com fibra natural equivalentes. Na Figura 28, pode-se observar o comparativo da temperatura de cristalização destes compósitos em função da taxa de resfriamento. Observa-se que, de modo geral, a

modificação de superfície da fibra não altera consideravelmente a temperatura de cristalização dos compósitos.



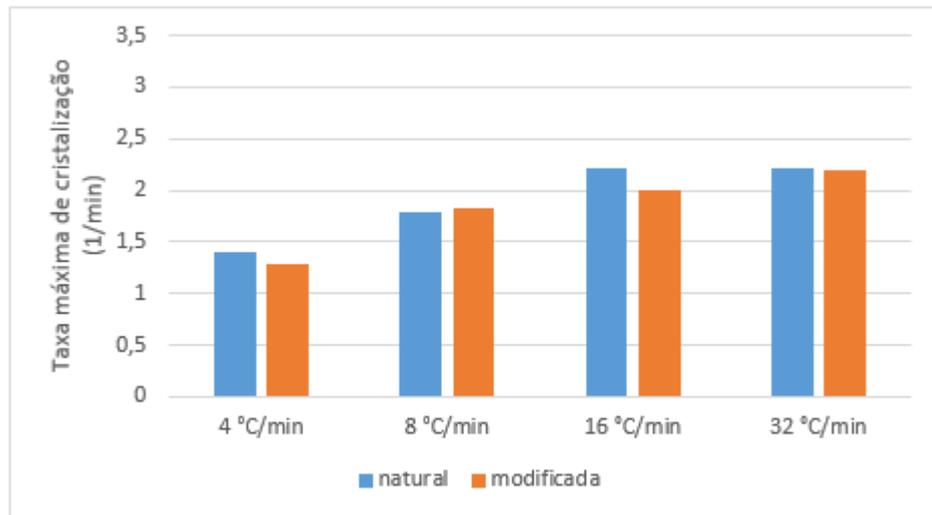
(a)



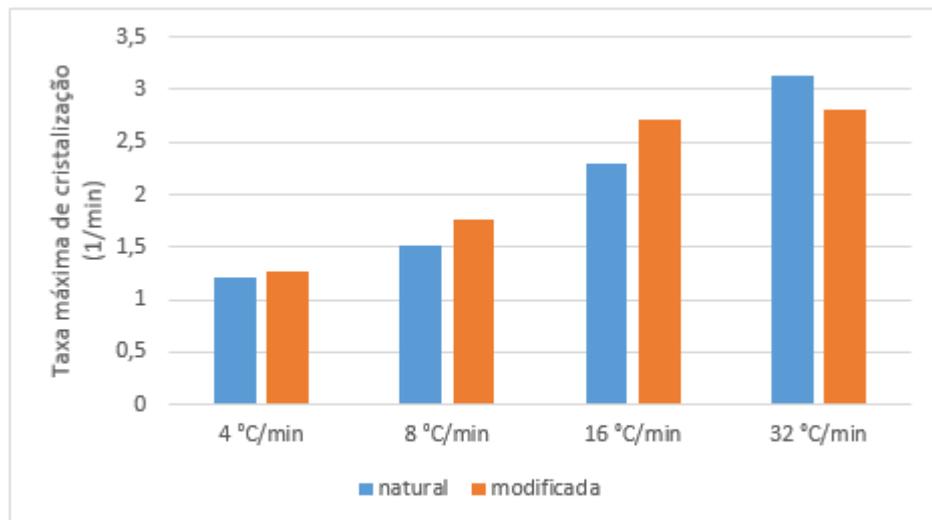
(b)

Figura 28: Comparação das temperaturas de cristalização para compósitos com fibras naturais e modificadas. (a) compósitos com 10% de fibra; (b) compósitos com 20% de fibra.

Na Figura 29, observa-se o comparativo das taxas máximas de cristalização dos compósitos com fibras naturais e modificadas em função da taxa de resfriamento. As diferenças encontradas entre os resultados para fibra natural e modificada são pequenas e podem ser positivas ou negativas, não havendo um padrão, ou seja, podem estar associadas a erros ou a outras diferenças entre as amostras, sem relação com a modificação de superfície.



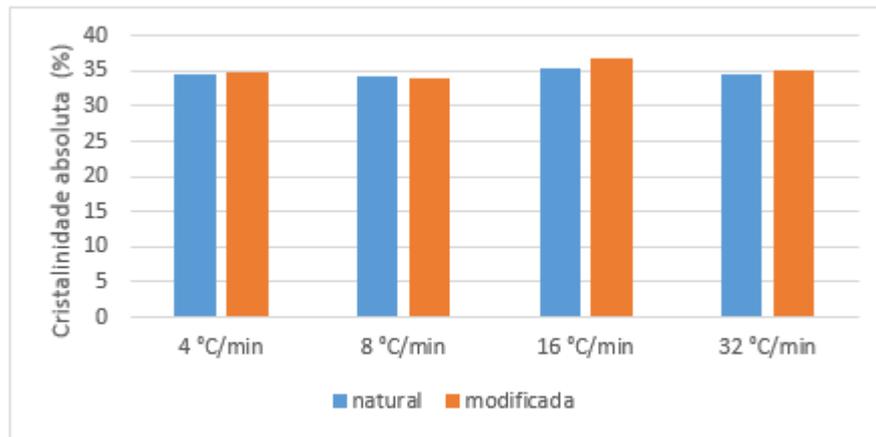
(a)



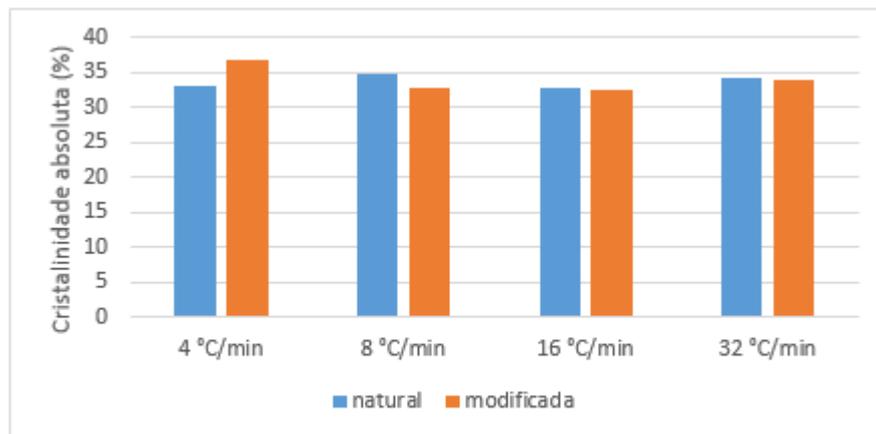
(b)

Figura 29: Comparação das taxas máximas de cristalização para compósitos com fibras naturais e modificadas. (a) compósitos com 10% de fibra; (b) compósitos com 20% de fibra.

Na Figura 30, pode-se ver a comparação entre os valores de cristalinidade absoluta em todas as taxas de resfriamento para os compósitos com fibras modificadas e seus equivalentes com fibra natural. Também para este parâmetro, não há variações consideráveis que indiquem que a modificação de superfície da fibra tenha influência na cristalização da matriz polimérica.



(a)



(b)

Figura 30: Comparação das cristalinidades absolutas desenvolvidas para compósitos com fibras naturais e modificadas. (a) compósitos com 10% de fibra; (b) compósitos com 20% de fibra.

Considerando então estes três parâmetros, T_c , c_{max} e ΔX , pode-se dizer que a modificação da superfície das fibras, consistindo de mercerização seguida de acetilação, não alterou significativamente o comportamento de cristalização dos compósitos de PCL/fibra de coco nas condições testadas. Tal fato é positivo no sentido de que, numa aplicação prática, o processamento dos compósitos com fibra modificada não necessitaria de alterações para que o comportamento de cristalização fosse semelhante ao dos compósitos com fibra natural.

4.3 MODELAGEM DA CRISTALIZAÇÃO NÃO ISOTÉRMICA

Como explicado no item 2.6.1, os parâmetros do modelo Pseudo-Avrami podem ser determinados a partir dos coeficientes da reta indicada na Equação 11. A partir dos dados de

crystalinidade relativa ao longo do tempo para cada evento de cristalização, calculados através do programa INTEGRAL, plotou-se então $\ln\{\ln[1/(1-x)]\}$ em função de $\ln(\tau)$ e fez-se a regressão linear no intervalo de pontos correspondentes à faixa de 5 a 95% de cristalinidade relativa. Os valores de n' (coeficientes angulares) e os valores de $\ln(K')$ (coeficientes lineares), bem como seus desvios padrão e os valores de K' , encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros do modelo Pseudo-Avrami

Composição (% de fibra)	Taxa de resfriamento (°C/min)	n'	Desvio padrão de n'	$\ln(K')$	Desvio padrão de $\ln(K')$	K'
0	4	3,39	0,02	-0,402	0,008	0,669
	8	3,58	0,04	1,035	0,022	2,814
	16	2,86	0,04	1,766	0,030	5,845
	32	2,92	0,04	2,194	0,042	8,972
5	4	4,16	0,03	-0,325	0,009	0,723
	8	4,32	0,08	0,985	0,031	2,677
	16	3,18	0,07	1,881	0,052	6,562
	32	2,76	0,04	1,662	0,032	5,271
10	4	4,47	0,03	-0,935	0,009	0,393
	8	3,90	0,06	0,693	0,022	1,999
	16	3,14	0,06	1,782	0,047	5,944
	32	2,95	0,05	1,859	0,042	6,414
20	4	4,11	0,03	-1,098	0,009	0,334
	8	3,40	0,04	0,454	0,016	1,574
	16	3,31	0,07	1,760	0,047	5,814
	32	3,34	0,08	2,787	0,077	16,237
30	4	3,95	0,03	-0,859	0,009	0,423
	8	3,41	0,04	0,944	0,020	2,570
	16	3,33	0,06	1,871	0,045	6,494
	32	3,02	0,05	1,990	0,043	7,315

Usando-se na Equação 10 os valores dos parâmetros do modelo apresentados na Tabela 7, foi possível traçar os perfis de cristalinidade relativa 'x' previstos pelo modelo. Na Figura 31, pode-se observar os perfis reais da cristalinidade relativa (pontilhados) confrontados com os perfis previstos pelo modelo Pseudo-Avrami (linhas contínuas) e na Figura 32 pode-se observar os valores das discrepâncias entre os valores previstos pelo modelo e os reais ao longo de toda a faixa de cristalinidades relativas.

Percebe-se através das Figuras 31 e 32 que este modelo descreve muito bem a evolução da cristalinidade relativa ao longo do evento de cristalização, havendo ótima sobreposição dos perfis reais e do modelo e obtendo-se discrepâncias no valor de 'x' que, em quase sua totalidade, ficam dentro da faixa de ± 5 unidades percentuais.

Huang *et al.* (2010), que trabalharam com compósitos de PCL com fibra de bambu modificada por silanização, também reportaram que o modelo Pseudo-Avrami se ajustou bem a seus dados experimentais. Os valores de n' encontrados em seu trabalho ficaram, em sua grande maioria, na faixa de 2 a 3, independentemente da taxa de resfriamento utilizada e da proporção polímero/fibra. No presente trabalho, no entanto, houve maior variação dos valores de n', que não mostraram uma relação muito clara com a proporção de fibra ou com a taxa de resfriamento, como pode ser observado na Figura 33, onde se vê que as variações de n' com a taxa de resfriamento e com a proporção de fibra não seguem um determinado padrão.

No modelo de Avrami para *cristalização isotérmica*, cuja equação tem a mesma forma do modelo Pseudo-Avrami, o valor do expoente de Avrami 'n' pode sugerir algumas interpretações físicas quanto ao mecanismo de nucleação e a geometria de crescimento cristalino, como indicado no trabalho de Mucha, Tylman e Mucha (2015); no entanto, não cabe aqui extrair significado físico dos valores de n' obtidos pois, no caso presente, a cristalização é *não isotérmica*, ou seja, a temperatura varia constantemente, e isso afeta as taxas de nucleação e crescimento dos cristais, que dependem da temperatura (HUANG *et al.*, 2010).

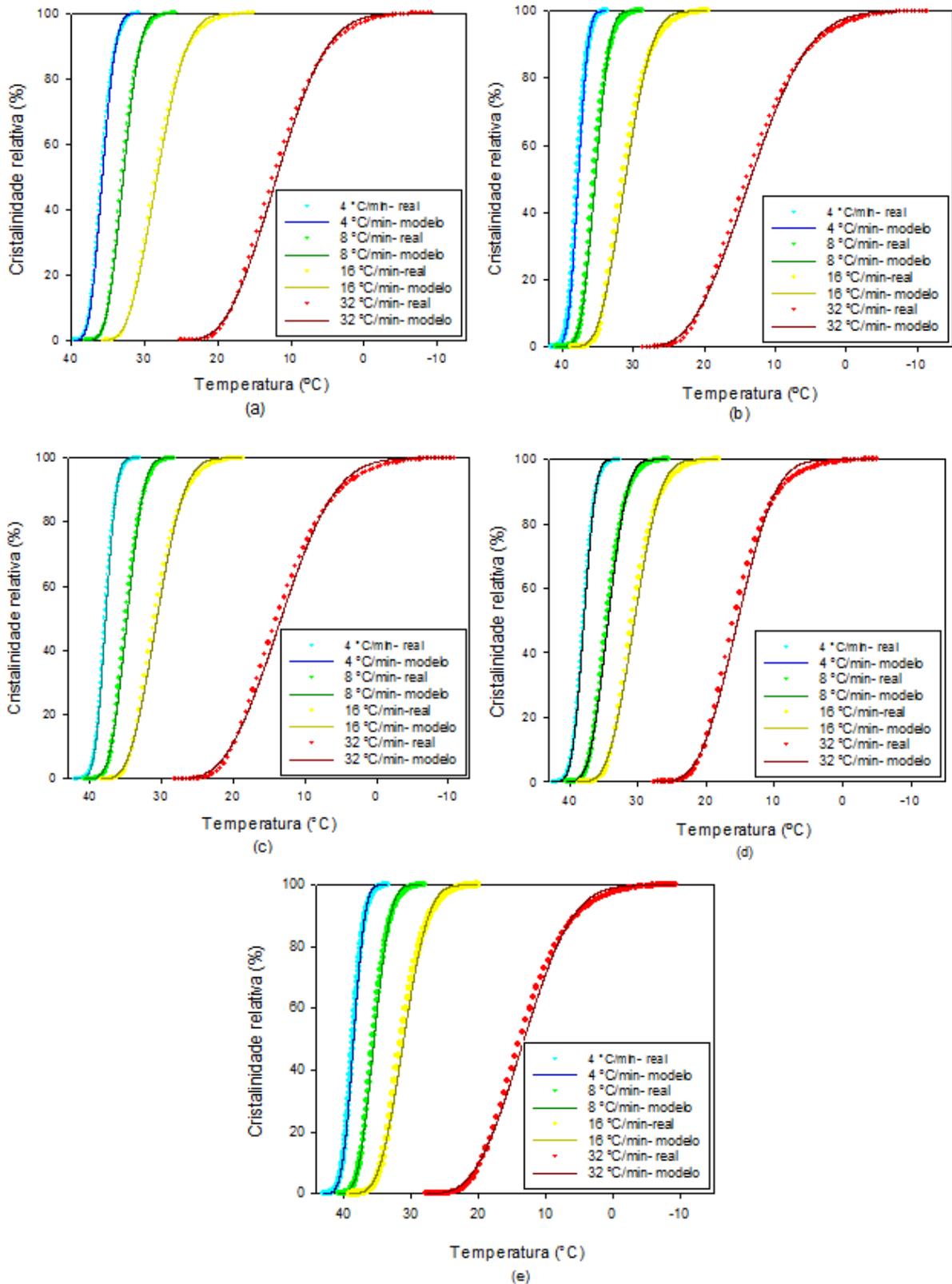


Figura 31: Comparação dos perfis reais de 'x' com os perfis previstos pelo modelo Pseudo-Avrami. (a) PCL puro; (b) PCL com 5% de fibra; (c) PCL com 10% de fibra; (d) PCL com 20% de fibra; (e) PCL com 30% de fibra.

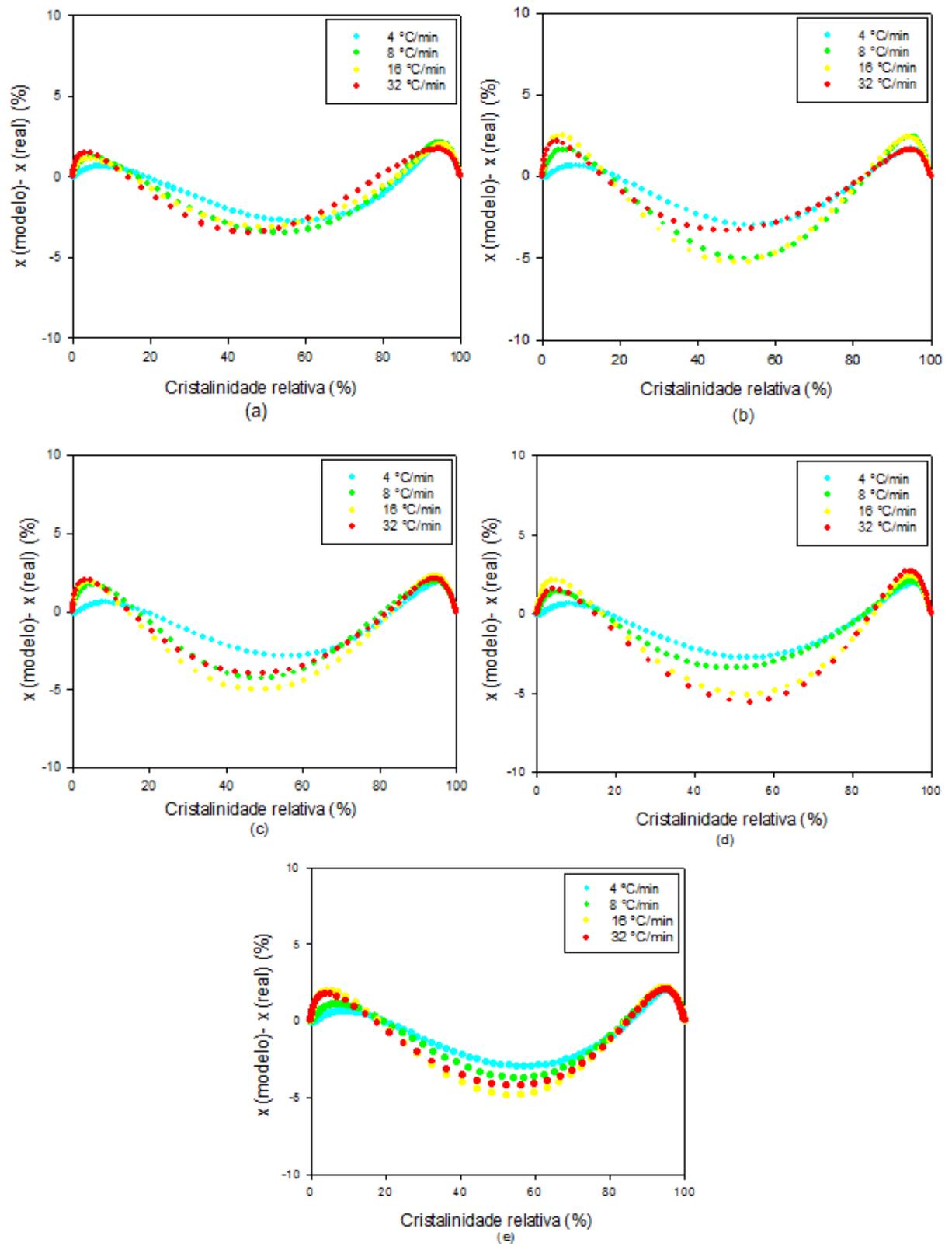
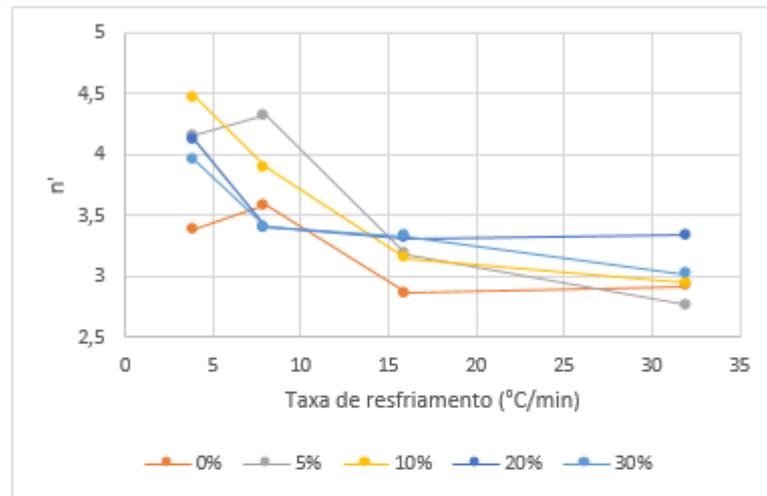
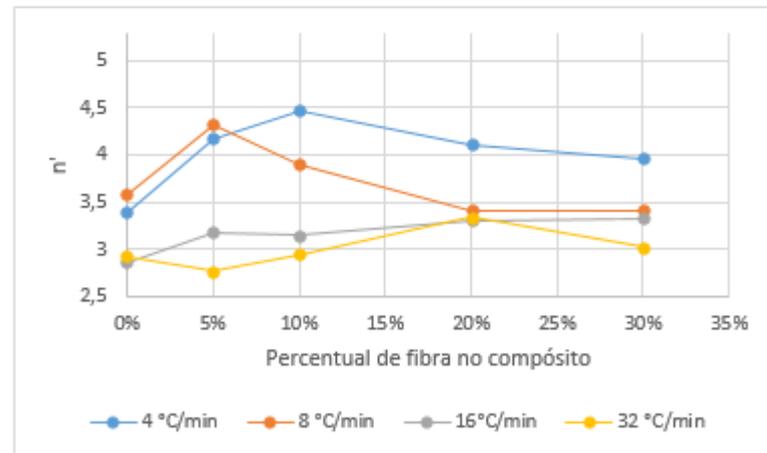


Figura 32: Discrepâncias entre os valores de x previstos pelo modelo Pseudo-Avrami e os dados reais. (a) PCL puro; (b) PCL com 5% de fibra; (c) PCL com 10% de fibra; (d) PCL com 20% de fibra; (e) PCL com 30% de fibra.



(a)



(b)

Figura 33: Variação de n' com (a) taxa de resfriamento e (b) proporção de fibra no compósito.

Quanto ao parâmetro K' , sua relação com a taxa de resfriamento pode ser melhor percebida através da Figura 34. Neste caso, observa-se que a variação de $\ln(K')$ com a taxa de resfriamento segue um padrão semelhante entre o polímero e seus compósitos: o valor de $\ln(K')$ aumenta com a taxa de resfriamento, porém esse aumento é mais acentuado comparando-se taxas menores de resfriamento.

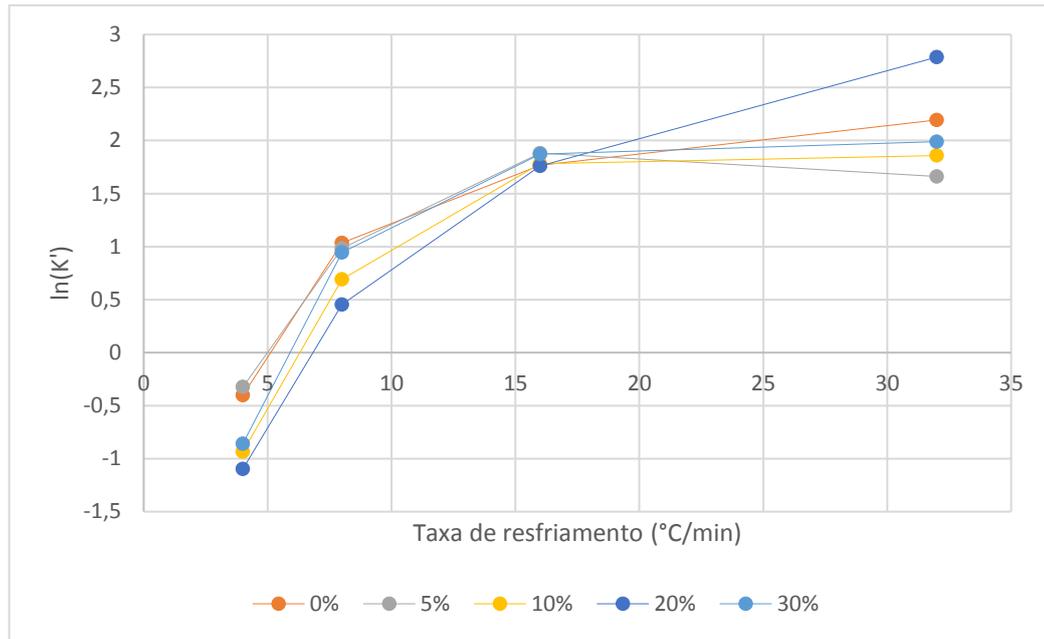


Figura 34: Variação de K' com a taxa de resfriamento para compósitos de diferentes composições.

O modelo Pseudo-Avrami tem valor empírico e, para as condições de composição e taxas de resfriamento aqui testadas, mostrou-se adequado para aplicações em que discrepâncias de cerca de 5% na cristalinidade relativa sejam aceitáveis. Vale ressaltar que as diferenças entre as previsões do modelo e os dados reais são da mesma ordem de grandeza da reprodutibilidade do DSC, investigada por Höhne, Hemminger e Flammersheim (2003) e por Wellen *et al.* (2013).

4.4 TESTES MECÂNICOS

4.4.1 Ensaios de tração

A partir dos ensaios de tração, foram obtidos, para cada corpo de prova testado, os valores da tensão na força máxima, a deformação específica na ruptura e o módulo elástico (ou módulo de Young); com relação a este último, será reportada aqui a razão obtida entre o módulo de cada material e o módulo do PCL puro. Os valores médios destes parâmetros para cada tipo de material estão expostos na Tabela 8.

Tabela 8: Valores médios das propriedades de tração e desvios padrões.

Material	Tensão na força máxima (MPa)	Deformação específica na ruptura (%)	Módulo de Young/ Módulo de Young do PCL
PCL puro processado	15,60 ± 0,60*	1512 ± 45	1,00
PCL-5% fibra	15,31 ± 0,19	61 ± 20	1,08
PCL-10% fibra	15,71 ± 0,81	22 ± 2	1,19
PCL-20% fibra	17,33 ± 0,39	19 ± 3	1,47
PCL-30% fibra	18,76 ± 0,75	15 ± 1	1,76
PCL-10% fibra modificada	16,42 ± 0,20	26 ± 1	1,12
PCL-20% fibra modificada	18,87 ± 0,56	20 ± 1	1,50

*No caso do PCL puro, o gráfico de tensão *versus* deformação apresentou comportamento diferente dos demais materiais: o valor máximo da tensão ao longo do ensaio ocorreu na ruptura, após a fase de escoamento. Neste caso, o valor apresentado na Tabela 8 corresponde à tensão no pico anterior à fase de escoamento, que para todos os outros materiais coincide com a tensão na força máxima ao longo do ensaio.

Pode-se observar que a tensão na força máxima apresenta valores levemente maiores nos compósitos com proporções de fibra a partir de 20%, ou seja, compósitos com 20 ou 30% de fibra são levemente mais resistentes que o polímero puro, evidenciando uma contribuição positiva do reforço. O polímero puro e os compósitos com 5 e 10% de fibra não mostraram diferenças significativas para este parâmetro, no nível de 95% de confiança.

Com relação à deformação específica na ruptura, esta cai drasticamente com a adição de 5% de fibra ao PCL puro. No entanto, nos sucessivos aumentos do teor de fibra nos compósitos, a deformação específica na ruptura diminui mais suavemente. Sendo assim, pode-se dizer que a adição de pequenas quantidades de fibra já é suficiente para diminuir muito a deformação específica na ruptura, porém, adicionando-se maiores quantidades de fibra, chega-se a um ponto em que este parâmetro não diminui mais.

Para o módulo de Young, os valores aumentam com o aumento do teor de fibra no material (os valores relativos a 5 e 10% de fibra, porém, não são estatisticamente diferentes no nível de 95% de confiança). Com 30% de fibra, o módulo de Young aumenta em mais de 70% em relação ao polímero puro; ou seja, a adição de fibra torna o material mais rígido, o que pode ser útil dependendo da aplicação desejada.

Marrakchi *et al.* (2012), em seu trabalho com compósitos de PCL com fibra vegetal, também reportaram que o aumento do teor de fibra diminui a elongação nos compósitos e que estes possuem módulo de Young maior que o PCL puro.

Entre todos os comparativos entre fibra natural e modificada, o único que apresentou diferença estatisticamente significativa no nível de 95% de confiança foi o da tensão na força máxima para os compósitos com 20% de fibra, que mostrou que, para esta quantidade de carga, a modificação de superfície nas fibras tornou o compósito capaz de suportar tensões um pouco maiores, comparando-se com o compósito com fibra natural.

Da Tabela 8, observa-se que, com relação à tensão na força máxima, o desempenho do compósito com 20% de fibra modificada é semelhante ao resultado para o compósito com 30% de fibra natural, ambos com desempenho cerca de 20% maior que o polímero puro.

Desta forma, pode-se dizer que o aumento no teor de fibra causa aumento na resistência à tração, diminuição na elongação na ruptura e aumento no módulo de Young do compósito. Além disso, a modificação de superfície na fibra mostrou melhorar a resistência do compósito para teor de fibra de 20%.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, compósitos de poli(caprolactona) reforçados com fibra de coco foram preparados em misturador interno, o qual funciona como reômetro de torque, e analisados por DSC e ensaios de tração.

A análise reológica indicou que o índice de pseudoplasticidade do polímero puro foi de 0,95 e que o aumento no teor de fibra gera aumento na viscosidade e diminuição no índice de pseudoplasticidade dos compósitos. Nas misturas com fibras modificadas, o torque corrigido no estágio final foi um pouco menor que nas misturas equivalentes com fibras naturais, indicando que os compósitos com fibras modificadas são mais fáceis de processar que os equivalentes com fibras naturais. Houve indícios de degradação incipiente nos compósitos com teor de fibra a partir de 20%.

As análises de DSC indicaram que a presença de fibra antecipa o processo de cristalização da matriz polimérica, o qual ocorre em temperaturas mais altas. A cristalinidade absoluta desenvolvida no evento de cristalização a partir do fundido, no entanto, não foi afetada pela presença da fibra. A modificação de superfície aplicada às fibras não levou a diferenças significativas no comportamento de cristalização dos compósitos.

A cinética de cristalização não isotérmica dos compósitos foi modelada de acordo com o modelo de Avrami modificado, o qual apresentou bom ajuste aos dados experimentais, com discrepâncias máximas em torno de 5 pontos percentuais para a cristalinidade relativa.

Os ensaios de tração mostraram que o aumento do teor de fibra no compósito gera aumento no módulo de Young do material, tornando-o mais rígido, e gera diminuição na deformação na ruptura. Adicionalmente, compósitos com teor de fibra de 20 ou 30% suportam tensões maiores que o polímero puro sem se deformar permanentemente. A modificação de superfície realizada, que consistiu em mercerização seguida de acetilação, melhorou a resistência à tração no compósito com 20% de fibra, equiparando o resultado deste ao do compósito com 30% de fibra. A tensão na força máxima para estes dois compósitos foi cerca de 20% maior que para o polímero puro, indicando que o reforço foi efetivo e que a modificação de superfície potencializou este efeito. Os compósitos desenvolvidos são interessantes pois, com a fibra de coco, o material se torna mais barato, mais leve, mais rígido e com boa resistência à tração.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterizar as fibras naturais e modificadas, para comprovar a efetividade da modificação química na substituição de grupos hidroxila por grupos acetila, incluindo a determinação do grau de substituição;
- Avaliar a resistência dos compósitos ao impacto, característica de desempenho mecânico importante em várias aplicações;
- Estudar a influência do tamanho das fibras sobre as propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com polioleofinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 883-00. **Standard Terminology Relating to Plastics**, New York, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 638-02a. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2002.
- ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR: UFPR, 2005.
- ARAÚJO, J. R.; MANO, B.; TEIXEIRA, G. M.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M-A de. Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 11, p. 1637-1644, 2010.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: J. Wiley, 1984.
- BINICI, H.; AKSOGAN, O.; BODUR, M. N.; AKCA, E.; KAPUR, S. Thermal isolation and mechanical properties of fibre reinforced mud bricks as wall materials. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 4, p. 901- 906, 2007.
- BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; ANGRIZANI, C. C. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. **Polímeros**, v. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.
- BRAZEL, C. S.; ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 3. ed. Hoboken: J. Wiley, 2012.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications**. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CAMPBELL, F. C. **Structural Composite Materials**. 1. ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2010.
- CANEDO, E. L. **Introdução à Cristalização de Polímeros**. Estudo Dirigido DEQ/UFPE, Recife, 2015.

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

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

CAO, Y.; SHIBATA, S.; FUKUMOTO, I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 3, p. 423-429, 2006.

CERQUEIRA, D. A.; RODRIGUES FILHO, G.; CARVALHO, R. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de Acetato de Celulose Obtido a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar por H-RMN. **Polímeros**, v. 20, n.2, p. 85-91, 2010.

CHEN, D. R.; BEI, J. Z.; WANG, S. G. Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 3, p. 455-459, 2000.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nano-biocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.45, n.13, p. 1503 – 1510, 2007.

CORRADINI, E.; ROSA, M. de F.; MACEDO, B. P. de; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 3, p. 837-846, 2009.

CORRADINI, E.; FERREIRA, F. C.; AGNELLI, J. A. M.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; ROSA, M. F. Absorção de Água, Solubilidade em Água, Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Compósitos de Glúten de Milho e Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) Reforçados com Fibras de Coco Verde. **Polímeros**, v. 23, n. 6, p. 807- 813, 2013.

COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUM, M. C.; CASTRO, A. M. Degradação microbológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Química Nova**, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry Ultrastructure Reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis- Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Substituição da Fibra de Vidro por Fibra de Bananeira em Compósitos de Polietileno de Alta Densidade. Parte 1. Avaliação Mecânica e Térmica. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.

HEJNA, A.; FORMELA, K.; SAEB, M. R. Processing, mechanical and thermal behavior assessments of polycaprolactone/agricultural wastes biocomposites. **Industrial Crops and Products**, 76, p. 725-733, 2015.

HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W. F.; FLAMMERSHEIM, H.-J. **Differential Scanning Calorimetry**. 2. ed. Springer, 2003.

HUANG, Y.; LIU, H.; HE, P.; YUAN, L.; XIONG, H.; XU, Y.; YU, Y. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Modified Bamboo Fiber/PCL Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 2119–2125, 2010.

ISHIZAKI, M. H.; VISCONTE, L. L. Y.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A. M., LEBLANC, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.

JEZIORNY, A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC. **Polymer**, v. 19, n. 10, p. 1142-1144, 1978.

KELLY, A.; MORTENSEN, A. Composite Materials: Overview. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, 2. ed., p. 1361-1371, 2001.

KIM, J. T.; NETRAVALI, A. M. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 9, p. 1245- 1252, 2010.

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

LAUTERT, J.; FREIRE, E.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M. Caracterização de compósitos de hdpe com fibras de algodão e acrílica. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 8, 2005, Águas de Lindóia, SP. **Anais**. 2005. p. 1276-1278.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIA, T. R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli(ϵ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 339-344, 2010.

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 19, n. 2, p. 255-266, 2010.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T. de.; NASCIMENTO, J. W. B. do; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. da. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.7, p.783–788, 2010.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T. de.; NASCIMENTO, J. W. B. do; VASCONCELOS, R. F.; DANTAS, J. M. E. Avaliação dos efeitos da acetilação nas propriedades das fibras de caroá. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.1, p.84–89, 2011.

LUZ, S. M.; DEL TIO, J.; ROCHA, G. J. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO JR, A. P. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect

of acetylation on mechanical and thermal properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1362-1369, 2008.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MANDELKERN, L. **Crystallization of Polymers**, Volume 1: Equilibrium Concepts. 2nd Edition. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 2002.

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

MARRAKCHI, Z.; OUESLATI, H.; BELGACEM, M. N.; MHENNI, F.; MAURET, E. Biocomposites based on polycaprolactone reinforced with alfa fibre mats. **Composites: Part A**, v. 43, p. 742-747, 2012.

MARTINS, G. S.; IOZZI, M. A.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli(Cloreto de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 5, p. 326-333, 2004.

MEIRELES, C. S. **Síntese e caracterização de membranas de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, e blendas de acetato de celulose com poliestireno de copos plásticos descartados**. Dissertação de Mestrado. Uberlândia, MG: UFU, 2007.

MONTEIRO, S. N.; TERRONES, L. A. H.; CARVALHO, E. A. de; ALMEIDA, J. R. M. d'. Efeito da Interface Fibra/ Matriz Sobre a Resistência de Compósitos Poliméricos Reforçados com Fibras de Coco. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, p. 395-402, 2006.

MONTEIRO, S. N.; RODRIGUEZ, R. J. S.; LOPES, F. P. D.; SOARES, B. G. Efeito da Incorporação de Fibras de Coco no Comportamento Dinâmico-mecânico de Compósitos com Matriz Poliéster. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 5, n. 2, p. 111-115, 2008.

MONTEIRO S. N.; LOPES, F. P. D.; FERREIRA, A. S.; NASCIMENTO, D. C. O. Natural Fiber Polymer Matrix Composites: Cheaper, Tougher And environmentally friendly. **JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, v. 61, n. 1, p. 17-22, 2009.

MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, C. R. de. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 4, p. 274-278, 2004.

MUCHA, M.; TYLMAN, M.; MUCHA, J. Crystallization kinetics of polycaprolactone in nanocomposites. **Polimery**, v. 60, n. 11-12, p. 686- 692, 2015.

OLIVEIRA, T. A.; TEIXEIRA, A.; MULINARI, D. R.; GOULART, S. A. S. Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos Pebd reforçados com Fibras de Coco Verde. **Cadernos UniFOA**, n. 14, dez. 2010.

PEREIRA, C. L. **Aproveitamento do resíduo do coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural**. Tese de Doutorado. Pirassununga, SP: USP, 2012.

PEREIRA, P. H. F.; ROSA, M. de F.; CIOFFI, M. O. H.; BENINI, K. C. C. de C.; MILANESE, A. C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 9-22, 2015.

PERSTORP, **CAPA® Polycaprolactones- CAPA® 6100, 6106S, 6109S, 6250, 6400, 6406, 6430, 6500, 6500C, 6501, 6501S, 6502S, 6503, 6505, 6506, 6506S, 6800, and 6806- Material Safety Data Sheet**, 2007. Disponível em: <http://www.chairsidesplint.com/docs/thermo-beads-cap6500_070321.pdf>. Acesso em: 15 set. 2016.

PLASTIC WORLD, **Polycaprolactone (InstaMorph, Shapelock, Friendly plastic...)**. Disponível em: <http://plasticworld.ca/store/index.php?main_page=product_info&products_id=129>. Acesso em: 27 abr. 2016.

QYRESEARCHREPORTS. **Soaring Demand for Polycaprolactone in Automotive and Medical Devices Industries to Boost Global Polycaprolactone Market**. Disponível em: <<http://www.qyresearchreports.com/news/soaring-demand-for-polycaprolactone-in-automotive-and-medical-devices-industries-to-boost-global-polycaprolactone-market.htm>>. Acesso em: 29 nov. 2016.

SABOYA, D. **Visão geral sobre polímeros biodegradáveis**. 7ª Semana de Polímeros. IMA-UFRJ, 2013. Disponível em: <<http://www.ima.ufrj.br/wp-content/uploads/2013/11/30-13.45-Pol%C3%ADmeros-biodegrad%C3%A1veis.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2016.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 215-220, 2010.

SINHA, V. R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA, A.; TREHAN, A. Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, p. 1-23, 2004.

SPINACÉ, M. A. S.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI, T. A.; PAOLI, M-A. de. Poliolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal vs. Curauá. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 168-174, 2011.

Tecnología de los plásticos, **Policaprolactona (PCL)**. Disponível em: <<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.br/2012/11/policaprolactona-pcl.html>>. Acesso em: 27 abr. 2016.

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

TRAINER, M. A.; CHARLES, T. C. The role of PHB metabolism in the symbiosis of rhizobia with legumes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 71, n. 4, p. 377-386, 2006.

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

VELOSO, Y. M. da S.; SOUZA, I. E. S.; SANTOS, J. V. dos; LEITE, M. S. Reutilização da fibra da casca do coco verde para a produção de matéria prima industrial. **Cadernos de Graduação- Ciências Exatas e Tecnológicas**, Sergipe, v. 1, n. 17, p. 91-98, out. 2013.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência e Tecnologia de Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

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

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

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, 2010.

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

YANG, F.; QIU, Z. Preparation, Crystallization, and Properties of Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 3, p. 1426 – 1434, 2010.

ZELLNER, L. **Capa™ for bioplastics- Turning biopolymers into the plastic of natural choice**. Perstorp, [201?]. 22 slides, color. Disponível em: <https://www.perstorp.com/~media/files/perstorp/presentations/capa%20for%20bioplastics_140402%20ext.ashx>. Acesso em: 18 jul. 2016.

ZOLLER, P.; WALSH, D. **Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers**. Technomic: Lancaster PA, 1995.

APÊNDICES

APÊNDICE A- CÁLCULO DAS MASSAS DE POLÍMERO E FIBRA

Para o cálculo das massas de fibra e polímero necessárias para cada composição de mistura (dada em fração mássica), foi necessário conhecer os valores de densidade desses dois materiais ou, alternativamente, seus volumes específicos. A densidade da fibra de coco foi considerada $1,2 \text{ g/cm}^3$, média dos valores determinados por Annunciado (2005) e Pereira (2012), ambos por picnometria. Utilizou-se a suposição de que a densidade da fibra de coco não varia de forma considerável com a temperatura. Para o PCL, foram utilizados os dados de volume específico em função da temperatura fornecidos por Zoller e Walsh (1995), que trazem $0,8744 \text{ cm}^3/\text{g}$ nas condições de alimentação ($T=29,8 \text{ }^\circ\text{C}$) e $1,00 \text{ cm}^3/\text{g}$ na temperatura da parede da câmara ($150 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para calcular as massas de fibra e polímero em cada mistura, calculou-se previamente o volume específico de cada mistura como sendo uma média ponderada dos volumes específicos (inversos das densidades) de seus componentes na temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, como mostra a Equação A1.

$$v_{mistura}(150^\circ C) = w v_{fibra}(150^\circ C) + (1-w)v_{polímero}(150^\circ C) \quad (A1)$$

Onde $v_{mistura}(150^\circ C)$ é o volume específico da mistura na temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, w é a fração mássica de fibra no compósito e $v_{fibra}(150^\circ C)$ e $v_{polímero}(150^\circ C)$ são os volumes específicos da fibra e do polímero a $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

O volume livre da câmara era 310 cm^3 e a fração a ser ocupada pelo material nas condições de processamento foi estabelecida como $0,72$. Uma vez determinado o volume específico de cada mistura e conhecendo-se o volume a ser ocupado no misturador (72% do volume livre, que corresponde a aproximadamente 223 cm^3), calculou-se a massa total relativa a cada composição, dividindo-se o volume ocupado pelo volume específico de cada mistura. Com a massa total de cada composição e o percentual em massa de fibra correspondente a cada uma, calculou-se a massa de fibra e de polímero para cada composição de mistura. É importante também verificar se, nas condições de alimentação, o fator de preenchimento da câmara se encontra na faixa de $0,6$ a $0,9$, para que se tenha boas condições de mistura desde o início (CANEDO; ALVES, 2015). Para isso, deve-se calcular o volume ocupado pelo material na

temperatura inicial, multiplicando a massa da mistura pelo volume específico da mistura na temperatura inicial, e então dividir este volume pelo volume livre da câmara, obtendo-se assim o fator de preenchimento na temperatura inicial. Os valores calculados de todos estes parâmetros se encontram na Tabela A1.

Tabela A1: Dados do cálculo das massas de polímero e fibra para cada composição de mistura.

Percentual de fibra (%) m/m	$\nu_{mistura}(29,8^{\circ}C)$ (cm ³ /g)	$\nu_{mistura}(150^{\circ}C)$ (cm ³ /g)	m _{mistura} (g)	m _{PCL} (g)	m _{fibra} (g)	f(T=29,8°C)
0	0,87	1,00	223	223	0	0,62
5	0,87	0,99	225	214	11	0,63
10	0,87	0,98	228	205	23	0,64
20	0,86	0,96	232	186	46	0,64
30	0,86	0,95	235	165	70	0,65