

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

Tatiara Gomes de Almeida

**COMPÓSITOS DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) E FIBRA DE
BABAÇU: EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO TIPO E TEOR DE CARGA**

Campina Grande – PB

2019

Tatiara Gomes de Almeida

**COMPÓSITOS DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) E FIBRA DE
BABAÇU: EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO TIPO E TEOR DE CARGA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo (*in memorian*)

Prof.^a Dr.^a Laura Hecker de Carvalho

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2019

A447c

Almeida, Tatiara Gomes de.

Compósitos de poli(butileno adipato-co-tereftalato) e fibra de babaçu: efeito do processamento e do tipo e teor de carga / Tatiara Gomes de Almeida. – Campina Grande, 2019.

148 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

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

Referências.

1. Polímeros Biodegradáveis. 2. PBAT. 3. Compósitos. 4. Babaçu – Biodegradação. 5. Biodegradação – Efeito do Processamento – Babaçu. I. Canedo, Eduardo Luis. II. Carvalho, Laura Hecker de. III. Título.

CDU 678.83:620.1(043)

VITAE DA CANDIDATA

- Especialização em Segurança do Trabalho pela Faculdade Maurício de Nassau (2018).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2015).
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2013).

TATIARA GOMES DE ALMEIDA

COMPOSITOS DE POLI (BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) E FIBRA DE BABAÇU: EFEITO DO PROCESSAMENTO E DO TIPO TEOR DE CARGA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 20/02/2019

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

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

Dr. Tomas Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG

Dr.^a Dayane Diniz de Sousa Moraes
Examinadora Externa
UAEMa/PNPD/CAPEs/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese ao meu saudoso orientador e amigo Eduardo Luis Canedo (in memoriam) que nos deixou há pouco tempo mas que foi fundamental para a concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e determinação que sempre me concedeu para concretizar essa jornada.

Aos meus pais, Irenilde e Luiz Carlos, e a meus irmãos, Tatiane e Thalles Luiz, por todo o amor, cuidado e orgulho pelas minhas conquistas.

Ao meu esposo, Higo Lidemberg, por todo o incentivo, compreensão, companheirismo e paciência em cada momento de todo esse ciclo da minha caminhada.

Ao meu filho amado, Heitor, que ainda no ventre esteve comigo por muitas noites em claro para finalizar este trabalho.

Ao meu orientador e amigo, Eduardo Luis Canedo (*in memoriam*), por ter estado sempre presente, por ter me ensinado muito do que sei, por ter se preocupado comigo em todos os momentos, por ter se dedicado a este trabalho, por ter me incentivado a me especializar sempre, por tudo o que aqui não consigo externar pela tristeza em não tê-lo presente fisicamente para assistir e participar da conclusão deste projeto. A ele meu eterno agradecimento.

À minha querida orientadora, Laura Hecker de Carvalho, que me deu a primeira oportunidade na pesquisa científica e desde então me acolheu com muito carinho e paciência.

Ao meu grupo de pesquisa na UFCG por estarem sempre disponíveis para ajudar com este trabalho.

À Fernanda Menezes e Vithória Alexandre, por terem me aceitado como orientadora não oficial em seus trabalhos de Mestrado.

Aos meus queridos amigos e colegas da UFCG, em especial João Emídio e Dayanne, por toda amizade e contribuição.

À Renate Wellen, por me atender sempre e por ter sido uma das reponsáveis por meu crescimento acadêmico.

À minha orientadora, Katharina Koschek, que me recebeu e instruiu durante o período sanduíche deste Doutorado no Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM, em Bremen na Alemanha.

À todo o grupo de pesquisa OE445 do IFAM, pela acolhida e paciência.

À todos os brasileiros que participavam junto comigo do AzA Meeting em Bremen, especialmente à Stephani Stamboroski e Vinicius Beber, pela recepção, disponibilidade e amizade.

À Danyelle Campos e Heloísa Pimenta, que foram minha família na Alemanha.

À Maria do Socorro Canedo, por sempre abrir as portas de sua casa para as reuniões referentes à esta pesquisa.

Às bancas examinadoras em todos os estágios desta Tese (Projeto, Seminário, Qualificação e Defesa), por todas as instruções para melhorar este trabalho.

Ao professor Reginaldo Severo por me dar a oportunidade de realizar o Estágio Docência ministrando uma de suas disciplinas.

À Cordenação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a todos os funcionários, em especial, Márcia, André, Emanuel e ao senhor Gilberto pela cooperação e disponibilidade na realização de ensaios.

À CAPES pelo financiamento desta pesquisa.

À todos que contribuíram para a concretização deste trabalho.

RESUMO

O efeito do processamento e do tipo e do teor de duas variações de uma fibra vegetal extraídas do coco do babaçu e do tipo de processamento na estrutura, propriedades térmicas, reológicas, mecânicas, absorção de água e na biodegradabilidade de compósitos de poli(butileno adpato-co-tereftalato) – PBAT/babaçu foi avaliado. Compósitos de PBAT com 10, 20 e 30% da fibra micronizada do mesocarpo e da fibra do epicarpo do coco do babaçu foram produzidos em um misturador interno de laboratório, e caracterizados por reometria de torque. As composições extrusadas e injetadas foram caracterizadas por FTIR, MO, MEV, MFI, DSC e TGA. A absorção de água, propriedades mecânicas e biodegradabilidade em solo também foram determinadas. O efeito do tipo de processamento adotado foi avaliado por reometria de placas paralelas, índice de fluidez, MO e DSC. Os resultados obtidos mostram que, no processo de extrusão, a energia específica é dependente do tipo de carga empregada e independente do seu teor. Através do estudo reológico foi possível estimar a degradação do PBAT e dos compósitos durante o processamento, que é dependente do tipo e teor de carga. A microscopia evidenciou a diferença morfológica entre as cargas e que esta é preservada nos compósitos. O tipo e teor de carga, bem como o tipo de processamento, afetaram os parâmetros de cristalização e fusão dos compósitos. A presença da carga enrijeceu e reduziu a resistência do PBAT, e as propriedades mecânicas dependem do teor da carga empregado. A presença das cargas vegetais elevou significativamente a capacidade e a taxa de absorção de água, que se mostraram dependentes do tipo e teor de carga. A incorporação do babaçu tende a acelerar a biodegradação do PBAT. A maior intensidade do processamento refletiu em menor viscosidade, maior dispersão da carga vegetal e um moderado efeito nas características térmicas do material. Produtos baseados em PBAT/babaçu são biodegradáveis, ambientalmente corretos e econômicos e suas propriedades permitem que sejam utilizados em diversas aplicações. O babaçu pode ser usado para produzir compósitos de baixo custo sem danos significativos às propriedades do PBAT.

Palavras-chave: Compósitos. PBAT. Babaçu. Biodegradação. Efeito do processamento.

POLY (BUTYLENE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE) AND BABASSU FIBER COMPOUNDS: EFFECT OF THE PROCESSING AND OF THE FIBER TYPE AND CONTENT

ABSTRACT

The effect of the processing, type and content of two variations of a plant fiber extracted from babassu coconut and the type of processing in the structure, thermal, rheological, mechanical properties, water absorption and biodegradability of poly (butylene adipate-co-terephthalate) – PBAT/babassu compounds were evaluated. PBAT composites with 10, 20 and 30% of micronized fiber from the mesocarp and epicarp fiber of babassu coconut were produced in an internal laboratory mixer, and characterized by torque rheometry. The compositions were extruded, injection molded and characterized by FTIR, MO, MEV, MFI, DSC and TGA. Water absorption, mechanical properties and soil biodegradability were also determined. The effect of the type of processing adopted was evaluated by parallel plate rheometry, melt flow index, MO and DSC. Results show that, in the extrusion process, the specific energy is dependent on the type of filler employed and independent of its content. The rheological study allowed to estimate the degradation of the PBAT and the composites during processing, which was shown to be dependent on fiber type and content. Optical microscopy evidenced the morphological difference between the loads and that this is preserved in the composites. The type and loading content, as well as the type of processing, affected the crystallization and melting parameters of the composites. Fiber incorporation stiffened and weakened the PBAT, and mechanical properties were dependent on load content. The presence of vegetable fibers significantly increased the capacity and rate of water absorption, which were shown to be dependent on the type and content of filler. Babassu incorporation tends to accelerate PBAT biodegradation. Higher processing intensity resulted in lower viscosity, higher dispersion of the vegetable load and had a moderate effect on the thermal characteristics of the systems. PBAT/babassu based products are biodegradable, environmentally friendly and economical and their properties allow them to be used in different applications. Babassu fillers can be used to produce lower cost composites without significant damage to the properties of PBAT.

Keywords: Composites. PBAT. Babassu. Biodegradation. Processing effect.

PUBLICAÇÕES

SANTOS, T. T.; ALMEIDA, T. G.; PEREIRA, C. A. B.; AGRAWAL, P.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Rheological characteristics PBAT/organoclay compounds. Aceito para publicação em **REM – International Engineering Journal** (2018).

SOUSA, F. M.; COSTA, A. R. M.; REUL, L. T. A.; CAVALCANTI, F. B.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, T. G.; CANEDO, E. L. Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, DOI: 10.1007/s00289-018-2428-5, 2018.

FALCÃO, G. A. M.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films. Part 2: Effect of UV aging on permeability, mechanical properties and biodegradation. **Polymer Bulletin**, DOI: 10.1007/s00289-018-2385-z, 2018.

FRANÇA, D. C.; ALMEIDA, T. G.; ABELS, G.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; WELLEN, R. M. R.; HAAG, K.; KOSCHEK, K. Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. **Journal of Natural Fibers**, DOI: 10.1080/15440478.2018.1441092, 2018.

PEREIRA, C. A. B.; AZEVEDO, J. B.; ALMEIDA, T. G.; CANEDO, E. L. Estudo do Processamento de Compósitos de Polipropileno/Pó de Madeira em Extrusora de Dupla Rosca Corrotacional. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 13, p. 23-36, 2018.

MARINHO, V. A. D.; ALMEIDA, T. G.; CANEDO, E. L. Coeficiente de transferência de calor em extrusoras e misturadores – uma revisão crítica. Aceito para publicação em **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)** (2018).

MARINHO, V. A. D.; ALMEIDA, T. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Aditivização e biodegradação de compósitos PHB/Babaçu. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 13, p. 37-41, 2018.

SOUSA, F. M.; ALMEIDA, T. G.; CANEDO, E. L.; BASBOSA, R. C.; FOOK, M. V. L. Síntese e caracterização de membranas porosas de quitosana com hidroxiapatita obtida a partir da casca do ovo de galinha. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 12, p. 205-211, 2017.

ALMEIDA, T. G.; COSTA, A. R. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. PHB/bentonite compounds. Effect of clay modification and thermal aging on properties. **Materials Research**, v. 20, p. 1503-1510, 2017.

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

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

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade repetitiva do copolímero PBAT.	28
Figura 2 – Estrutura química da celulose.	29
Figura 3 – Pontes de hidrogênio nas moléculas de celulose.	30
Figura 4 – Estrutura química da lignina.	31
Figura 5 – Participação das grandes regiões do país na produção dos principais produtos da extração vegetal.	33
Figura 6 – (a) Planta (palmeira) e (b) frutos (cocos) de babaçu.	33
Figura 7 – Partes constituintes do fruto do babaçu.	34
Figura 8 – Fibra micronizada do mesocarpo (a) e fibra do epicarpo (b) do coco do babaçu.	44
Figura 9 – Seção transversal do misturador interno de laboratório com rotores tipo roller (Canedo, 2017).	46
Figura 10 – Parâmetros geométricos da seção transversal de um misturador interno (Canedo, 2017).	47
Figura 11 – Seção transversal do barril (a) e de uma rosca (b) da extrusora de dupla rosca utilizada neste trabalho, mostrando as dimensões críticas (Alves, 2012).	49
Figura 12 – Típicos elementos de rosca de dois filetes (bilobais) utilizados para configurar a rosca no presente trabalho: elemento de transporte (a) e bloco de malaxagem de 5 discos (b) (Canedo, 2017).	50
Figura 13 – Configuração da extrusora utilizada no presente trabalho. Na rosca: elementos de transporte em preto, blocos de malaxagem positivos em azul, blocos de malaxagem neutros em verde e elementos restritivos em vermelho.	51
Figura 14 – Corpos de prova para ensaio de tração tipo I.	61
Figura 15 – Corpo de prova para os testes de absorção de água.	62
Figura 16 – Efeito da composição e da velocidade de rotação das roscas na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora de dupla rosca com a configuração de rosca padrão.	65
Figura 17 - Aspecto visual dos filmes obtidos por prensagem a partir do material processado no misturador interno: PBAT (a), PBAT/10% meso (b), PBAT/20% meso (c), PBAT/10% epi (d) e PBAT/20% epi (e).	66
Figura 18 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o PBAT e compósitos PBAT/mesocarpo de babaçu processados em misturador interno.	67
Figura 19 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o PBAT e compósitos PBAT/epicarpo de babaçu processados em misturador interno.	67
Figura 20 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento em misturador interno do PBAT e compósitos PBAT/babaçu no intervalo 10-20 min.	68

Figura 21 – Torque ajustado a 200°C como função do tempo para o processamento de PBAT e compósitos PBAT/babaçu no intervalo 15-20 min.....	69
Figura 22 – Taxa de variação relativa do torque ajustado (taxa de degradação) no intervalo de 15-20 min para o PBAT puro e os compósitos PBAT/babaçu.	71
Figura 23 – Torque ajustado médio no intervalo de 15-20 min para o PBAT puro e os compósitos PBAT/babaçu.	71
Figura 24 – Taxa de variação relativa da massa molar média (taxa de degradação) no intervalo de 15-20 min para o PBAT puro e os compósitos PBAT/babaçu.	72
Figura 25 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o PBAT processado no misturador interno, extrusado e injetado.	73
Figura 26 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o compósito PBAT/10% meso processado no misturador interno, extrusado e injetado.	74
Figura 27 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o compósito PBAT/10% epi processado no misturador interno, extrusado e injetado.	75
Figura 28 – Espectro do infravermelho do PBAT e compósitos PBAT/babaçu.	76
Figura 29 – Detalhe do espectro do infravermelho na região entre 3000 e 2800 cm^{-1} (a) e em torno de 3400 cm^{-1} (b, c).	77
Figura 30 – Microfotografias óticas do PBAT/10% babaçu (4×) processado no misturador interno: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	79
Figura 31 – Microfotografias óticas do PBAT/20% babaçu (4×) processado no misturador interno: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	79
Figura 32 – Microfotografias óticas do PBAT/30% babaçu (4×) processado no misturador interno: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	79
Figura 33 – Microfotografias óticas do PBAT/10% babaçu (4×) processado na extrusora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	81
Figura 34 – Microfotografias óticas do PBAT/20% babaçu (4×) processado na extrusora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	81
Figura 35 – Microfotografias óticas do PBAT/10% babaçu (4×) processado na injetora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	82
Figura 36 – Microfotografias óticas do PBAT/20% babaçu (4×) processado na injetora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).	83
Figura 37 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT puro com magnificação de 100× (a) e 500× (b).....	84
Figura 38 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/10% meso com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).....	85
Figura 39 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/20% meso com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).....	86
Figura 40 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/10% epi com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).....	87
Figura 41 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/20% epi com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).....	88

Figura 42 – Índice de fluidez do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno.	89
Figura 43 – Índice de fluidez do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu processados na extrusora.	90
Figura 44 – Índice de fluidez do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu injetados..	91
Figura 45 – Índice de fluidez do PBAT puro e dos compósitos PBAT/babaçu segundo o tipo de processamento adotado.	92
Figura 46 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo de babaçu.	93
Figura 47 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de epicarpo de babaçu.	94
Figura 48 – Curvas DSC no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.....	94
Figura 49 – Avaliação dos picos de cristalização.	95
Figura 50 – Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	96
Figura 51 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).....	97
Figura 52 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).....	98
Figura 53 – Curvas DSC no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.....	99
Figura 54 – Evolução da fração fundida durante o reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	100
Figura 55 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d)..	101
Figura 56 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d)..	102
Figura 57 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu.....	103
Figura 58 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu.....	103

Figura 59 – Curvas DSC no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	104
Figura 60 – Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	105
Figura 61 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).	106
Figura 62 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).	107
Figura 63 – Curvas DSC no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	108
Figura 64 – Evolução da fração fundida durante o reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	108
Figura 65 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).	110
Figura 66 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).	111
Figura 67 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu.	112
Figura 68 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu.	112
Figura 69 – Curvas DSC no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	113
Figura 70 – Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	114
Figura 71 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).	115
Figura 72 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).	116
Figura 73 – Curvas DSC no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	117
Figura 74 – Evolução da fração fundida durante o reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.	117

Figura 75 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).	119
Figura 76 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).	120
Figura 77 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido.	121
Figura 78 – Parâmetros de fusão.	123
Figura 79 – Curvas termogravimétricas dos compósitos PBAT/meso (a) e PBAT/epi (b) processados no misturador interno.	124
Figura 80 – Curva termogravimétrica do PBAT puro processado no misturador interno.	125
Figura 81 – Curvas termogravimétricas do mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu (Cipriano, 2016).....	125
Figura 82 – Curvas termogravimétricas para os compósitos PBAT/meso contendo 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de mesocarpo de babaçu processados no misturador interno.	126
Figura 83 – Curvas termogravimétricas para os compósitos PBAT/meso contendo 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de epicarpo de babaçu processados no misturador interno.	126
Figura 84 – Tensão versus deformação para o PBAT puro e seus compósitos com mesocarpo e epicarpo de babaçu.	129
Figura 85 – Módulo elástico para o PBAT puro e seus compósitos com 10 e 20% de mesocarpo e epicarpo de babaçu.	130
Figura 86 – Resistência à tração para o PBAT puro e seus compósitos com 10 e 20% de mesocarpo e epicarpo de babaçu.	130
Figura 87 – Energia dissipada por unidade de volume para o PBAT puro e seus compósitos com 10 e 20% de mesocarpo e 10% de epicarpo de babaçu.	131
Figura 88 – Absorção de água em função do tempo para todos os testes.	133
Figura 89 – Capacidade de absorção de água para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.	134
Figura 90 – Absorção de água em função do tempo para todos os testes (escala logarítmica).....	134
Figura 91 – Parâmetro cinético K para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.	136
Figura 92 – Expoente cinético n para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu. ..	136
Figura 93 – Constante cinética k para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu. .	137
Figura 94 – Variação dimensional do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.....	138
Figura 95 – Variação de massa em função do tempo de biodegradação do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.	139
Figura 96 – Aspecto visual da superfície das amostras de PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu em diferentes tempos de biodegradação.	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades típicas do Ecoflex® (Yamamoto <i>et al.</i> , 2002).	43
Tabela 2 – Características químicas do solo simulado utilizado para o ensaio de biodegradação.....	44
Tabela 3 – Parâmetros geométricos do Haake Rheomix 3000 com rotores tipo <i>roller</i>	48
Tabela 4 – Parâmetros geométricos da extrusora SJ-20.	49
Tabela 5 – Parâmetros técnicos da extrusora SJ-20.....	50
Tabela 6 – Configuração da rosca.	51
Tabela 7 – Massa dos materiais para processamento na extrusora.	52
Tabela 8 – Processamento da matriz pura e dos seus compósitos na extrusora.....	64
Tabela 9 – Espessura média dos filmes obtidos.	65
Tabela 10 – Massa dos materiais para processamento no misturador interno.	66
Tabela 11 – Parâmetros no estágio final de processamento (15-20 min).	70
Tabela 12 – Altura relativa do pico a 3400 cm^{-1} dos compósitos PBAT/babaçu.....	78
Tabela 13 - Tamanho de partícula nos compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno.	80
Tabela 14 – Índice de fluidez do PBAT puro e dos compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno, extrusados e injetados.	92
Tabela 15 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de carga.	96
Tabela 16 – Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de carga.	100
Tabela 17 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de carga.	105
Tabela 18 – Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de carga.	109
Tabela 19 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de carga.	114
Tabela 20 – Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de carga.....	118
Tabela 21 – Termogravimetria das amostras estudadas.	127
Tabela 22 – Propriedades mecânicas do PBAT puro e seus compósitos.	131
Tabela 23 – Parâmetros de absorção de água para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.	135
Tabela 24 – Variação dimensional percentual para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.	138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorção de água, Amperes
ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>c</i>	Taxa de cristalização ou fusão
<i>c_{max}</i>	Taxa máxima de fusão ou cristalização
C1	Primeira cristalização a partir do fundido
CA	Casca de arroz
CO ₂	Dióxido de carbono
<i>D_b</i>	Diâmetro do barril
<i>D_e</i>	Diâmetro de partícula equivalente
<i>D_{max}</i>	Diâmetro máximo das partículas
DMTA	Análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
<i>D_w</i>	Diâmetro de peso médio
<i>e</i>	Espessura
<i>e₀</i>	Comprimento transversal do filete
EE	Energia mecânica específica
<i>E₀</i>	Energia trocada durante o evento de mudança de fase
epi	Epicarpo
F1	Fusão durante o aquecimento inicial
F2	Fusão durante o reaquecimento
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
G	Vazão mássica
H	Espessura
<i>H₀</i>	Espessura uniforme do corpo de prova
<i>H_M</i>	Máxima profundidade do canal
I	Intensidade da corrente
<i>I_{max}</i>	Máxima intensidade de corrente
ISO	International Organization for Standardization
k	Constante cinética de absorção de água
L	Comprimento total da rosca; Comprimento
<i>L₀</i>	Comprimento da zona estreita

L_C	Distância entre eixos
L_G	Distância entre as garras
L_M	Comprimento de medição
L_T	Comprimento total
m	Massa total dos materiais extrusados
m_0	Massa inicial
m_1	Massa inicial
m_2	Massa final
m_{coco}	Massa de coco para extrusão
M_w	Massa molar média ponderal
meso	Mesocarpo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez
MO	Microscopia ótica
m_{PBAT}	Massa de polímero para extrusão
$m(t)$	Massa medida no tempo de imersão
n	Índice de pseudoplasticidade
N	Velocidade de rotação das roscas
N_{max}	Máxima velocidade dos rotores
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PE	Polietileno
PHB	Poli(3-hidroxi-butirato)
PHBV	Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)
pMDI	Diisocianato de metileno-difenil
PP	Polipropileno
R	Taxa de perda de massa
R_M	Taxa de variação relativa da massa molar média ponderal
rpm	Rotações por minuto
R_Z	Taxa de variação relativa do torque ajustado
t	Tempo
T^*	Temperatura de referência
T	Temperatura
$T_{1/2}$	Temperatura média de perda de massa
T_1	Temperatura inicial de perda de massa

T_2	Temperatura final de perda de massa
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Ponto (temperatura) de fusão
T_c	Temperatura de cristalização
T_p	Temperatura pico de fusão
V	Volume
W	Potência dissipada, Largura
W_0	Largura da zona estreita
w_{coco}	Porcentagem de fibra de coco
W_{max}	Potência do motor
W_T	Largura total
Z^*	Torque ajustado à temperatura de referência
Z	Torque transmitido nos eixos
Z_d	Densidade de torque
Z_{max}	Máximo torque por eixo

LISTA DE SÍMBOLOS

β	Coeficiente exponencial de temperatura do material
δ	Ângulo de defasagem
δ_F	Espessura do gap ponta do filete/barril
ϕ	Taxa de perda de massa
ΔH_c	Calor latente de cristalização
ΔH_m	Calor latente de fusão
Δm	Varição de perda de massa
Δt	Intervalo de tempo
ΔX_c	Cristalinidade
ρ	Densidade, Fator de forma da rosca, Proporção aproximada das partículas
ε_{\max}	Deformação na ruptura
η	Viscosidade do fundido
σ_{\max}	Resistência à tração
$\tau_{1/2}$	Tempo para 50% de transformação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	Polímeros Biodegradáveis	27
2.2	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)	28
2.3	Cargas Vegetais.....	28
2.4	Babaçu	32
2.5	Compósitos	34
2.6	Polímeros: Processamento e Propriedades	35
2.7	Revisão Bibliográfica Específica	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Materiais.....	43
3.2	Metodologia.....	45
3.2.1	Preparação dos Compósitos	45
3.2.1.1	Misturador Interno	45
3.2.1.2	Extrusão	48
3.2.1.3	Injeção.....	54
3.2.2	Preparação dos Filmes.....	54
3.2.3	Reometria de Torque e Degradação Durante o Processamento	54
3.2.4	Reometria de Placas Paralelas.....	56
3.2.5	Caracterização das Amostras.....	56
3.2.5.1	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	57
3.2.5.2	Microscopia Ótica (MO).....	57
3.2.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
3.2.5.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	58
3.2.5.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	60
3.2.6	Propriedades Mecânicas em Tração	61
3.2.7	Absorção de Água	62
3.2.8	Ensaio de Biodegradação.....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Extrusão	64
4.2	Filmes.....	65
4.3	Reometria de Torque e Degradação Durante o Processamento	66
4.4	Reometria de Placas Paralelas	73

4.5	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	76
4.6	Microscopia Ótica (MO).....	78
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
4.8	Índice de Fluidez (MFI).....	89
4.9	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	93
4.9.1	Material Processado no Misturador Interno	93
4.9.2	Material Processado na Extrusora.....	102
4.9.3	Material Extrusado e Injetado	111
4.9.4	Estudo Comparativo do Efeito do Processamento	120
4.10	Análise Termogravimétrica (TGA).....	124
4.11	Propriedades Mecânicas em Tração.....	128
4.12	Absorção de Água.....	132
4.13	Biodegradação	139
5	CONCLUSÃO	141
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	143
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	144

1 INTRODUÇÃO

A busca pela diminuição dos impactos ambientais gerados pelo alto consumo e descarte inadequado de materiais poliméricos, bem como a investigação visando melhorar as propriedades destes materiais, promove uma tendência para a utilização de compósitos produzidos a partir de polímeros biodegradáveis e fibras naturais como material reforçante (Karlsson e Albertsson, 1998; Falcone *et al.*, 2007; Beltrami *et al.*, 2014).

Nas últimas décadas houve um crescimento acentuado no desenvolvimento de compósitos reforçados por fibras vegetais, como uma alternativa econômica e ecológica, principalmente, na substituição de fibra de vidro, como material de reforço. A fibra de vidro é abrasiva aos equipamentos de processamento, não é biodegradável, sua produção demanda um alto consumo de energia e tem alta densidade. A utilização das fibras vegetais como reforço de polímeros, em substituição às fibras de vidro, tem sido impulsionada, sobretudo, pelas vantagens ambientais que essa substituição pode apresentar, mas também pelo fato das fibras vegetais apresentarem baixas densidade e abrasividade, um bom conjunto de propriedades mecânicas e custo reduzido em relação às fibras de vidro (Spinacé *et al.*, 2011).

Compósitos tendo polímeros biodegradáveis como matriz e fibras naturais como carga têm por objetivo o desenvolvimento de materiais com mínimo impacto ambiental e com propriedades adequadas à várias aplicações (Bogoeva-Gaceva *et al.*, 2007; Zini e Scandola, 2011; Wahit *et al.*, 2012). O campo de emprego das fibras naturais é bastante amplo, abrangendo desde as aplicações clássicas na indústria têxtil até o reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas. As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados (Silva *et al.*, 2009).

Dentre as fibras vegetais utilizadas como reforço em compósitos estão as fibras de babaçu. O babaçu é importante, por seus aspectos ecológicos, sociais, econômicos e ambientais. De todas as partes da palmeira de babaçu, o fruto é a que apresenta o maior potencial econômico, onde o mesocarpo do fruto produz carvão de alta qualidade, sendo empregado como fonte de energia em siderurgias. A utilização de fibras vegetais é bastante restrita, sendo sua utilização principalmente no

artesanato, com poucas utilizações industriais, sempre em pequena escala (Carrazza *et al.*, 2012).

Os principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres baseados nos ácidos hidróxi-carbônicos, que despertam interesse por serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis, embora ainda apresentem custo elevado (Casarin *et al.*, 2013). Dentre os polímeros biodegradáveis de destaque está o poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT, que é um copoliéster alifático-aromático, sintético, biodegradável, flexível, termicamente estável e que apresenta um elevado alongamento na ruptura. O PBAT é um poliéster sintético baseado em butano-1,4-diol, ácido tereftálico e ácido adípico, que alia a biodegradação à propriedades físicas desejáveis, sendo bastante utilizado em filmes para embalagens (Al-Itry *et al.*, 2012; Fukushima *et al.*, 2012; Weng *et al.*, 2013).

Compósitos utilizando matrizes termoplásticas e fibras vegetais vêm sendo estudadas, utilizando principalmente o PHBV/curauá (Beltrami *et al.*, 2014), PHB/carnaúba (Melo *et al.*, 2012), PP ou PE/sisal ou curauá (Spinacé *et al.*, 2011). No entanto, tais pesquisas ainda são relativamente escassas .

Tendo em vista a necessidade cada vez maior de se encontrar alternativas para minimizar os impactos ambientais desencadeados pelo crescente consumo de materiais poliméricos, faz-se necessário conhecer o comportamento de polímeros biodegradáveis. As propriedades de materiais compósitos, em geral, são superiores às propriedades do polímero puro. A utilização de fibras vegetais para a formação de compósitos poliméricos é uma importante alternativa na busca de melhorar as propriedades destes materiais. Visando minimizar os problemas ambientais, aliar a utilização de um polímero biodegradável a uma fibra que possui esta mesma característica se mostra como uma excelente alternativa de estudo.

Portanto, o objetivo desta pesquisa é desenvolver compósitos biodegradáveis PBAT/babaçu e avaliar o efeito do tipo (mesocarpo ou epicarpo), do teor de carga e das condições de processamento na estrutura, propriedades térmicas, reológicas, mecânicas e na biodegradabilidade desses compósitos, e, desse modo, colaborar com o desenvolvimento de novos materiais a partir do PBAT, ampliando as alternativas para a sua aplicação, que se mostra como uma alternativa de pesquisa de extrema relevância científica sobretudo para a área ambiental.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

Pesquisas recentes têm adotado diferentes abordagens para desenvolver e conhecer as propriedades dos polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos (Melo *et al.*, 2012; Beltrami *et al.*, 2014; Almeida *et al.*, 2016; Vitorino *et al.*, 2016; Beber *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2018; França *et al.*, 2018; Nunes *et al.*, 2018; Reul *et al.*, 2018). A utilização desses polímeros diminui os impactos ambientais gerados pelo uso de plásticos, procedentes principalmente do setor de embalagens, já que estes são biodegradáveis e capazes de se decompor em tempos curtos, quando depositados em ambiente biologicamente ativo, se comparados com o tempo de degradação dos polímeros convencionais (Mohanty *et al.*, 2002).

Os polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação resulta da ação de micro-organismos de ocorrência natural, como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses quando em condições adequadas de biodegradação. Estes polímeros podem ser tanto de fontes renováveis como não renováveis, e a capacidade de se degradar em meio biológico possibilita sua aplicação na área biomédica, além de favorecer a compostagem de produtos manufaturados com estes materiais após o descarte (Imre e Pukánszky, 2013).

A biodegradação ocorre quando micro-organismos rompem as cadeias poliméricas consumindo o polímero como fonte de energia. Para que ocorra a biodegradação é necessário um ambiente propício de descarte, e, assim, os polímeros biodegradáveis não devem ser descartados indiscriminadamente na natureza ou em aterros. A compostagem é o destino mais adequado para estes plásticos. Uma classe importante de polímeros biodegradáveis é a dos poliésteres, que apresentam em sua estrutura ligações éster hidrolisáveis e facilmente atacadas por fungos (Mohanty *et al.*, 2002).

Embora polímeros biodegradáveis ainda apresentem maior custo e suas propriedades sejam muitas vezes inferiores às dos polímeros *commodities* tradicionais, a importância relativa destes na produção de materiais poliméricos pode aumentar ainda mais no futuro, com a melhora na tecnologia de produção, que possibilita um maior custo-benefício (Imre e Pukánszky, 2013).

2.2 Poli(butileno adipato-co-tereftalato)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) [PBAT] é um polímero sintético biodegradável. Trata-se de um copoliéster alifático-aromático que alia a biodegradação a propriedades físicas desejáveis. Apresenta flexibilidade e alongamento na ruptura mais elevado que a maioria dos outros poliésteres biodegradáveis, sendo adequado para aplicação em filmes para embalagens (Al-Itry *et al.*, 2012; Fukushima *et al.*, 2012).

A Figura 1 mostra a estrutura química da unidade de repetição que forma o PBAT.

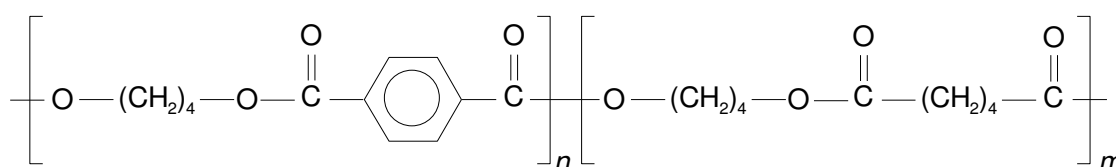


Figura 1 – Unidade repetitiva do copolímero PBAT.

O PBAT é produzido com o nome comercial de Ecoflex[®] pela BASF. A temperatura de transição vítrea (T_g) do PBAT é de aproximadamente -30°C e a temperatura pico de fusão (T_m), de 125°C . A estabilidade térmica do PBAT é razoável, podendo ser processado a temperaturas entre 145 e 210°C (Costa *et al.*, 2015).

É bastante utilizado na fabricação de filmes para embalagens de alimentos e para alimentos que serão congelados. É resistente à água, ao rasgo, é flexível, permite impressão e é termossoldável, podendo ainda ser processado sob as mesmas condições adotadas para o polietileno (Casarin *et al.*, 2013).

2.3 Cargas Vegetais

As cargas vegetais possuem potencial para serem empregadas em compósitos biodegradáveis, pois possuem boa estabilidade térmica em temperaturas de processamento inferiores a 200°C e um bom conjunto de propriedades mecânicas (Mohanty *et al.*, 2000).

As fibras naturais são classificadas de acordo com sua diversidade e características inerentes à sua origem, podendo ser animais, vegetais ou minerais. No Brasil, existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades

químicas, físicas e mecânicas. Tal diversidade permite a utilização destas fibras em várias aplicações e aumenta a importância para a realização de pesquisas visando obter materiais com melhores propriedades (Marinelli *et al.*, 2008).

As fibras vegetais, também denominadas fibras celulósicas ou lignocelulósicas, são basicamente compostas por: celulose (60-80%), hemicelulose (20-30%), lignina (5-20%) e outros constituintes (20%) que são formados por compostos orgânicos de diversas funções químicas e, em menor quantidade, por compostos inorgânicos. O teor e a proporção dos componentes variam de acordo com a espécie, parte da planta e o tipo de fibra, determinando as propriedades desta (Marinelli *et al.*, 2008).

A celulose é um polímero de alta massa molar, constituído exclusivamente de poli(β -D-glucose), que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar. A celulose apresenta regiões cristalinas e amorfas e corresponde ao principal componente da parede celular da fibra (Mohanty *et al.*, 2000; Mohanty *et al.*, 2005). A Figura 2 mostra a estrutura química da celulose.

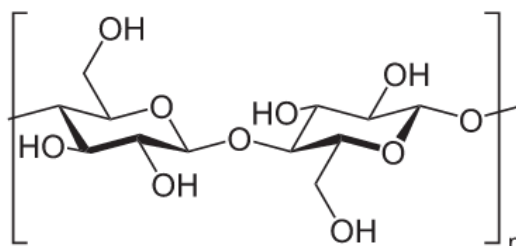


Figura 2 – Estrutura química da celulose.

As moléculas de celulose tendem a formar ligações de hidrogênio intramoleculares, entre unidades de glucose da mesma molécula, determinando a rigidez das cadeias unitárias, e intermoleculares, entre unidades de glucose de moléculas adjacentes, responsável pela formação da fibra vegetal. Portanto, as moléculas de celulose se alinham formando microfibrilas que se unem para formar as fibrilas e estas se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares das fibras. (Mohanty *et al.*, 2000; Mohanty *et al.*, 2005). A Figura 3 mostra as pontes de hidrogênio formadas em moléculas de celulose.

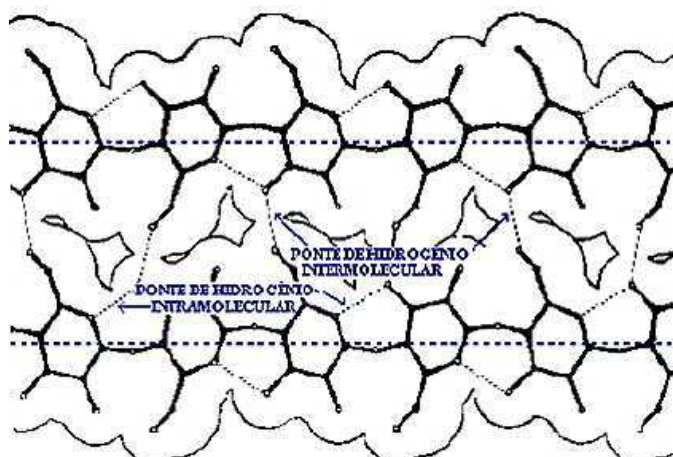


Figura 3 – Pontes de hidrogênio nas moléculas de celulose.

Materiais gasosos, água e outros líquidos podem penetrar facilmente nas fibrilas e nas microfibrilas devido aos inúmeros capilares e pequenos orifícios encontrados nas regiões amorfas da parede celular e através da superfície das regiões cristalinas. (Mohanty *et al.*, 2000; Mohanty *et al.*, 2005).

A hemicelulose é constituída por uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molar que varia entre 25.000 a 35.000 g/mol, e está associada com a celulose e a lignina nos tecidos vegetais. É o componente responsável pela biodegradação, absorção de umidade e degradação térmica da fibra. A maior parte das hemiceluloses pode ser extraída por tratamento com soluções alcalinas e aquosas. A hemicelulose apresenta uma estrutura semelhante à da celulose, mas é constituída por vários tipos de unidade de açúcar (polioses), além da cadeia polimérica ser mais curta e ramificada (Mohanty *et al.*, 2000; Mohanty *et al.*, 2005).

A lignina é um polímero amorfo de composição química complexa constituída de um sistema aromático composto por unidades de fenilpropano, que confere firmeza e rigidez estrutural ao conjunto de fibras de celulose e atua como um agente permanente de ligação entre as células. A lignina não apresenta uma composição química definida, apenas um conjunto de compostos correlatos cujo teor e identidade variam nas plantas (Mohanty *et al.*, 2000; Mohanty *et al.*, 2005). A Figura 4 mostra a estrutura química da lignina.

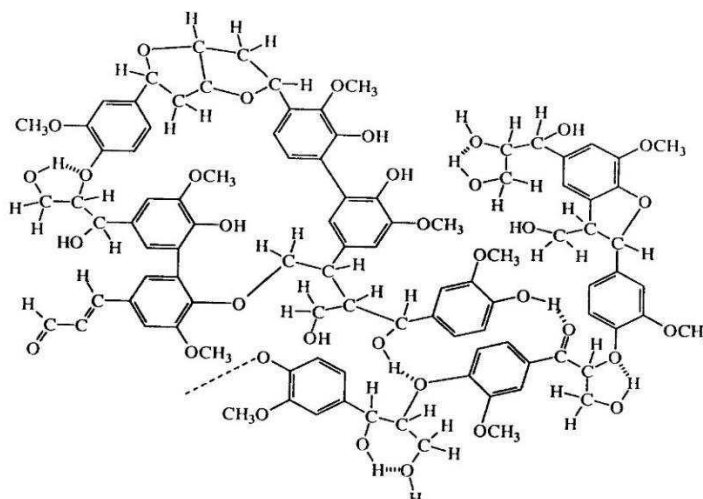


Figura 4 – Estrutura química da lignina.

As fibras naturais vegetais apresentam como vantagens: a) serem materiais renováveis e de disponibilidade ilimitada; b) serem menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, gerando um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento; c) serem biodegradáveis; d) possuírem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com outros materiais de aplicação semelhante; e) terem baixo custo em relação aos reforços sintéticos mais empregados na atualidade. Além disso, compósitos de matriz biodegradável reforçados por fibras vegetais podem ser compostados ao final de sua utilização, representando uma nova fonte de renda (Santos e Júnior, 2003). Por esses motivos, compósitos reforçados com fibras vegetais utilizando matrizes biodegradáveis são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente.

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras vegetais é bastante complexo devido à natureza higroscópica das fibras lignocelulósicas. Estas fibras apresentam a tendência de absorver umidade, e podem formar vapores durante o processamento, o que torna fundamental sua secagem adequada antes do processamento e da moldagem. Para artigos moldados pelo processo de injeção, a formação de gases resultará em um produto com porosidade e com microestrutura semelhante a um expandido estrutural (Manrich, 2005; Marinelli *et al.*, 2008).

A porosidade é influenciada pelas condições de processamento, afetando as propriedades mecânicas do material modificado. A presença de água absorvida, também pode agravar a degradação térmica do material celulósico. A liberação de substâncias voláteis ocorre em torno de 200°C devido à degradação hidrolítica das

fibras vegetais e estas apresentam início de perda de massa em aproximadamente 220°C, fato que limita sua temperatura de processamento. Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície oriundos da celulose, hemicelulose e lignina que os compõe e, por isso, têm grande facilidade em interagir com matrizes poliméricas polares (Marinelli *et al.*, 2008).

Além de serem utilizadas na indústria têxtil, fibras naturais são empregadas como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas e, mais recentemente, como material absorvente de metais pesados no tratamento de resíduos industriais, entre outras aplicações (Marinelli *et al.*, 2008).

2.4 Babaçu

O babaçu é a principal fonte de renda em uma das regiões mais pobres do nosso país. Ele apresenta abundância e potencial produtivo possibilitando a obtenção de uma grande variedade de subprodutos tais como objetos artesanais, decorativos e utilitários a partir da palha seca trançada e da casca do coco. A casca e a camada externa do fruto podem ser aproveitadas como fontes alternativas de combustível; o mesocarpo para produção de álcool; o endocarpo para produção de carvão e gases e a amêndoa para produção de óleo, rico em ácido láurico, através de extração mecânica a quente ou usando-se solventes com possível aplicação em motores a diesel. As fibras vegetais do coco do babaçu vêm sendo estudadas na obtenção de compósitos utilizando matriz poliéster insaturada e algumas resinas biodegradáveis (Bledzki *et al.*, 2002; Santos e Júnior, 2003; Almeida *et al.*, 2016; Cipriano, 2016; Costa *et al.*, 2018; França *et al.*, 2018).

No Brasil, o babaçu é encontrado nas regiões Nordeste, Norte e Centro-Oeste, principalmente na região Nordeste, que atualmente apresenta a maior produção de amêndoas e área ocupada com cocais. O estado de Minas Gerais, na região Sudeste, possui área expressiva coberta com babaçu (Soler *et al.*, 2007). A Figura 5 mostra as grandes regiões do país na produção dos principais produtos de extração.

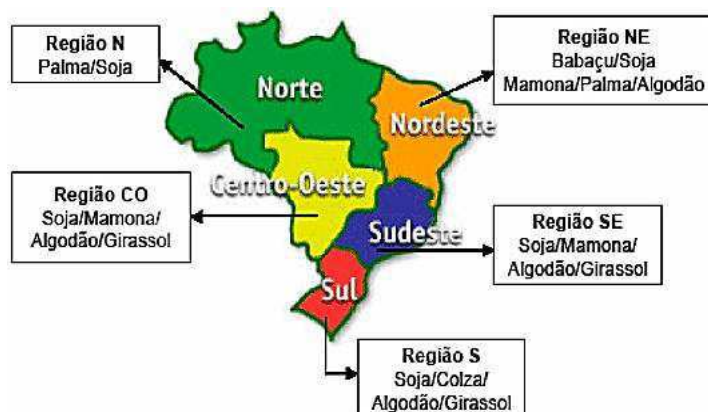


Figura 5 – Participação das grandes regiões do país na produção dos principais produtos da extração vegetal.

O babaçu consiste em uma palmeira com um tronco de até 20 m de altura e de 25 a 44 cm de diâmetro, com 7 a 22 folhas medindo de 4 a 8 m de comprimento. Cada palmeira pode apresentar, até, seis cachos de cocos, sendo responsável por 80% da produção nacional de amêndoas (Soler *et al.*, 2007). A Figura 6 mostra a palmeira e os cocos de babaçu.



(a)



(b)

Figura 6 – (a) Planta (palmeira) e (b) frutos (cocos) de babaçu.

O fruto do babaçu é uma drupa contendo de 4 a 25 frutos por cacho. Os frutos apresentam um formato elipsoidal, pesando entre 90 a 280 g. Este fruto apresenta quatro partes principais: epicarpo (11%), que corresponde à camada mais externa e bastante rija; mesocarpo (23%), rico em amido com 0,5 a 1,0 cm; endocarpo (59%), altamente resistente e apresenta de 2 a 3 cm; e amêndoas (7%), que contêm de 3 a 4 unidades por fruto com 2,5 a 6 cm de comprimento e 1 a 2 cm de largura (Soler *et al.*, 2007; Carrazza *et al.*, 2012). A Figura 7 apresenta as partes constituintes do fruto do babaçu.

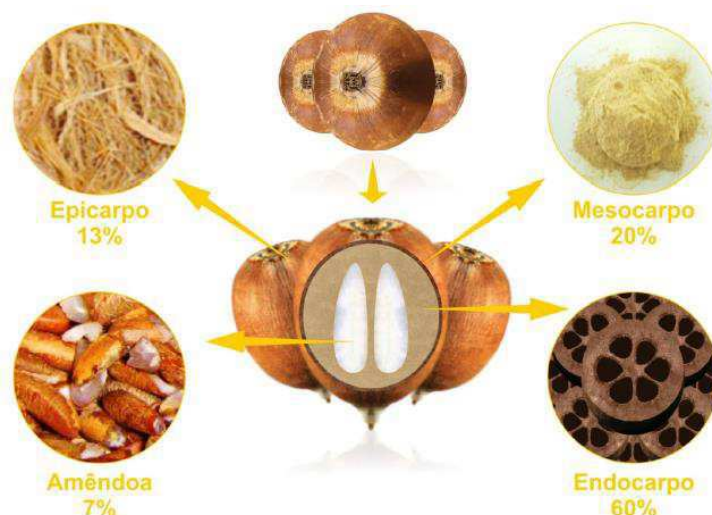


Figura 7 – Partes constituintes do fruto do babaçu.

Apesar das suas várias aplicações potenciais, as fibras oriundas do epicarpo, mesocarpo e endocarpo do fruto, são subutilizadas e se acumulam como resíduos nos locais de processamento do fruto. A sua utilização como carga em compósitos poliméricos biodegradáveis é uma forma de contribuir com o uso mais racional e sustentável desses subprodutos (Soler *et al.*, 2007).

2.5 Compósitos

Compósitos são materiais heterogêneos multifásicos formados por dois ou mais constituintes que apresentam uma combinação desejável das melhores propriedades de suas fases. Geralmente possuem uma fase contínua (matriz), responsável por unir, separar e proteger o reforço, bem como pela aparência externa do produto e pela transferência de esforços ao reforço, e uma fase dispersa (reforço), responsável pelas propriedades mecânicas do sistema. Compósitos de matriz polimérica, de modo geral, podem ser processados por meio da mistura de polímeros com cargas ou outros aditivos empregando métodos de processamento específicos e típicos de polímeros, de forma que a dispersão na matriz seja realizada de maneira controlada. As propriedades finais de um compósito polimérico reforçado com uma fibra vegetal dependerão fortemente das propriedades dos componentes individuais, da quantidade de reforço presente no compósito, da relação entre o comprimento e o diâmetro das fibras e da adesão entre a matriz e o reforço (Xanthos, 2010).

A interação química entre a matriz e o reforço determinará as propriedades mecânicas do compósito em serviço. Dependendo da relação entre as propriedades mecânicas das fibras e da matriz, e do tipo de interação na interface, as tensões localizadas nessa região podem ser melhor transferidas à matriz, melhorando o desempenho do material, ou, no caso de fraca adesão, estas tensões podem atuar como pontos concentradores de tensão, ocasionando a falha prematura no material (Canevarolo, 2004).

O uso de fibras vegetais como carga em compósitos poliméricos apresenta como vantagens: serem materiais renováveis e de disponibilidade ilimitada; serem menos abrasivas que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, gerando um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento; serem biodegradáveis; possuírem baixa densidade quando comparadas com outros materiais de aplicação semelhante e terem baixo custo em relação aos reforços atualmente empregados. Além disso, compósitos de matriz biodegradável reforçados por fibras vegetais podem ser compostados ao final de sua utilização, representando uma nova fonte de renda (Marinelli *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2009).

Por esses motivos, compósitos reforçados com fibras naturais utilizando matrizes biodegradáveis são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente. São relativamente escassas as pesquisas e publicações existentes na área de materiais compósitos utilizando polímeros biodegradáveis e fibras vegetais, evidenciando a importância desta pesquisa.

2.6 Polímeros: Processamento e Propriedades

Polímeros são materiais extremamente complexos. A quantidade de interações intra e intermoleculares nas cadeias poliméricas, ainda nas mais simples, leva à existência de um número virtualmente infinito de diferentes conformações e determina os demorados processos de relaxação dessas conformações quando mudam os estímulos externos (tensões) a que são submetidos os materiais poliméricos durante o processamento. Consequentemente, raramente o sistema polimérico estudado se encontra em estado de equilíbrio, estado em que sua microestrutura possa ser definida apenas por suas características intrínsecas a nível macromolecular (Strobl, 1997; Gedde, 1999; Rubinstein e Colby, 2003).

Os polímeros na forma de materiais sólidos à temperatura ambiente utilizados na maioria das técnicas de caracterização encontram-se em estados transientes atingidos durante o processamento, “congelados” quando a mobilidade das cadeias é reduzida pela queda mais ou menos rápida da temperatura e a solidificação (incluindo a possível cristalização e/ou vitrificação) do material, resultando em estados “metaestáveis”. Além disso, é sabido que nos equipamentos de processamento usuais, fortes gradientes de temperatura e deformação são impostos no material processado, combinando *zonas quentes* de alta intensidade, onde a conformação das cadeias poliméricas é determinada pelas condições de processamento locais, com pontos mortos (Tadmor e Gogos, 2006; Han, 2007; Agassant *et al.*, 2017). A lentidão dos processos de relaxação resulta, frequentemente, em materiais com características não uniformes, em que diferentes partes da amostra possuem “histórias” termomecânicas diferentes, geradas previamente ao congelamento das microestruturas na amostra sólida. O problema é especialmente sério nos materiais submetidos a processos descontínuos, como é o caso do misturador interno de laboratório.

A consequência destas características dos materiais poliméricos e seu processamento é a variabilidade das microestruturas presentes em típicas amostras submetidas a testes de caracterização.

De certa forma, os resultados destes testes não podem ser associados apenas à composição da amostra, pois não representam características *intrínsecas* do material, mas do material processado de uma determinada forma. Muitas das propriedades dos polímeros dependem criticamente da microestrutura. Propriedades mecânicas e de barreira são particularmente sensíveis a detalhes da conformação das cadeias poliméricas (Progelhof e Throne, 1993; Ehrenstein, 2001; Elias, 2005). Estas propriedades não podem ser consideradas características do *material*, mas do *produto* (isto é, do material que foi submetido a um processo específico). As normas técnicas (ASTM, ISO) reconhecem o fato e recomendam que os valores medidos sejam utilizados apenas no controle de qualidade do produto e insistem para que sempre sejam acompanhados pelo detalhe das condições do teste e das manipulações do produto antes do teste.

Por outro lado, a ocasional falta de uniformidade em algumas amostras resulta na variabilidade dos resultados obtidos em testes de caracterização, além da incerteza atribuível ao “erro experimental”. A pobre reprodutibilidade dos resultados,

às vezes bastante significativa, é uma característica intrínseca dos sistemas poliméricos, e requer o tratamento estatístico dos resultados experimentais para obter valores típicos de alguma utilidade. No caso de compósitos com recheios naturais, acrescentam-se outras fontes de variabilidade, devido à falta de uniformidade da carga (Bledzki *et al*, 2002; Mohanty *et al*, 2005, Xanthos, 2010).

As características microestruturais dos sistemas poliméricos discutidas acima resultam em incertezas muito maiores nos resultados experimentais do que as incertezas observadas na experimentação com substâncias de baixa massa molar e outros materiais estruturalmente mais simples. Essas características devem ser sempre levadas em consideração, explícita ou implicitamente, na discussão dos resultados. As considerações anteriores sugerem um prudente ceticismo no momento de *explicar, interpretar e atribuir* resultados experimentais macroscópicos às características microscópicas (microestruturais) do material estudado.

2.7 Revisão Bibliográfica Específica

Nunes *et al.* (2018) estudaram sistemas poli (butileno adipato -co-tereftalato)/amido termoplástico (PBAT/TPS) com mesocarpo de babaçu. As amostras foram preparadas em um reômetro de torque em diferentes temperaturas de processamento (150, 170, 190 °C). Amostras para testes em tração foram obtidas por compressão a quente. A reometria de torque indicou que a massa molar das amostras diminuiu com o aumento da temperatura de processamento e com o teor de TPS na mistura, e esta redução foi mais intensa com a adição de mesocarpo de babaçu. As propriedades mecânicas do PBAT foram pouco afetadas pela temperatura de processamento, enquanto que as das blendas diminuíram com o teor de amido termoplástico. A adição de fibra levou a maiores valores de módulo e menores resistência e alongamento na ruptura. Alguma adesão entre TPS e PBAT foi observada, mas a adesão entre matriz polimérica e as fibras de babaçu é fraca.

Beber *et al.* (2018) investigaram compósitos PBAT/PHB/babaçu com 25, 50 e 75% de cada polímero e 20% de babaçu, produzidos por extrusão a quente. O comportamento térmico, mecânico e morfológico foi investigado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios em tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A mistura de PBAT com PHB inibiu a cristalização de ambos os polímeros, enquanto a adição de babaçu não mudou significativamente o seu

comportamento na fusão. A incorporação de babaçu reduziu a resistência à tração das blendas. Concluíram que, como os compósitos PBAT/PHB/babaçu são biodegradáveis, ecologicamente corretos e econômicos, os produtos baseados nesses compósitos têm grande potencial, pois suas propriedades mecânicas, como ductilidade, rigidez e resistência à tração, ainda são adequadas para diversas aplicações, mesmo em temperaturas mais baixas ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Costa *et al.* (2018) estudaram o efeito do tipo de carga e sua concentração na taxa de degradação de compósitos com base em uma mistura de poli (β -hidroxibutirato) (PHB) e poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) utilizando reometria de torque. Foi constatado que tanto a presença quanto o teor de dois tipos de carga, retirados de duas camadas diferentes do babaçu (mesocarpo e epicarpo), aumentam significativamente a degradação incipiente da blenda. Tendências qualitativas e estimativas quantitativas podem ser explicadas pelas características morfológicas das duas cargas, como observado por microscopia ótica. Análises da superfície de fratura de corpos de prova por microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram melhor adesão matriz/carga nos compósitos com epicarpo.

Reul *et al.* (2018) averiguaram a morfologia, características reológicas e propriedades térmicas de compósitos de policaprolactona com epicarpo e com mesocarpo de babaçu. Verificaram que a viscosidade do fundido aumenta com a presença e com o teor de carga, e que a viscosidade dos compósitos com epicarpo é maior do que a de sistema equivalente com mesocarpo. A análise reológica indicou que a PCL fundida se comporta como um líquido Newtoniano, quando sujeito a taxas de cisalhamento no intervalo de 10 a 100 s^{-1} . Os dados de DSC mostraram que a temperatura pico de cristalização e a taxa de cristalização da PCL aumentam com a incorporação do babaçu. A cristalinidade aumentou com o teor de carga e não dependeu significativamente do tipo de fibra de babaçu utilizada. As análises por MEV evidenciaram uma fraca adesão PCL/babaçu bem como detectaram a presença de partículas de amido na carga vegetal.

França *et al.* (2018) avaliaram a morfologia, propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PBAT/PLA com teor de babaçu variando de 10% a 50%. As amostras foram obtidas em meio solvente. As propriedades mecânicas observadas foram consideradas aceitáveis, embora a imiscibilidade entre PBAT e PLA tenha sido evidenciada por FTIR e DSC. Uma vantagem do método de processamento empregado é a possibilidade de se incorporar até 50% da carga vegetal ao polímero

biodegradável, viabilizando a produção de produtos biodegradáveis e de baixo custo. Os resultados permitiram sugerir que o compósito contendo 10% de mesocarpo de babaçu pode ser um material adequado para a aplicação em filmes agrícolas, sendo economicamente correto e com ótima relação custo-benefício.

Almeida *et al.* (2016) estudaram o efeito do tipo e da concentração de carga na taxa de degradação de compósitos de poli (butileno adipato-co-tereftalato)/fibra vegetal, utilizando um procedimento conveniente e sensível com base na reometria de torque, a qual foi utilizada para a estimativa quantitativa em tempo real da degradação durante o processamento da massa fundida em sistemas poliméricos. Verificaram que a presença e o teor de dois tipos de carga, tomadas a partir de duas diferentes camadas do coco de babaçu, aumenta consideravelmente a tendência à degradação da matriz, quando processada em um misturador interno de laboratório. As tendências qualitativas e quantitativas estimadas podem ser explicadas pelas características químicas e morfológicas dos dois agentes de enchimento, tal como observado por microscopia ótica.

Sousa *et al.* (2016) prepararam biocompósitos do poliéster biodegradável poli (butileno-adipato-tereftalato) – PBAT e fibra de coco natural (*Cocus nucifera*), com um teor de carga de 10% a 50%. Os compósitos foram preparados em um misturador interno de laboratório, e a sua reologia e propriedades térmicas foram estudadas. A reometria de torque, com ensaios realizados a diferentes velocidades de rotor e temperaturas, foi utilizada para caracterizar a pseudoplasticidade e dependência da temperatura dos compostos fundidos. Boa dispersão da carga e degradação da matriz foram observadas para os compostos com menos de 30% de carga. A cristalização do material fundido e a fusão foram estudadas por DSC. Apesar de a carga não influenciar o processo de fusão, a temperatura e a taxa de cristalização foram significativamente afetadas. A utilização de fibra de coco nas formulações é uma boa alternativa para reduzir custos, com a utilização de polímeros de custo elevado como matriz.

Azevedo *et al.* (2016) observaram a biodegradação de compósitos obtidos com PBAT e amido como matriz e a casca de arroz (CA) como carga, utilizando duas técnicas diferentes. Sistemas de PBAT-amido com 10, 20 e 30% de CA foram obtidos em misturador interno e avaliados através do ensaio de biodegradação por perda de massa em solo simulado e também pelo teste de Sturm, que consiste num sistema para monitoramento de emissão de CO₂. Os ensaios por perda de massa indicaram

que o ataque dos micro-organismos ocorreu preferencialmente na matriz. Os resultados do teste Sturm, para avaliação da biodegradação, foram favoráveis. À biodegradação das amostras com casca de arroz, onde a biodegradação das amostra contendo CA foi mais intensa.

Chaves e Fachine (2016) investigaram a estabilização térmica do PBAT pela adição de dois tipos de estabilizantes, Irganox (antioxidante primário) e Irgafos (antioxidante secundário), usando um reômetro de torque, a 60 rpm e dois níveis de temperatura, 180 e 200°C. O teor dos estabilizantes empregados foi de 10% em peso. A massa molar, os valores de torque após 10 minutos de processamento no misturador interno, e a absorvância a 400 nm foram utilizados para avaliar a eficiência da estabilização. Os antioxidantes primário e secundário usados foram eficazes em estabilizar a matriz em ambas as temperaturas de processamento. Os melhores resultados indicam que o antioxidante primário pode ser utilizado isoladamente para proteger o PBAT de reações de termodegradação.

Costa *et al.* (2015) analisaram a degradação e extensão de cadeia no PBAT, processado em um misturador interno de laboratório com um aditivo extensor de cadeia epoxídico. A variação de massa molar ponderal média durante o processo de fusão foi estimada a partir de dados de temperatura-torque-tempo registrados pelo equipamento. A massa molar mais que duplicou a 230°C com 2% de aditivo. Há uma forte dependência do efeito do aditivo com a temperatura, e uma fraca dependência com sua concentração, permitindo a utilização de quantidades mínimas de aditivos caros de forma eficaz. Foram observados em alguns testes "tempos de indução" mais longos entre a incorporação do aditivo e a recuperação do torque. Este comportamento é devido à deficiência da mistura. O aditivo particular utilizado naquele trabalho é um oligômero de baixa viscosidade e de solubilidade limitada no produto fundido (PBAT). Quando adicionado em quantidade suficientemente elevada, pode atuar como um lubrificante, e dificultar o processo de dispersão. A reação química de extensão da cadeia não é disparada no sistema segregado, resultando na falha catastrófica observada nos testes. Esse fenômeno deve ser levado em consideração em sistemas automatizados de testes reais.

Kim *et al.* (2015) pesquisaram compósitos de PBAT com amido como carga. Para aumentar a resistência à tração dos compósitos, foi utilizado o compatibilizante diisocianato de metilendifenil (pMDI). Os compósitos foram preparados em um misturador interno, e o material processado foi moldado por compressão. A resistência

à tração e alongamento na ruptura foram avaliados em função da presença de amido e teor de compatibilizante. A morfologia e a biodegradabilidade em solo dos compósitos também foram estudadas. A resistência à tração do PBAT e dos compósitos PBAT/amido aumentou com o teor de pMDI. Houve aumento da massa molar média de PBAT e uma maior interação entre PBAT e amido com o teor de pMDI. O ensaio de biodegradação em solo mostrou uma diminuição significativa da massa molar dos compósitos, especialmente do compósito PBAT/amido na proporção 70:30. O compatibilizante permitiu uma melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos e o amido permitiu uma aceleração na biodegradação dos mesmos.

Beltrami *et al.* (2014) avaliaram a influência do tratamento alcalino das fibras de curauá, nas concentrações de 1, 5 e 10% (m/v) de NaOH, nas propriedades de compósitos com matriz de PHBV e 20% m/m de fibras de curauá. Os compósitos foram moldados por extrusão e injeção e avaliadas as suas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas. Os resultados de FTIR mostraram que o tratamento alcalino promoveu modificações na estrutura das fibras de curauá, comprovadas pela remoção da hemicelulose e da lignina, evidenciadas pela ausência das bandas típicas destes compostos. Nos compósitos com fibras de curauá tratadas com solução de NaOH na concentração de 5% houve um aumento de 30% na resistência à flexão e 12% na resistência ao impacto, quando comparados aos compósitos com fibras sem tratamento. Estes resultados indicam que o tratamento alcalino promoveu uma melhoria na adesão fibras/matriz, elevando significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos.

Melo *et al.* (2012) estudaram os efeitos de diferentes modificações químicas da folha da carnaúba nas propriedades de compósitos biodegradáveis PHB/fibras de carnaúba, visando melhorar a ligação interfacial. As propriedades mecânicas dos compósitos preparados com 10% de fibras curtas de carnaúba foram investigadas e relacionadas com o tratamento das fibras. De acordo com os resultados, a resistência à tração dos compostos obtidos a partir de fibras modificadas quimicamente com peróxido, foi superior à daqueles que utilizaram fibras não tratadas ou modificadas com qualquer outro tratamento químico. As superfícies de fratura dos compósitos foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tal investigação sugeriu que a adesão fibra-matriz após o tratamento com peróxido melhorou. Análises DMTA indicaram aumento no módulo de armazenamento dos compósitos reforçados com fibras de carnaúba a temperaturas mais elevadas quando em comparação com

o polímero puro. Os autores atribuíram esses resultados de melhoria nas propriedades mecânicas à melhor adesão fibra/matriz conseguida após modificação química da fibra.

Spinacé *et al.* (2011) compararam as propriedades de compósitos de polietileno de alta densidade ou de polipropileno com 20% em massa de fibras curtas de sisal ou de curauá com ou sem agentes de acoplamento. Todos foram processados por extrusão e moldados por injeção, exatamente nas mesmas condições, e os resultados foram comparados em termos das propriedades mecânicas. As fibras de curauá apresentam resistência à tração superior às fibras de sisal e os compósitos com fibras de curauá apresentaram resistência à tração e flexão ligeiramente superiores aos compósitos com fibra de sisal. No caso da resistência ao impacto a situação se inverte. Como o sisal é mais frágil que o curauá, durante o processamento ocorre maior quebra da fibra provocando essa diferenciação nas propriedades mecânicas dos compósitos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada foi o poli(butileno adipato-co-tereftalato) – PBAT, de nome comercial Ecoflex® F Blend C1200, fornecida pela BASF, Brasil. Algumas propriedades típicas do Ecoflex® estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades típicas do Ecoflex® (Yamamoto *et al.*, 2002).

Propriedade	Unidade	Método de teste	Ecoflex®
Densidade mássica (ISO 1183)	g/cm ³	ISO 1183	1,25 – 1,27
Índice de fluidez a 190°C, 2,16 Kg	g/10 min	ISO 1133	2,7 – 4,9
Volume fundido a 190°C, 2,26 Kg	mL/10 min	ISO 1133	2,5 – 4,5
T _m	°C	DSC	110 – 115
T _g	°C	DSC	– 30
Dureza Shore D	-	ISO 868	32
Ponto de amolecimento Vicat	°C	ISO 306	80

O material utilizado nesse estudo apresentou maior temperatura pico de fusão, em torno de 125°C, medida em laboratório, juntamente com um baixo grau de cristalinidade, de 10 a 15% (Falcão *et al.*, 2017).

As cargas utilizadas foram o mesocarpo micronizado e a fibra do epicarpo obtidas do fruto (coco) do babaçu, oriundas de Florestas Brasileiras, Itapecuru-Mirim-MA, Brasil.

O mesocarpo de babaçu foi fornecido na forma micronizada (codificada como meso) e o epicarpo na forma de fibras curtas (codificado como epi). Essas cargas são produtos naturais heterogêneos e não foram classificadas granulometricamente para a escolha de uma determinada fração para uso neste estudo. A Figura 8 mostra o aspecto das fibras utilizadas.

O solo simulado utilizado para o ensaio de biodegradação foi preparado a partir de fertilizante orgânico simples (de esterco de aves), da marca Vitaplan, terra fértil e húmus de minhoca, misturados manualmente por cerca de 30 minutos. O solo foi previamente analisado no laboratório de irrigação e salinidade do Departamento

de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande. A Tabela 2 reporta as características químicas do solo determinadas.

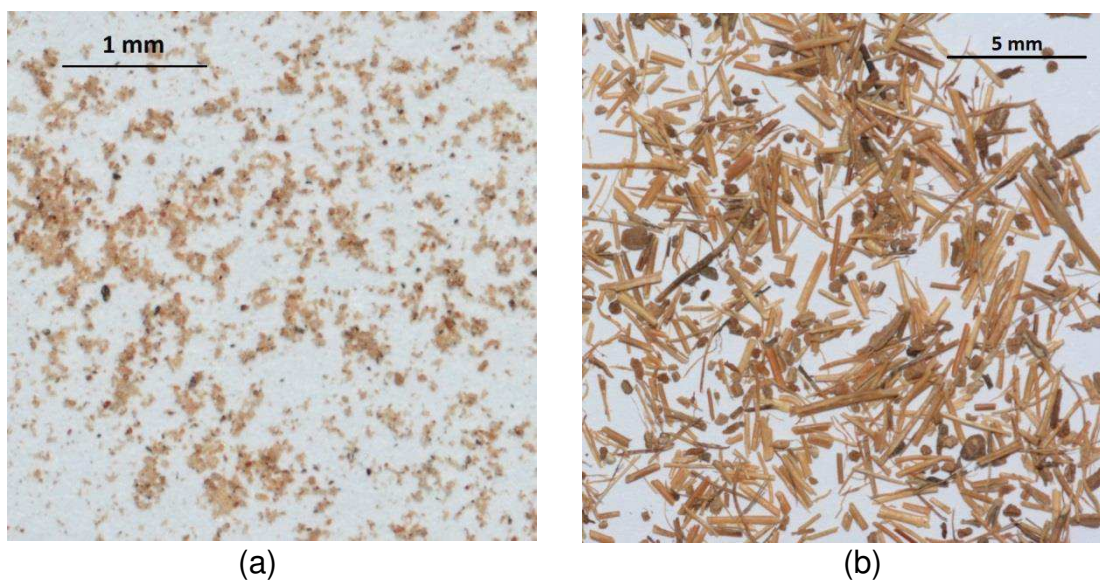


Figura 8 – Fibra micronizada do mesocarpo (a) e fibra do epicarpo (b) do coco do babaçu.

Tabela 2 – Características químicas do solo simulado utilizado para o ensaio de biodegradação.

Característica	Quantidade
Cálcio (meq/100 g de solo)	4,35
Magnésio (meq/100 g de solo)	6,09
Sódio (meq/100 g de solo)	0,18
Potássio (meq/100 g de solo)	0,83
Hidrogênio (meq/100 g de solo)	0,00
Alumínio (meq/100 g de solo)	0,00
Carbonato de cálcio qualitativo	Presença
Carbono orgânico (%)	2,40
Matéria orgânica (%)	4,14
Nitrogênio (%)	0,02
Fósforo assimilável (mg/100 g de solo)	6,43
pH H ₂ O (1:2,5)	7,75
Condutividade elétrica (mΩ ⁻¹ /cm) (suspensão solo-água)	4,84

3.2 Metodologia

Compósitos PBAT/babaçu contendo 0-30% de mesocarpo ou epicarpo da fibra de babaçu, codificados como PBAT, PBAT/10% meso, PBAT/20% meso, PBAT 30% meso, PBAT/10% epi, PBAT/20% epi e PBAT/30% epi, foram processados em misturador interno e por extrusão. Os compósitos extrusados foram posteriormente conformados por injeção. PBAT corresponde ao PBAT puro processado, meso ao mesocarpo de babaçu (pó) e epi ao epicarpo de babaçu (fibra) e as porcentagens ao teor de carga empregada.

Filmes para análise por microscopia ótica foram moldados por compressão a quente a partir do material processado em misturador interno, extrusado e moldado por injeção. Os sistemas processados no misturador interno foram caracterizados por reometria de torque. A reometria de placas paralelas nos compósitos segundo o tipo de processamento empregado para sua obtenção foi realizada, bem como a medição do índice de fluidez. A absorção de água nos compósitos obtidos por injeção foi avaliada. Amostras injetadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Análises térmicas foram realizadas para todas as amostras obtidas e para amostras obtidas do misturador interno, respectivamente. As propriedades mecânicas em tração foram determinadas. O ensaio de biodegradação foi empregado nas amostras obtidas por injeção.

3.2.1 Preparação dos Compósitos

3.2.1.1 Misturador Interno

Foi utilizado um misturador interno Rheomix 3000 com câmara de mistura apresentando volume de 310 cm³, operando com rotores de alta intensidade (tipo roller). A temperatura da parede da câmara foi mantida a 170°C e o misturador operou a uma velocidade nominal de 120 rpm, durante 20 minutos com fator de preenchimento de 70%. Foram preparados compósitos com 0, 10, 20 e 30% de fibras do epicarpo e do mesocarpo de coco do babaçu. Antes do processamento, os materiais foram secos em estufa a vácuo, durante 24 horas, a uma temperatura constante de 60°C. Visando evitar níveis muito altos de torque, com o aumento da

viscosidade do fundido, a alimentação foi feita em duas etapas, com a introdução primeiro do polímero seguida da alimentação da carga, após redução do torque visualizada no painel do equipamento. O material obtido foi granulado em moinho de facas. Antes do processamento, os materiais foram secos em estufa a vácuo, durante 24 horas, a uma temperatura constante de 60°C. As composições foram processadas no Laboratório de Processamento de Materiais da UFCG.

O Haake Rheomix 3000 consiste em uma câmara composta por duas meias câmaras interconectadas. Centrados nos eixos das meias câmaras, rotores formam um núcleo e, no caso dos rotores tipo roller utilizados neste trabalho, três asas helicoidais giram em direções opostas (contra-rotação) a diferentes velocidades de rotação. A velocidade do rotor mais rápido (1,5 vezes a velocidade do rotor mais lento) é considerada a velocidade nominal de rotação. Durante a operação do misturador a temperatura da parede da câmara é mantida constante. A Figura 9 ilustra a seção transversal do misturador.

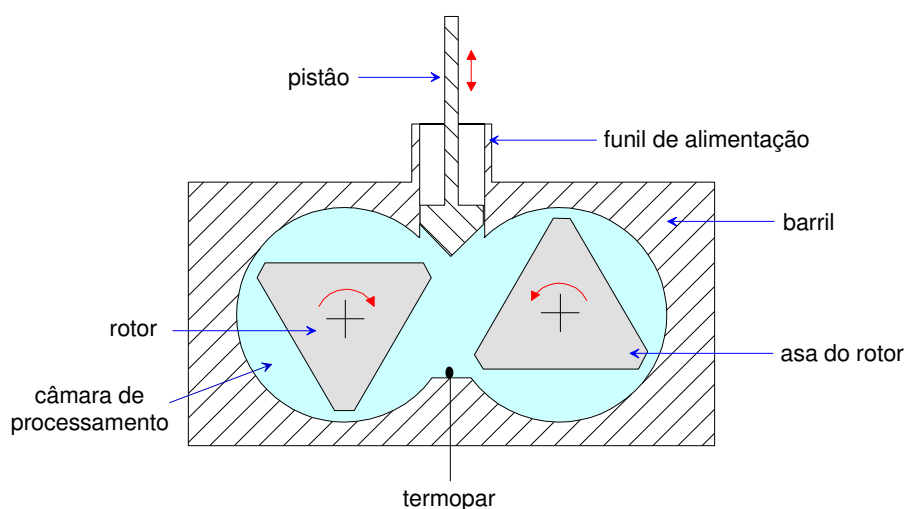


Figura 9 – Seção transversal do misturador interno de laboratório com rotores tipo roller (Canedo, 2017).

Uma porta de alimentação localizada entre as duas meias câmaras, formada por um funil e pistão ajustável, permite a incorporação de material (sólidos particulados) na câmara de processamento (espaço entre os rotores e as paredes internas do barril) antes ou durante o processamento. O misturador interno de laboratório não possui porta de descarga: no final do ciclo de processamento, a câmara é desmontada e o material ainda quente, fundido ou amolecido, é retirado manualmente.

O diâmetro das meias câmaras (chamado simplesmente diâmetro do misturador) D , seu comprimento axial L e a distância de separação entre os eixos L_c , são parâmetros geométricos relevantes. Dois parâmetros geométricos relevantes da seção transversal dos rotores podem ser identificados: o diâmetro da ponta de asa ou diâmetro máximo D_{max} e o diâmetro do núcleo ou diâmetro mínimo D_{min} . Estes, em conjunto com o diâmetro da meia câmara, definem a profundidade máxima do canal H_{max} e a espessura do gap δ_F :

$$H_{max} = \frac{1}{2}(D - D_{min}) \quad (1)$$

$$\delta_F = \frac{1}{2}(D - D_{max}) \quad (2)$$

A Figura 10 ilustra os principais parâmetros geométricos da seção transversal.

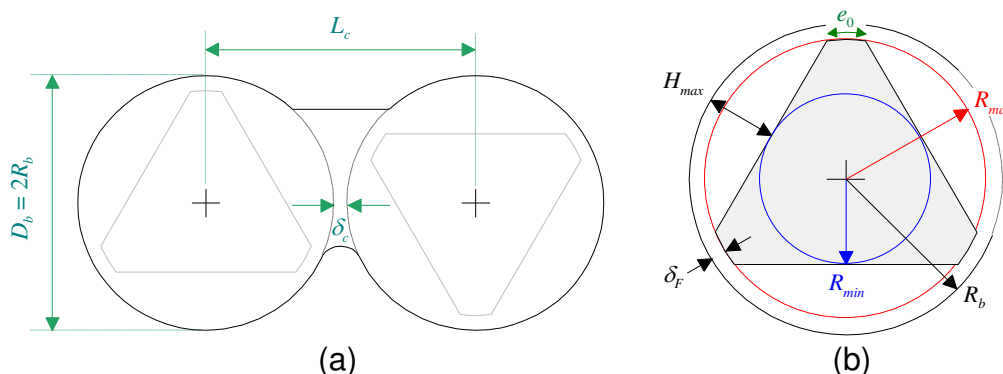


Figura 10 – Parâmetros geométricos da seção transversal de um misturador interno (Canedo, 2017).

Outro parâmetro geométrico importante é o volume livre da câmara de processamento V_F (o volume máximo acessível ao material processado) e a área da parede interna da câmara A (a superfície através da qual o material no interior da câmara de processamento troca calor com a vizinhança).

Na Tabela 3 estão listados os valores numéricos das dimensões do Haake Rheomix 3000.

Tabela 3 – Parâmetros geométricos do Haake Rheomix 3000 com rotores tipo *roller*.

Parâmetro	Valor	Unidade
Diâmetro da meia-câmara (D_b)	68,0	mm
Distância entre eixos (L_c)	71,5	mm
Comprimento axial (L)	83,8	mm
Espessura máxima do gap rotor-barril [canal] (H_{max})	13,5	mm
Espessura mínima do gap rotor-barril [ponta de asa] (δ_F)	2,7	mm
Largura da ponta de asa (e_F)	9,2	mm
Área superficial interna das paredes da câmara (A)	300	cm ²
Volume livre da câmara de processamento (V_F)	310	cm ³

3.2.1.2 Extrusão

Compósitos foram obtidos através do processamento do PBAT com 0, 10 e 20% de mesocarpo micronizado e fibras de epicarpo do fruto do babaçu, em extrusora de dupla rosca corrotacional interpenetrante modelo NZ PHYPOLYMER SGSJ20, com diâmetro do barril de 22 mm, 38D de comprimento e distância entre os eixos de 18 mm. Foi utilizada a configuração de rosca padrão. Antes da extrusão, os materiais foram secos em estufa a vácuo, durante 24 horas, a uma temperatura constante de 60°C. A alimentação dos materiais foi feita colocando-se carga e matriz na alimentação principal, com pré mistura manual. O processamento foi efetuado sob as seguintes condições: temperatura do barril: 170°C; taxa de alimentação: 6 a 10 kg/h; velocidade de rotação das roscas: 120 e 480 rpm. Durante a extrusão foram coletados, a cada 5 segundos, valores de corrente elétrica informados no painel do equipamento, para cálculo da potência mecânica dissipada na câmara de processamento do equipamento. Três amostras de material foram coletadas durante o processamento e suas massas medidas para determinação da vazão mássica. Composições com 30% de ambas as fibras de babaçu não foram produzidas por haver sobrecarga de corrente no equipamento durante o processamento com este teor de enchimento. As composições foram processadas no Laboratório de Processamento de Materiais da UFCG.

A SJ-20 é uma extrusora de fabricação chinesa com 22 mm de diâmetro e um comprimento de rosca de 83 cm (38D). As roscas (bilobais) têm um fator de forma de 1,55, e são movidas por um motor de 5,5 kW. A máxima velocidade de rotação é de

600 rpm, resultando em um valor torque de $7,7 \text{ Nm/cm}^3$. A alimentação da câmara de processamento é controlada volumetricamente; e o produto é retirado através de uma matriz de extrusão de dois orifícios de 2,5 mm de diâmetro. As condições de processamento são impostas através de painel de controle e o equipamento não possui instrumentação para medir a pressão ao longo da extrusora, o que limita a análise dos dados obtidos.

A Figura 11 define os principais parâmetros geométricos da seção transversal do barril e de um elemento de transporte típico; valores numéricos são apresentados na Tabela 4.

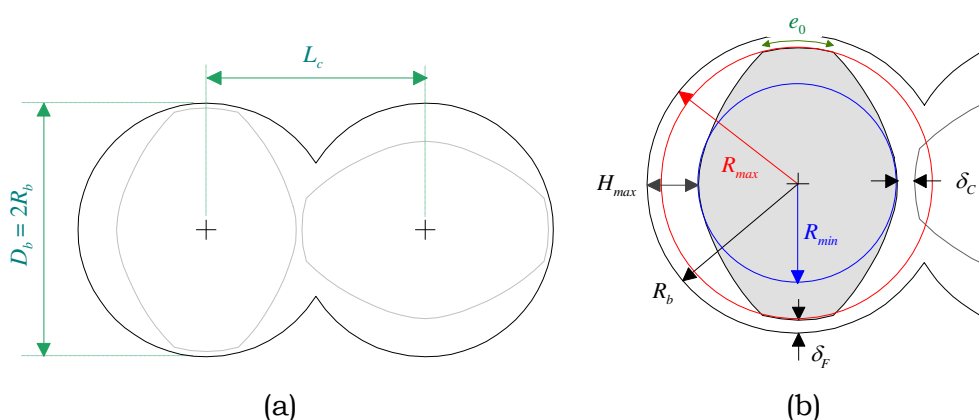


Figura 11 – Seção transversal do barril (a) e de uma rosca (b) da extrusora de dupla rosca utilizada neste trabalho, mostrando as dimensões críticas (Alves, 2012).

Tabela 4 – Parâmetros geométricos da extrusora SJ-20.

Parâmetro		Valor
Diâmetro do barril	D_b	22,0 mm
Distância entre eixos	L_c	22,5 mm
Espessura do gap ponta do filete/barril	δ_F	0,2 mm
Comprimento transversal do filete	e_0	3,9 mm
Máxima profundidade do canal	H_M	4,0 mm
Comprimento total da rosca	L	82,8 cm
Fator de forma da rosca	ρ	1,55
Volume livre da câmara de processamento	V_F	109 cm^3

Na Tabela 5 estão os parâmetros técnicos mais importantes da extrusora.

Tabela 5 – Parâmetros técnicos da extrusora SJ-20.

Parâmetro		Valor
Potência do motor	W_{max}	5,5 kW
Máxima intensidade de corrente	I_{max}	11,8 A
Máxima velocidade dos rotores	N_{max}	600 rpm
Máximo torque por eixo	Z_{max}	88 Nm
Densidade de torque	Z_d	7,7 Nm/cm ³

O barril é formado por 7 seções de 5,4D de comprimento cada uma, todas (exceto a primeira) aquecidas eletricamente e resfriadas por circulação de água. O cabeçote, que incorpora uma placa de quebra e um trocador de filtros manual, tem a temperatura controlada da mesma forma.

As roscas podem ser configuradas com elementos de transporte e blocos de malaxagem (Figura 12) montados em eixos ranhurados com 13 pontas. Elementos de transporte (SE/RH) com passos de 24, 18, 16 e 12 mm, e blocos de malaxagem (KB) com discos de 4,0 e 4,8 mm com ângulos de torção de 30, 45, 60 e 90° foram disponibilizados, assim como elementos restritivos (SE/LH) com passo de 12 mm e comprimento de 6 mm. Seções de barril fechadas, para alimentação e para degasagem foram configuradas.

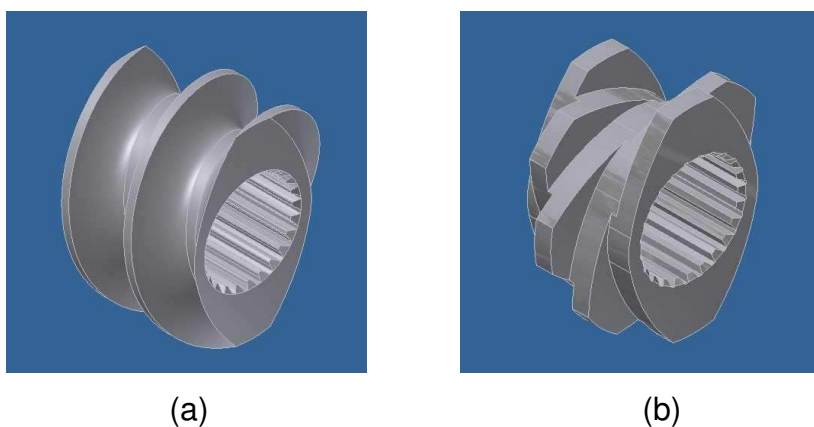


Figura 12 – Típicos elementos de rosca de dois filetes (bilobais) utilizados para configurar a rosca no presente trabalho: elemento de transporte (a) e bloco de malaxagem de 5 discos (b) (Canedo, 2017).

A Figura 13 e a Tabela 6 descrevem a configuração da rosca utilizada no presente trabalho.

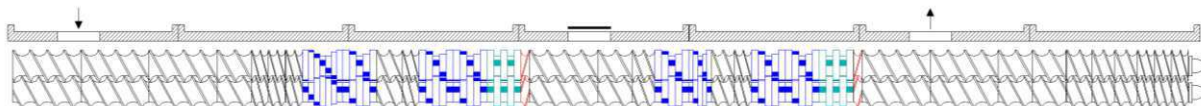


Figura 13 – Configuração da extrusora utilizada no presente trabalho. Na rosca: elementos de transporte em preto, blocos de malaxagem positivos em azul, blocos de malaxagem neutros em verde e elementos restritivos em vermelho.

Tabela 6 – Configuração da rosca.

N	Elemento	ΔL	N	Elemento	ΔL
3 ×	SE 24/48	204 mm (9,3 D)		KB 45/5/24	146 mm (6,6 D)
	SE 24/24			KB 60/4/16	
3 ×	SE 12/12			SE 16/16	
	KB 30/7/28	160 mm (7,3D)		SE 12/12	
	KB 45/5/24		2 ×	KB 45/5/24	
	SE 18/18			KB 90/5/24	
	SE 12/12			SE 12/6 LH	
2 ×	KB 45/5/24		2 ×	SE 24/48	230 mm (10,5 D)
	KB 90/5/24	2 ×	SE 24/24		
	SE 12/6 LH		SE 18/18		
	SE 24/48	2 ×	SE 16/16		
	SE 24/24	3 ×	SE 12/12		
	SE 16/16	88 mm (4 D)		TIP	

De acordo com a Figura 13 e a Tabela 6, a rosca está formada por cinco seções funcionais sucessivas:

1. Seção de transporte dos sólidos, com 204 mm (9,3 D) de comprimento, formada por elementos de transporte, cuja função é transportar, pré-aquecer e compactar os insumos particulados.
2. Primeira seção de mistura, com 160 mm (7,3D) de comprimento, responsável por aquecer e fundir os polímeros e iniciar a mistura intensiva da fase dispersa. Esta seção está formada por dois grupos de blocos de malaxagem, separados por uma breve subseção de elementos de transporte, e concluindo com um elemento restritivo.
3. Seção de transporte do fundido, com 88 mm (4 D) de comprimento, formada por elementos de transporte, onde o fundido relaxa e resfria e, em muitos casos, se completa o processo de fusão.

4. Segunda seção de mistura, com 146 mm (6,6D) de comprimento, onde se completa a mistura intensiva e extensiva do material fundido. Como na primeira seção de mistura, esta seção está formada por dois grupos de blocos de malaxagem, separados por elementos de transporte, finalizando com um elemento restritivo.
5. Seção de transporte do fundido e pressurização, com 230 mm (10,5D), destinada a transportar, eliminar gases e umidade residual e pressurizar o fundido para sua passagem pela matriz de extrusão.

As zonas de mistura, destacadas na Tabela 6, compreendem aproximadamente um terço da rosca. A extrusora assim configurada tem, em teoria, capacidade para processar blendas e compósitos adequadamente, dentro das limitações do equipamento.

Aproximadamente 2 kg de cada composição foram preparados. As massas utilizadas para o processamento do PBAT e dos compósitos PBAT/fibra vegetal são apresentadas na Tabela 7.

A densidade na tabela é uma estimativa para o material fundido à temperatura de processamento, baseada na densidade “verdadeira” do babaçu igual a 0,72 g/cm³.

Tabela 7 – Massa dos materiais para processamento na extrusora.

W_{fibra} (%)	ρ (g/cm ³)	m (g)	m_{fibra} (g)	m_{PBAT} (g)
0	1,13	2000	0	2000
10	1,07	2000	200	1800
20	1,01	2000	400	1600

A potência dissipada (W) está relacionada ao torque transmitido nos eixos (Z) e à velocidade de rotação das roscas (N) através de:

$$W = 2\pi NZ \quad (3)$$

A mesma expressão é válida para a potência máxima:

$$W_{\text{max}} = 2\pi N_{\text{max}} Z_{\text{max}} \quad (4)$$

Dividindo a duas expressões:

$$W = W_{\max} \left(\frac{N}{N_{\max}} \right) \left(\frac{Z}{Z_{\max}} \right) \quad (5)$$

Mas o torque é proporcional à intensidade da corrente elétrica no motor da extrusora (I):

$$\frac{Z}{Z_{\max}} = \frac{I}{I_{\max}} \quad (6)$$

Portanto:

$$W = W_{\max} \left(\frac{N}{N_{\max}} \right) \left(\frac{I}{I_{\max}} \right) \quad (7)$$

ou

$$W = \left(\frac{W_{\max}}{N_{\max} I_{\max}} \right) NI \quad (8)$$

Para a extrusora SJ-20 os valores dos parâmetros na equação anterior foram listados na Tabela 4. Portanto:

$$W = \frac{N \times I}{1282} \quad (9)$$

Onde a potência fica expressa em kW quando a velocidade de rotação está em rpm e a intensidade em amperes (A).

A energia específica é simplesmente:

$$EE = \frac{W}{G} \quad (10)$$

onde G é a vazão mássica. Se W é expressa em kW e G em kg/h, EE fica em kWh/kg.

3.2.1.3 Injeção

Corpos de prova padronizados para os testes mecânicos em tração e impacto, segundo normas ASTM D638 e D256, respectivamente, foram moldados por injeção a partir do material extrusado a 480 rpm, utilizando-se uma injetora Arburg Allrounder 270V, com força de fechamento de 30 toneladas, operando a 160°C em todas as zonas, temperatura do molde de 35°C e tempo de resfriamento de 25 segundos. Antes da moldagem por injeção, os materiais extrusados foram granulados e secos em estufa a vácuo, durante 24 horas, a uma temperatura constante de 60°C. As composições foram processadas no Laboratório de Processamento de Materiais da UFCG.

3.2.2 Preparação dos Filmes

Filmes do polímero puro e dos compósitos, a partir do material granulado processado no misturador interno, na extrusora e após injeção, foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica aquecida a uma temperatura de 140°C. Foi realizada uma pré prensagem sem carga durante 1,5 minutos, e em seguida aplicada uma pressão de 500 kPa por 2,5 minutos. Os filmes obtidos foram resfriados à temperatura ambiente sob uma pressão de aproximadamente 1,8 kPa por 6 minutos. Os filmes foram prensados no Laboratório de Processamento de Materiais da UFCG.

3.2.3 Reometria de Torque e Degradação Durante o Processamento

A metodologia utilizada para o estudo do efeito do tipo e do teor da carga na viscosidade dos compósitos e na degradação incipiente durante o processamento é baseada em Alves *et al.*, (2016) e Canedo, (2017), testada em diversos trabalhos (Costa *et al.*, 2015; Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016; Falcão *et al.*, 2017). Resultados deste estudo já foram publicados (Almeida *et al.*, 2016).

O sistema de controle do misturador interno fornece dados do torque total Z (Nm) e da temperatura do material no interior da câmara de processamento T (°C) em função do tempo t (min) à razão de 60 pontos por minuto.

Em testes realizados no misturador interno, à velocidade dos rotores constante, durante o último estágio do processamento (o processamento do fundido), o torque Z é diretamente proporcional à viscosidade do fundido η :

$$Z \propto \eta \quad (11)$$

A viscosidade é uma propriedade sensível a pequenas variações na massa molar e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros. Para todos os termoplásticos conhecidos, com pouquíssimas exceções, a viscosidade depende da massa molar média ponderal M_w de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” (Dealy e Larson, 2006). Para o processamento em temperatura constante de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade n :

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (12)$$

Para o PBAT pode-se utilizar $n \approx 0,8$ nas condições de processamento a 120 rpm (Costa *et al.*, 2015).

Porém, o torque depende também da temperatura. Consequentemente, a variação do torque durante o estágio final de processamento pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e da variação da massa molar da matriz.

O efeito da temperatura na viscosidade, e, portanto, no torque, pode ser eliminado utilizando um torque ajustado:

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\} \quad (13)$$

onde Z^* é o torque ajustado à temperatura de referência T^* (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do fundido T); esse torque é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse T^* ; β é o coeficiente exponencial de temperatura do material (Canedo, 2017). Para o PBAT, o valor $\beta \approx 0,020^\circ\text{C}^{-1}$ foi determinado experimentalmente (Costa *et al.*, 2015).

Escolhido um intervalo de tempo ao término do processamento, no caso presente o intervalo entre 15 e 20 min de processamento, a taxa de variação do torque ajustado dZ^*/dt é obtida pela regressão linear de Z^* , avaliado pela Eq.(13), versus tempo. A taxa relativa de variação do torque ajustado é uma medida da taxa de degradação:

$$R_Z = -\frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (14)$$

onde Z^* é o torque ajustado médio no intervalo em questão. A taxa de variação da massa molar média ponderal pode ser estimada levando em consideração a dependência do torque com a massa molar (Canedo, 2017):

$$R_M = -\frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} \approx \frac{1}{2,5+n} R_Z \quad (15)$$

Tanto R_Z quanto R_M também têm unidades de tempo recíproco. Se o tempo for medido em minutos, $100R_M$ é a variação percentual da massa molar média por minuto de processamento no intervalo de tempo (estágio final de processamento) considerado.

3.2.4 Reometria de Placas Paralelas

Para avaliar o efeito do tipo de processamento adotado (misturador interno, extrusora e injetora) nas características reológicas da matriz polimérica e dos compósitos, amostras foram investigadas em um reômetro de placas paralelas Physica MCR 301 da Anton Paar, com placas de 25 mm de diâmetro e um gap de 1 mm, operado em modo oscilatório com amplitude de $0,1^\circ$. Os testes foram conduzidos a 160°C a frequências entre 0,01 e 600 Hz. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.5 Caracterização das Amostras

3.2.5.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

O PBAT puro e os compósitos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho em espectrômetro Equinox 55 FTIR (Bruker Optic GmbH, Ettlingen, Alemanha) equipado com uma célula horizontal Golden Gate em modo de reflexão total atenuada (ATR), na região de 4000 a 650 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Corpos de prova de tração foram analisados. Essas análises foram realizadas em laboratório do Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM, Bremen, Alemanha.

3.2.5.2 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi utilizada para caracterizar quantitativamente o efeito do tipo, teor de carga e das condições de processamento no grau de dispersão das cargas (tamanho e distribuição de tamanho da carga). Para tanto, microscopias óticas foram analisadas com auxílio de software especializado (Intelligent Perception Pixcavator). As análises foram conduzidas em um microscópio ótico da marca Leica, operando no modo de transmissão e com ampliações de 4 \times , a partir de todas as amostras de filmes prensados. Para cada formulação foram registradas imagens em diferentes regiões do filme (centro e borda) para serem analisadas posteriormente. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos obtidos por injeção foi investigada através das imagens das superfícies fraturadas manualmente após imersão em nitrogênio líquido. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar qualitativamente a interface entre a carga e a matriz (adesão) nas amostras. As superfícies das amostras foram recobertas com ouro e visualizadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550, com voltagem de 15 kV, utilizando os detectores elétrons secundários para investigar a topografia dos materiais. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas (temperatura e taxa de mudança de fase, cristalinidade, etc) durante a fusão e cristalização não isotérmica a partir do fundido, foram determinadas com auxílio de software desenvolvido no grupo (programa *Integral*). As análises, feitas em amostras (grânulos) dos compósitos processados no misturador interno, na extrusora e nos injetados, foram avaliadas em função do tipo e teor de carga e do tipo de processamento.

Os testes de calorimetria exploratória diferencial foram conduzidos em equipamento TA Instruments DSC Q20. A análise foi realizada com amostras de aproximadamente 5 mg com programa térmico em três estágios: aquecimento de 25°C a 200°C, resfriamento até 25°C e reaquecimento até 200°C. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min e as determinações foram realizadas em atmosfera inerte, sob fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/min. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

A metodologia de análise empregada foi discutida em detalhe em Canedo *et al* (2016), e amplamente testada nos trabalhos do grupo de pesquisa (Wellen *et al.*, 2015a e b; Ries *et al.*, 2016; Vitorino *et al.*, 2016; Jaques *et al.*, 2017; Marinho *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2017).

O software do instrumento fornece a temperatura da amostra T (°C) e o fluxo de calor entre a amostra e a vizinhança J (mW) em função do tempo t (min) à razão de 300 pontos por minuto.

A partir do gráfico de J versus t determina-se visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se separa das linhas de base antes e depois do evento. A conversão x (fração cristalizada ou fundida em relação ao total, segundo o caso) é avaliada como função do tempo pela área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (16)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (17)$$

O parâmetro E_0 – a área entre o pico J e a linha de base J_0 – é a energia total transferida durante o evento (exotérmico de cristalização ou endotérmico de fusão). A taxa de mudança de fase c é estimada a partir da Eq.(16):

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (18)$$

Nos estágios não isotérmicos, em taxa de aquecimento $\phi = |dT/dt|$ constante, a temperatura T é uma função linear do tempo t :

$$T = T_1 \pm \phi\tau \quad (19)$$

onde $\tau = t - t_1$, t_1 tempo desde o início do evento e T_1 a temperatura no início do evento. Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente em um fator de escala.

Os cálculos foram conduzidos utilizando software customizado (INTEGRAL). A partir das variáveis $x(T)$ e $c(T)$, diferentes valores médios e extremos da temperatura e da taxa foram derivados e avaliados. O calor latente de cristalização/fusão por unidade de massa do polímero cristalizável é avaliado como:

$$\Delta H = \frac{E_0}{m_S} \quad (20)$$

onde m_S é a massa de amostra. A mudança de cristalinidade durante o evento é estimada como:

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (21)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino. Para o PBAT, o valor 114 J/g foi utilizado e obtido da literatura (Herrera *et al.*, 2002) foi utilizado.

3.2.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram conduzidas em aparelho DTG-60H da Shimadzu, utilizando cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, com massa aproximada das amostras de 5 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25 a 600°C para as fibras e de 25 a 800°C para os compósitos. Foram utilizadas as amostras processadas no misturador interno. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

O instrumento fornece a massa m (mg) em função da temperatura T (°C) à taxa de aquecimento constante ϕ . Os resultados experimentais foram analisados manualmente a partir do gráfico de massa relativa à massa inicial, $m^* = m/m_0$ versus temperatura. Os estágios de perda de massa são identificados e as massas m^*_1 e m^*_2 e temperaturas T_1 e T_2 iniciais e finais de cada estágio determinadas extrapolando as tangentes à curva $m^*(T)$. A perda de massa Δm e a temperatura média $T_{1/2}$ são então estimadas para cada estágio:

$$\Delta m = m_1^* - m_2^* \quad (22)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (23)$$

Além disso, foi avaliada a taxa de perda de massa R (mg/min):

$$R = \frac{\phi \Delta m}{T_2 - T_1} \quad (24)$$

parâmetro raramente reportado, mas considerado importante na análise nos processos de perda de massa.

O procedimento adotado, com preferência ao mais tradicional, que envolve a determinação da temperatura pico de perda de massa a partir do mínimo de dm/dT reportado pelo software do instrumento, foi considerado mais apropriado para a análise dos complexos processos de degradação da carga vegetal.

3.2.6 Propriedades Mecânicas em Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638, em máquina universal de ensaios mecânicos Lloyd Instruments LR 10KN, operando a uma velocidade de carregamento de 50 mm/min, em corpos de prova moldados por injeção com as dimensões correspondentes ao tipo I da norma ASTM D 638 (Figura 14).

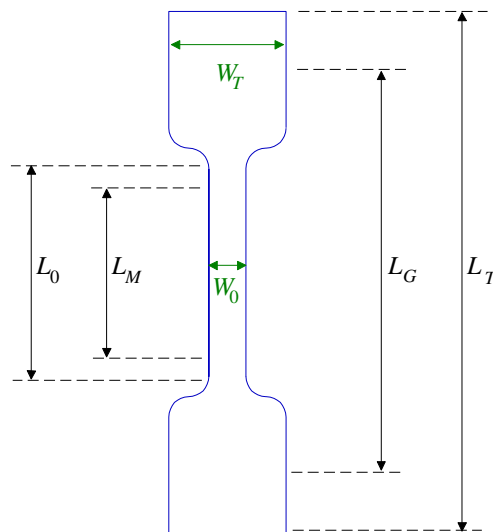


Figura 14 – Corpos de prova para ensaio de tração tipo I.

- Comprimento total, $L_T = 165$ mm (mínimo)
- Largura total, $W_T = 19$ mm (mínimo)
- Distância entre garras, $L_G = 115$ mm
- Comprimento da zona estreita, $L_0 = 57$ mm
- Largura da zona estreita, $W_0 = 13$ mm
- Comprimento de medição (com extensômetro), $L_M = 50$ mm
- Espessura uniforme do corpo de prova, $H_0 = 3,2$ mm (nominal), 4 mm (máximo)

Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente. Os resultados médios de 7 corpos de prova foram reportados. Esses testes foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

3.2.7 Absorção de Água

As análises de absorção de água foram feitas por gravimetria, em duplicata, com amostras cortadas de corpos de prova de tração moldados por injeção, com todas as superfícies laterais seladas pelo corte a quente, do PBAT puro e dos compósitos. O tipo de corpo de prova utilizado está esquematizado na Figura 15.

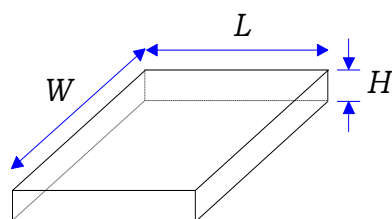


Figura 15 – Corpo de prova para os testes de absorção de água.

As dimensões médias dos corpos de prova secos utilizados foram: $L = 12,78 \pm 0,08$ mm, $W = 24,22 \pm 0,26$ mm, $H = 3,18 \pm 0,04$ mm. O volume de um corpo de prova típico com essas dimensões médias resulta em $V = 0,98$ cm³ e sua área superficial em $A = 8,54$ cm², onde 72% dessa área correspondem às faces e 28% às bordas. A massa média de um corpo de prova seco de PBAT puro foi 1,25 g e a dos compósitos 1,26 g, Portanto, a densidade do PBAT puro resulta ser, aproximadamente, $\rho = 1,28$ g/cm³ e a densidade média dos compósitos $\rho = 1,30 \pm 0,01$ g/cm³, na temperatura ambiente.

As amostras foram pesadas após secas em estufa à vácuo a 60°C por 24 horas, e, em seguida, imersas em água destilada por 85 dias (2040 horas) na temperatura ambiente, tendo suas massas medidas em intervalos regulares.

A absorção de água A em função do tempo (em %) foi avaliada como:

$$A(t) = 100 \frac{m(t) - m_0}{m_0} \quad (25)$$

onde $m(t)$ é a massa medida no tempo de imersão t e m_0 é a massa inicial de amostra seca acondicionada.

Os dados foram analisados para obter a capacidade de absorção de água (solubilidade) e estimar a difusividade da água na amostra.

3.2.8 Ensaio de Biodegradação

A perda de massa durante o enterramento em solo foi avaliada em amostras cortadas de corpos de prova de tração moldados por injeção, com todas as superfícies laterais seladas pelo corte a quente, com dimensões de 20x20x3mm, segundo as normas ASTM D 6003 e ASTM G160. Três amostras de cada composição foram enterradas no solo comercial e tiveram suas massas medidas semanalmente por um período de 90 dias, após cuidadosamente limpas e secas com papel absorvente. A partir dos dados coletados foram obtidas curvas de perda de massa em função do tempo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Extrusão

Não foi possível obter amostras com 30% de carga devido a dificuldades na alimentação dessa composição na extrusora e consequente sobrecarga de corrente no equipamento. O grande volume de carga nestes casos obstruiu o canal de alimentação, impossibilitando o curso normal da vazão e, conseqüentemente, o processamento.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para o processamento na extrusora.

Tabela 8 – Processamento da matriz pura e dos seus compósitos na extrusora.

Amostra	N (rpm)	G (kg/h)	Z/Z_{max} (%)	W (kW)	EE (kJ/kg)
PBAT	120	3,32 ± 0,07	75,8	0,84 ± 0,03	907,6 ± 49,5
PBAT	480	7,56 ± 0,12	66,7	2,95 ± 0,03	1403,3 ± 36,6
PBAT/10% meso	120	-	100,0	1,10 ± 0,03	-
PBAT/10% meso	480	4,80 ± 0,00	61,9	2,73 ± 0,11	2050,5 ± 84,8
PBAT/20% meso	120	3,20 ± 0,07	94,6	1,04 ± 0,07	1175,6 ± 103,3
PBAT/20% meso	480	4,80 ± 0,00	60,2	2,66 ± 0,03	1995,0 ± 22,5
PBAT/10% epi	120	1,88 ± 0,14	97,4	1,08 ± 0,02	2060,4 ± 193,6
PBAT/10% epi	480	3,60 ± 0,12	58,4	2,58 ± 0,04	2580,0 ± 129,0
PBAT/20% epi	120	1,76 ± 0,14	92,1	1,02 ± 0,02	2082,3 ± 206,5
PBAT/20% epi	480	4,08 ± 0,08	59,9	2,646 ± 0,04	2334,7 ± 81,1

Não foi possível medir a massa da amostra codificada como PBAT/10% meso processada a 120 rpm, devido a variações na corrente medida, que necessitou do ajuste frequente da taxa de alimentação, resultando em uma coleta de material muito variável, não oferecendo resultados confiáveis.

A energia específica dissipada na extrusora configurada com a rosca padrão mostrou-se dependente do tipo de carga empregada e independente do teor de carga. Comparando o processamento a 120 e 480 rpm, verifica-se que há um aumento na energia específica, uma vez que tanto o torque quanto a temperatura aumentam regularmente com a velocidade de rotação da rosca, como mostra a Figura 16. Apenas o material processado a 480 rpm foi utilizado para injeção e caracterizações.

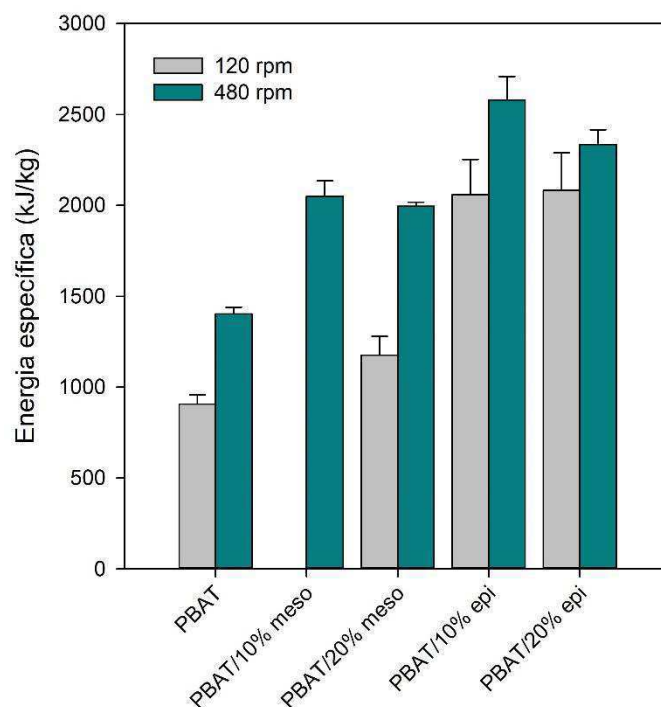


Figura 16 – Efeito da composição e da velocidade de rotação das roscas na energia mecânica específica fornecida ao material durante o processamento na extrusora de dupla rosca com a configuração de rosca padrão.

4.2 Filmes

Os filmes obtidos por compressão apresentaram espessura média de aproximadamente 0,2 mm, conforme Tabela 9. Não foram observados nos filmes obtidos, a olho nu, defeitos expressivos, como a presença de bolhas.

Tabela 9 – Espessura média dos filmes obtidos.

Amostra	Espessura (mm)
PBAT	0,30 ± 0,02
PBAT/10% meso	0,15 ± 0,01
PBAT/20% meso	0,15 ± 0,01
PBAT/30% meso	0,16 ± 0,01
PBAT/10% epi	0,18 ± 0,01
PBAT/20% epi	0,20 ± 0,01
PBAT/30% epi	0,20 ± 0,01

A Figura 17 apresenta o aspecto visual dos filmes obtidos por prensagem.

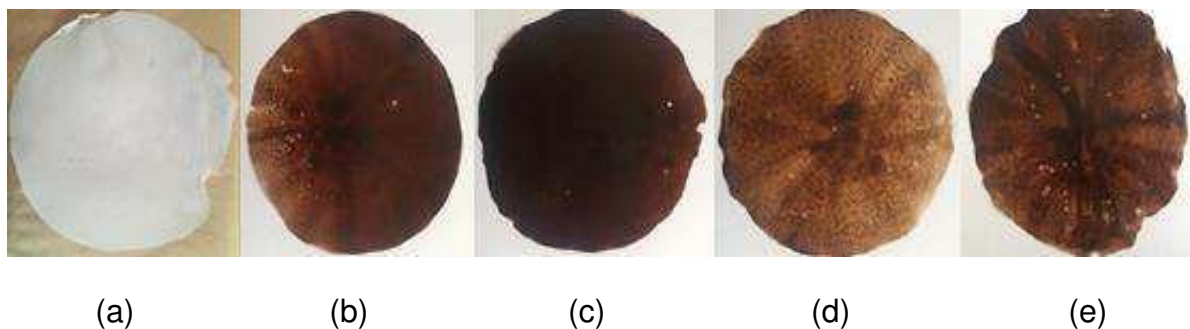


Figura 17 - Aspecto visual dos filmes obtidos por prensagem a partir do material processado no misturador interno: PBAT (a), PBAT/10% meso (b), PBAT/20% meso (c), PBAT/10% epi (d) e PBAT/20% epi (e).

4.3 Reometria de Torque e Degradação Durante o Processamento

Os dados apresentados abaixo se referem à reometria de torque dos sistemas processados em misturador interno Rheomix 3000 com os materiais previamente secos por 24h a 60°C. A massa utilizada para o processamento do PBAT e dos compósitos PBAT/babaçu está na Tabela 10.

Tabela 10 – Massa dos materiais para processamento no misturador interno.

W_{fibra} (%)	ρ (g/cm ³)	m (g)	m_{fibra} (g)	m_{PBAT} (g)
0	1,130	245	0	245
10	1,069	232	23	209
20	1,014	220	44	176
30	0,965	210	63	147

A densidade dos compósitos na Tabela 10 foi estimada assumindo a densidade 0,72 g/cm³ para a carga vegetal (mesocarpo e epicarpo).

O software do misturador forneceu os dados de temperatura e torque *versus* tempo, a intervalos de 1 segundo. As curvas de temperatura e torque *versus* tempo para o PBAT e os compósitos são apresentadas nas Figuras 18 e 19.

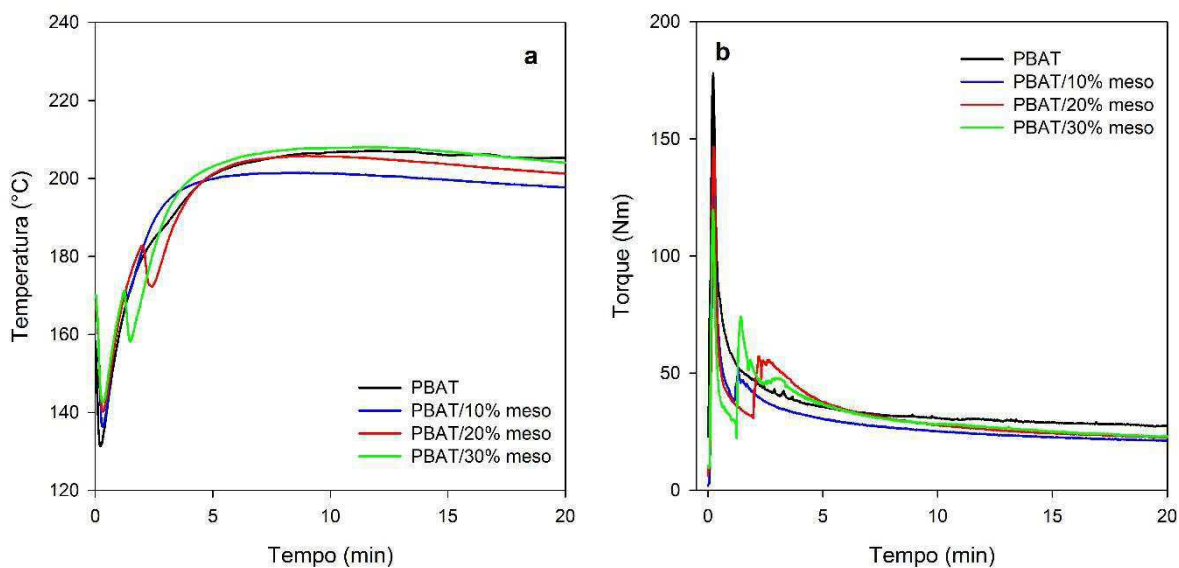


Figura 18 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o PBAT e compostos PBAT/mesocarpo de babaçu processados em misturador interno.

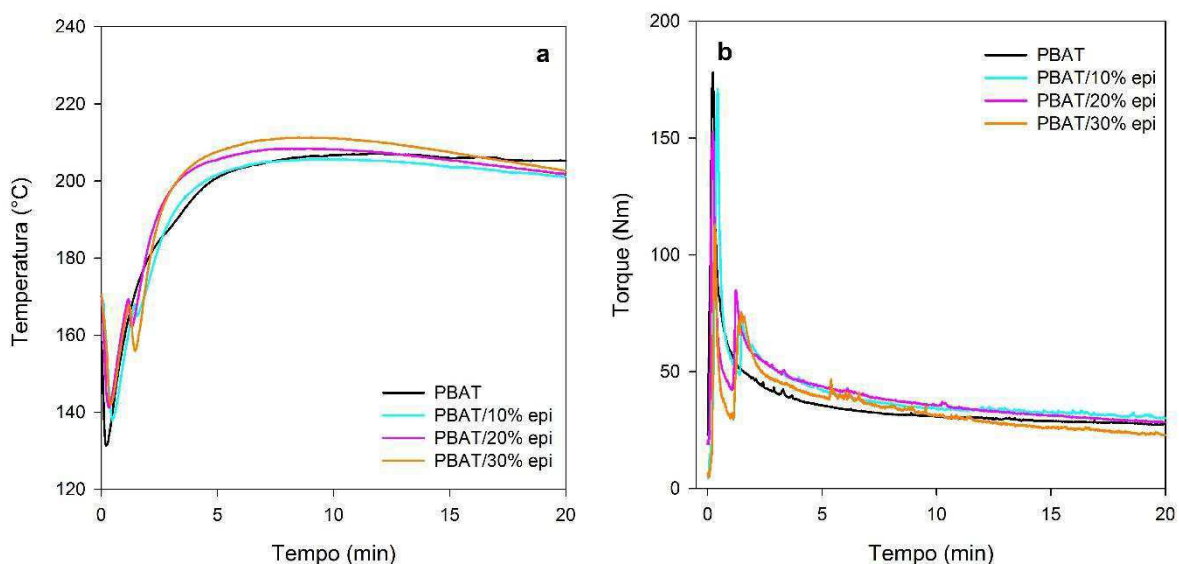


Figura 19 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o PBAT e compostos PBAT/epicarpo de babaçu processados em misturador interno.

Os estágios de processamento visualizados nas curvas de temperatura e torque têm sido descritos na literatura (Wetzel e Shih, 2009; Canedo, 2017). A temperatura em função do tempo sofre uma queda associada à introdução dos insumos à temperatura ambiente. A alimentação dos compostos em duas etapas é claramente visualizada nos gráficos. A temperatura atinge um máximo entre 5 e 10 min de processamento e decresce suavemente até o tempo final. O torque aumenta no início do processamento devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atinge um pico e decresce quando os polímeros fundem (ou amolecem)

e o mecanismo de dissipação de energia mecânica é dominado pelo atrito viscoso na matriz fundida. O torque decresce com o tempo sem atingir um platô estável. A partir de 5 a 10 min de processamento pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido.

A Figura 20 (uma ampliação das Figuras 18 e 19) mostra a evolução da temperatura e do torque no intervalo 10-20 min de processamento para todas as amostras testadas.

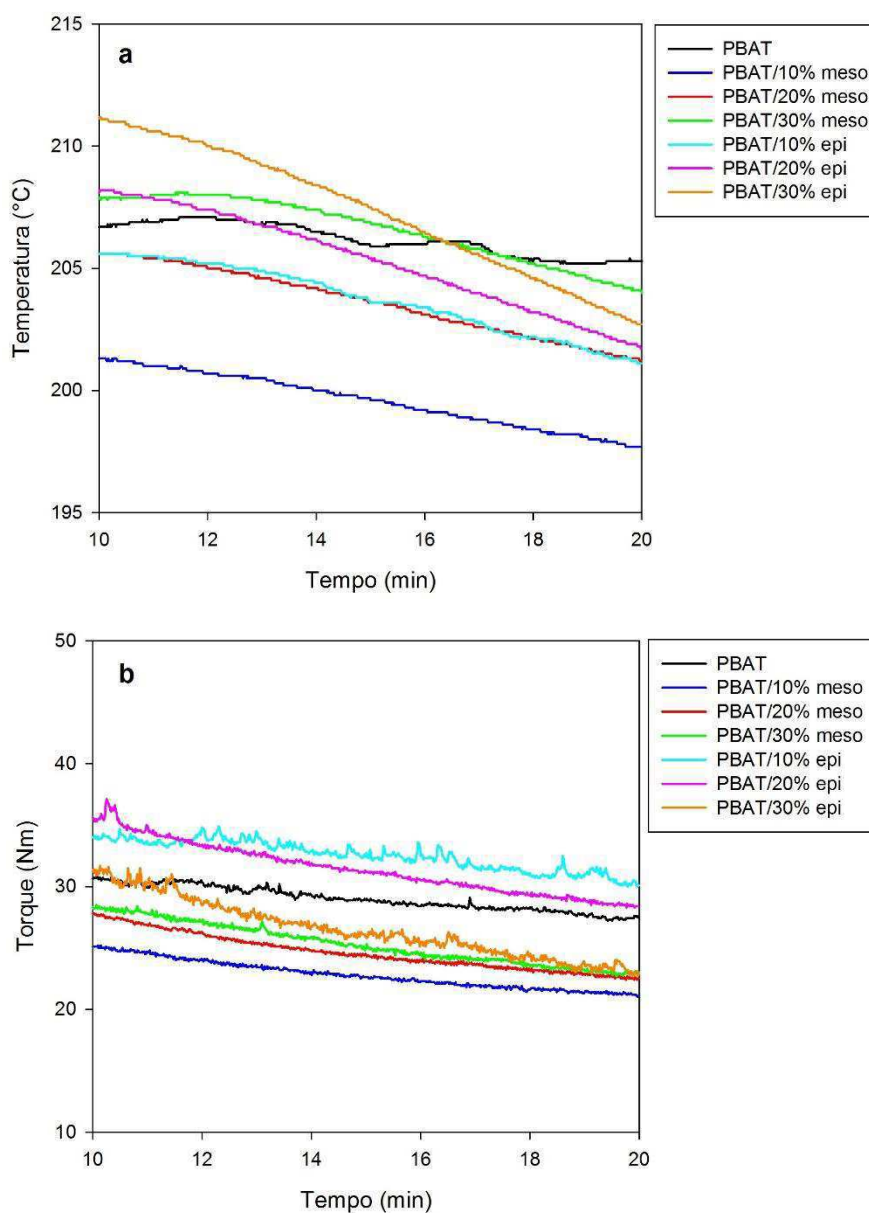


Figura 20 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento em misturador interno do PBAT e compostos PBAT/babaçu no intervalo 10-20 min.

Nos últimos 10 min de processamento observa-se um pequeno, mas significativo, decréscimo da temperatura, especialmente nos compósitos (2 a 5°C) e uma queda moderada do torque (7 a 15 %). O intervalo entre 15 e 20 min de processamento foi escolhido para analisar a relação torque-temperatura-tempo, de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.3, utilizando como referência a temperatura $T^* = 200^\circ\text{C}$.

A Figura 21 apresenta o torque ajustado, avaliado de acordo com a Eq.(13), em função do tempo nos últimos 5 min de processamento.

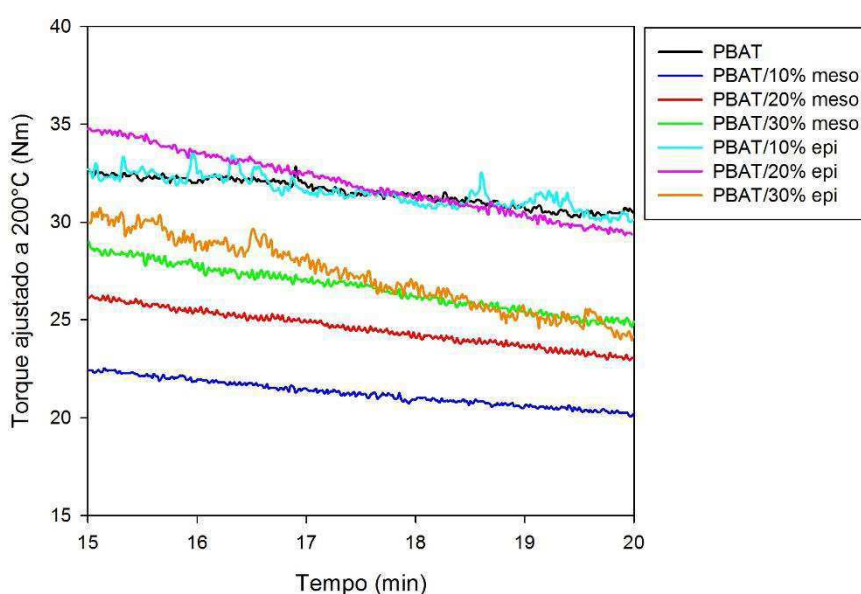


Figura 21 – Torque ajustado a 200°C como função do tempo para o processamento de PBAT e compósitos PBAT/babaçu no intervalo 15-20 min.

Observa-se que o torque ajustado, que é função da massa molar, diminui linearmente com o tempo em todos os casos. A taxa de diminuição, observada pela inclinação da reta, é visivelmente maior nos compósitos do que na matriz pura, e depende, em menor grau, do tipo e teor de carga. Para quantificar os fenômenos observados vários parâmetros correspondentes ao estágio final de processamento foram avaliados, incluindo a temperatura e o torque ajustado médios no intervalo estudado, \bar{T} e \bar{Z}^* respectivamente, a taxa de variação do torque ajustado, dZ^*/dt , e duas versões da taxa de degradação: a taxa relativa de diminuição do torque ajustado, R_Z e a taxa relativa de diminuição da massa molar média ponderal, R_M , avaliadas de acordo com as Eqs. (14) e (15). Os resultados estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros no estágio final de processamento (15-20 min).

Amostra	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)	R_Z (min ⁻¹)	R_M
PBAT	205,6 ± 0,4	31,5 ± 0,7	0,470 ± 0,007	0,0149	0,0911
PBAT/10% meso	198,6 ± 0,6	21,3 ± 0,7	0,446 ± 0,004	0,0210	0,1010
PBAT/20% meso	202,4 ± 0,7	24,6 ± 0,9	0,623 ± 0,004	0,0254	0,1070
PBAT/30% meso	205,5 ± 0,8	26,6 ± 1,1	0,778 ± 0,005	0,0292	0,1117
PBAT/10% epi	202,5 ± 0,8	33,2 ± 1,3	0,863 ± 0,017	0,0260	0,1078
PBAT/20% epi	203,6 ± 1,1	31,9 ± 1,6	1,092 ± 0,006	0,0342	0,1171
PBAT/30% epi	205,1 ± 1,4	27,3 ± 1,8	1,258 ± 0,013	0,0462	0,1283

Verificaram-se taxas de variação relativa do torque entre 1,5 e 4,6% por minuto de processamento, correspondentes à taxas de variação de massa molar entre 9 e 13%. As Figuras 22 a 24 apresentam alguns parâmetros em forma gráfica.

A Figura 22 mostra a taxa de variação relativa do torque ajustado (R_Z) no intervalo 15-20 min de processamento, identificado simplesmente como taxa de degradação, para todas as amostras testadas. Observa-se que:

- A taxa de degradação nos compósitos é significativamente maior do que a taxa de degradação da matriz pura. Assumiu-se que a fibra vegetal não degrada durante o processamento, de modo que a diferença na taxa de degradação dos compósitos é atribuída ao aumento na degradação da matriz PBAT pela presença de carga. A incorporação de 10% de babaçu aumenta a taxa de degradação do PBAT entre 40% (mesocarpo) e 75% (epicarpo).
- A taxa de degradação nos compósitos aumenta significativamente com o teor de carga. O aumento no teor de carga de 10% para 30% resulta num aumento entre 40% (mesocarpo) e 78% (epicarpo) na taxa de degradação.
- Para o mesmo nível de carga, a taxa de degradação nos compósitos com epicarpo de babaçu é significativamente maior do que a taxa de degradação nos compósitos com mesocarpo. Aumentos de 25% (para um teor de carga de 10%) a 58% (para teor de carga 30%) são verificados.

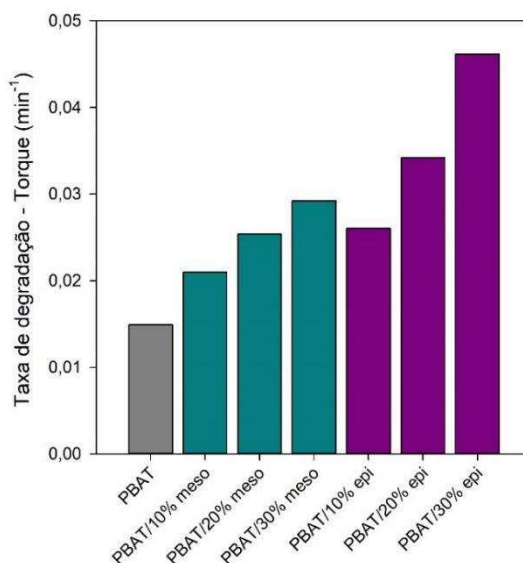


Figura 22 – Taxa de variação relativa do torque ajustado (taxa de degradação) no intervalo de 15-20 min para o PBAT puro e os compósitos PBAT/babaçu.

A Figura 23 apresenta o torque médio ajustado no estágio final de processamento. Durante o processamento, o torque é diretamente proporcional à viscosidade; a figura, portanto, pode ser analisada em termos da viscosidade da suspensão da carga sólida (babaçu) na matriz fundida.

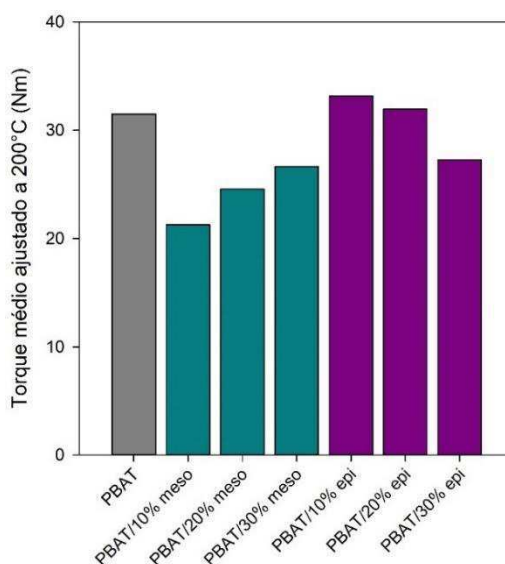


Figura 23 – Torque ajustado médio no intervalo de 15-20 min para o PBAT puro e os compósitos PBAT/babaçu.

Sabe-se (Shenoy, 1999) que, em geral, a viscosidade das dispersões de partículas sólidas em matrizes fundidas estáveis é maior do que a viscosidade da matriz pura e aumenta com o teor de carga. Porém, observa-se na Figura 23 que:

- (a) A viscosidade do PBAT puro é maior que a viscosidade dos compósitos.
- (b) A viscosidade dos compósitos de mesocarpo de babaçu aumenta com o teor de carga (como esperado), mas a viscosidade dos compósitos de epicarpo diminui com o teor de carga.

A explicação mais plausível destas anomalias está no fato de que a matriz de PBAT não é estável, e degrada nas condições de processamento adotadas, e que a degradação é afetada pelo tipo e teor de carga. Todas estas observações são consistentes com a análise prévia da taxa de degradação.

Assim, por exemplo, a inversão no comportamento dos compósitos de mesocarpo e epicarpo (item b) revela que o aumento da degradação com o teor de carga nos compósitos com epicarpo, com a consequente diminuição da viscosidade, supera o aumento convencional da viscosidade com o teor de carga que seria observado na ausência da degradação. O mesmo não acontece nos compósitos com mesocarpo. Isso indica o poderoso efeito da presença e teor de epicarpo de babaçu sobre a degradação do PBAT, muito maior que o efeito mais fraco do mesocarpo.

Finalmente, a Figura 24 mostra a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal (R_M) no mesmo intervalo de processamento, outra forma, talvez mais clara, de expressar a taxa de degradação, para todas as amostras testadas.

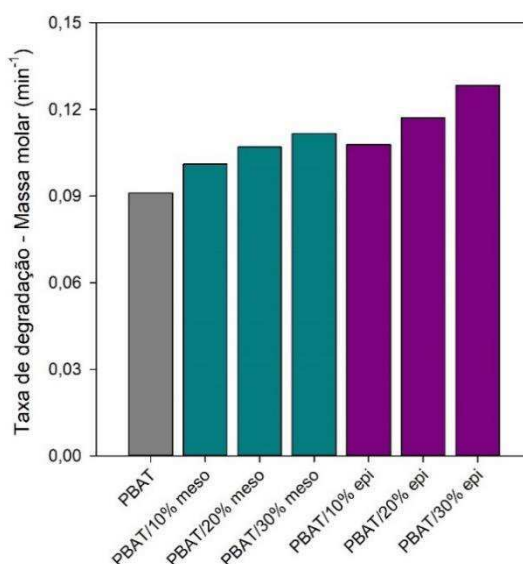


Figura 24 – Taxa de variação relativa da massa molar média (taxa de degradação) no intervalo de 15-20 min para o PBAT puro e os compósitos PBAT/babaçu.

Os resultados são semelhantes aos exibidos pela taxa de variação do torque. Porém, o intervalo de variação é bem menor: a máxima diferença de quase 300% ($3\times$)

na taxa de variação do torque (entre o compósito PBAT/30% epicarpo e o PBAT puro) se reduz a apenas 45% de aumento da taxa de variação da massa molar. Este fato confirma que a viscosidade, e portanto, o torque, é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na massa molar e pode ser utilizada vantajosamente para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros.

4.4 Reometria de Placas Paralelas

A Figura 25 apresenta o gráfico duplo logarítmico da viscosidade (ordinária) versus a taxa de cisalhamento para amostras de PBAT processadas no misturador interno, extrusadas e injetadas, assumindo a validade da regra de Cox-Merz para o polímero fundido.

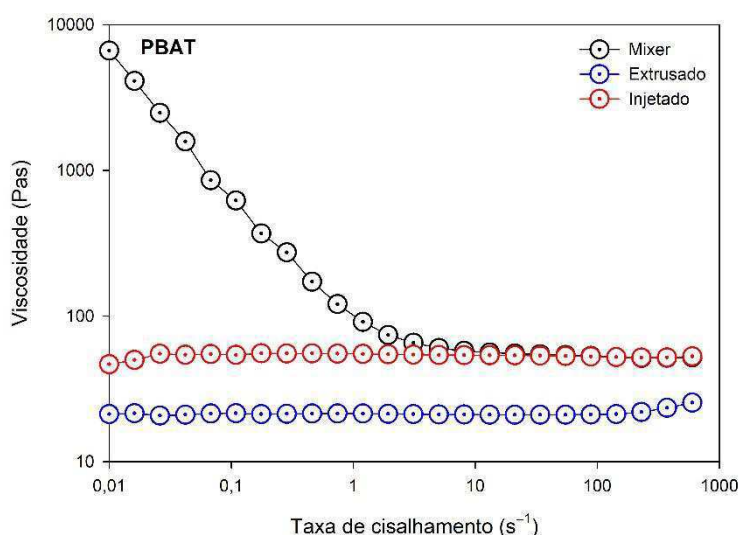


Figura 25 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o PBAT processado no misturador interno, extrusado e injetado.

Valores aproximadamente constantes da viscosidade na faixa de 10 a 100 segundos recíprocos foram obtidos:

Material processado no misturador interno: $54,6 \pm 1,16$ Pas

Material processado na extrusora de dupla rosca: $21,0 \pm 0,04$ Pas

Material extrusado e injetado: $53,3 \pm 0,41$ Pas

Observa-se que a viscosidade do PBAT extrusado é 62% menor, e a do polímero extrusado e injetado apenas 2% menor, do que viscosidade do PBAT processado no misturador interno de laboratório, o que sugere uma degradação significativamente maior durante o processamento na extrusora de dupla rosca

comparada com a degradação sofrida durante o processamento no misturador. Estranhamente, não houve um aumento da degradação durante a injeção das amostras extrusadas.

A Figura 26 apresenta o gráfico duplo logarítmico da viscosidade (ordinária) versus a taxa de cisalhamento para amostras de PBAT/10% meso processadas no misturador interno, extrusadas e injetadas.

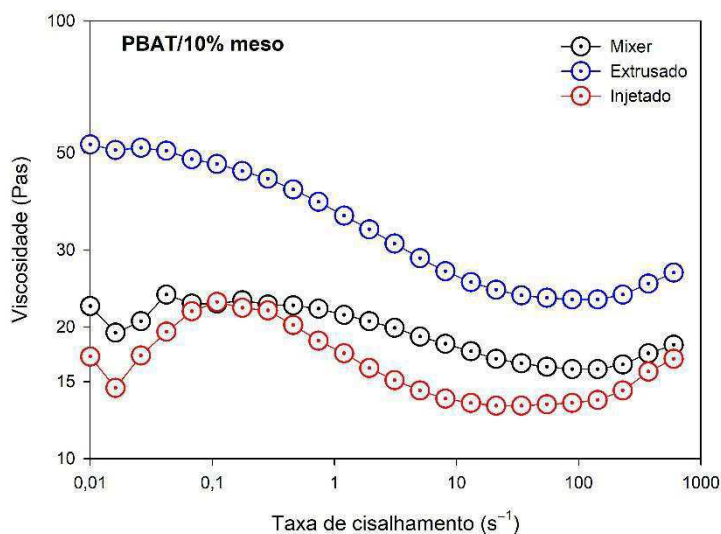


Figura 26 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o composto PBAT/10% meso processado no misturador interno, extrusado e injetado.

Levando em consideração que a severidade do processamento reduz a viscosidade do composto, nota-se que os resultados apenas são conclusivos quando se observam as curvas do material processado no misturador interno e injetado. Nesse caso há uma redução na viscosidade de 20% comparando-se o material injetado ($13,3 \pm 0,10$ Pas) com o material processado no misturador interno ($16,6 \pm 0,63$ Pas), na faixa de 10 a 100 s⁻¹.

A Figura 27 apresenta o gráfico duplo logarítmico da viscosidade (ordinária) versus a taxa de cisalhamento para amostras de PBAT/10% epi processadas no misturador interno, extrusadas e injetadas.

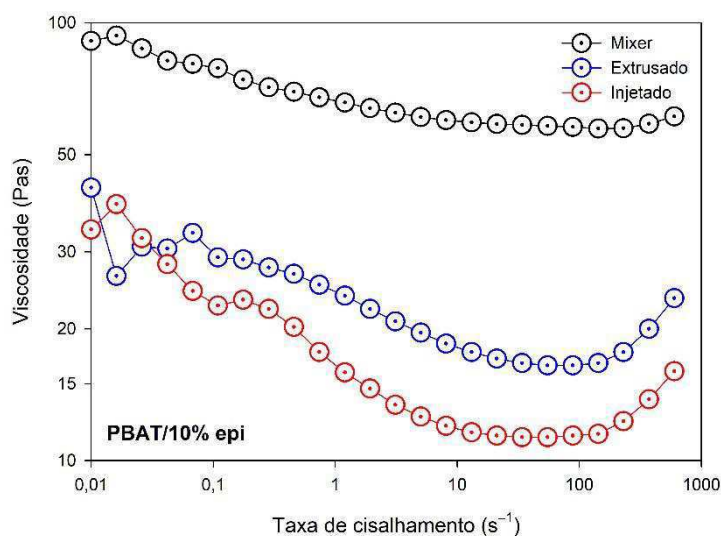


Figura 27 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento para o compósito PBAT/10% epi processado no misturador interno, extrusado e injetado.

Valores aproximadamente constantes da viscosidade na faixa de 10 a 100 segundos recíprocos foram obtidos:

Material processado no misturador interno: $59,4 \pm 0,5$ Pas

Material processado na extrusora de dupla rosca: $16,9 \pm 0,5$ Pas

Material extrusado e injetado: $11,4 \pm 0,1$ Pas

Observa-se que a viscosidade do compósito extrusado é 71% menor, e a do compósito extrusado e injetado 80% menor, do que viscosidade do compósito processado no misturador interno de laboratório, o que sugere uma degradação significativamente maior durante o processamento na extrusora de dupla rosca comparada com a degradação sofrida durante o processamento no misturador, e ainda um moderado incremento da degradação durante a injeção das amostras extrusadas. Os decréscimos observados na viscosidade correspondem a perdas na massa molar e refletem a maior severidade do stress termomecânico a que o polímero é submetido durante o processamento na extrusora e na injetora.

O tempo de processamento pode ter determinado as diferenças observadas quanto ao tipo de processamento. Apesar da severidade do processamento na extrusora ser maior que no misturador interno, por exemplo, o tempo de residência durante a extrusão é significativamente menor que os 20 minutos de processamento adotados no misturador interno.

4.5 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A Figura 28 apresenta o espectro de FTIR obtido para o PBAT e para os compósitos PBAT/babaçu. Certas regiões do espectro estão expandidas na Figura 29 para uma observação detalhada.

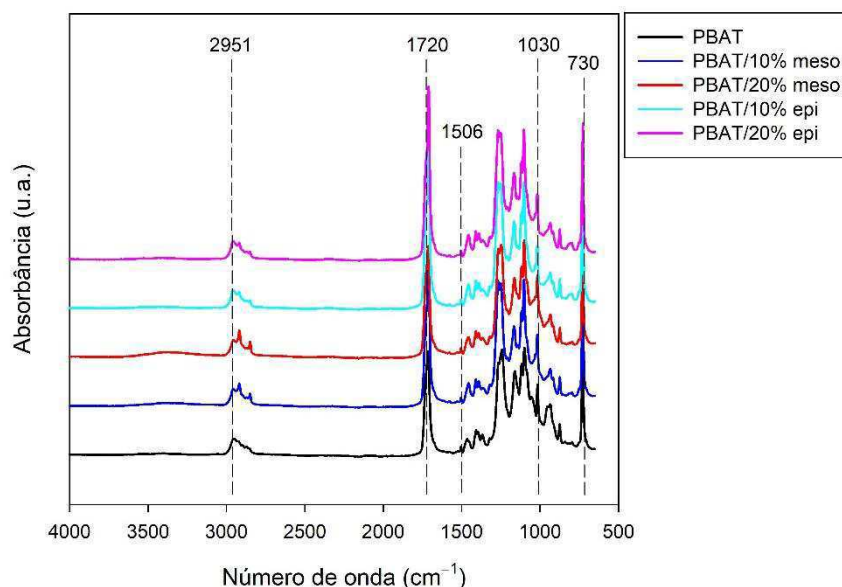


Figura 28 – Espectro do infravermelho do PBAT e compósitos PBAT/babaçu.

Os espectros obtidos são muito semelhantes, com poucas diferenças nas intensidades dos picos. Bandas típicas correspondentes ao copoliéster são observadas nas amostras de PBAT e dos compósitos. Um pico intenso foi observado em aproximadamente 1720 cm^{-1} correspondente à vibração da carbonila do grupo éster. Bandas de absorção a 2951 e 1030 cm^{-1} foram observadas, atribuídas ao estiramento assimétrico e deformação angular de ligações C–H, respectivamente. As bandas em 1506 cm^{-1} representam a vibração do esqueleto do anel benzênico e o pico a 730 cm^{-1} caracteriza a vibração de flexão do C–H no plano do anel aromático (Stuart, 2005).

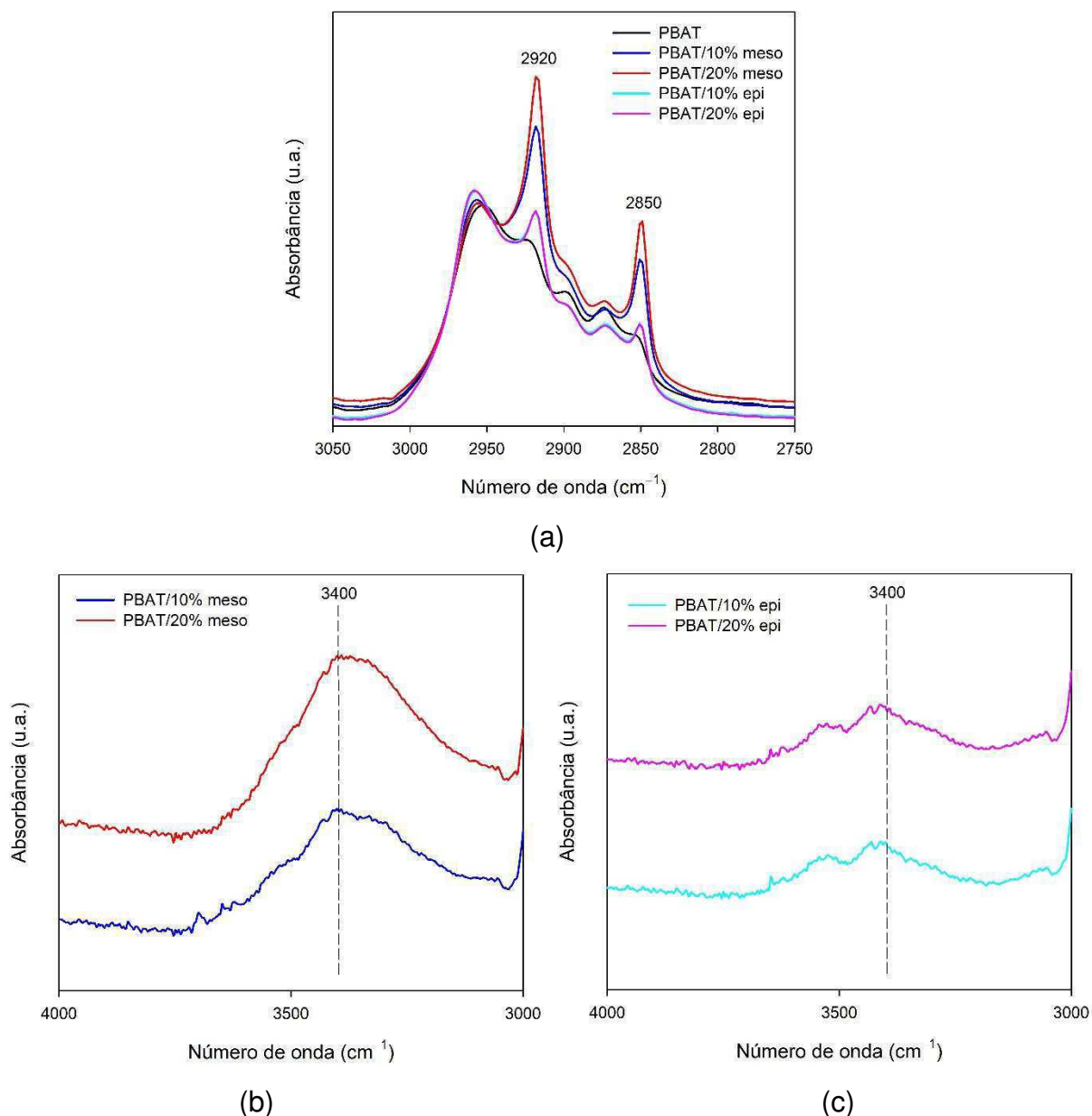


Figura 29 – Detalhe do espectro do infravermelho na região entre 3000 e 2800 cm⁻¹ (a) e em torno de 3400 cm⁻¹ (b, c).

A Figura 29a mostra que na zona 3000-2800 cm⁻¹ existe uma série de picos, pelo menos cinco, que podem ser atribuídos ao alongamento das ligações C–H. Dois destes picos são significativamente mais altos nos compósitos, mais intensos nos compósitos de mesocarpo do que nos compósitos de epicarpo. Estes picos podem ser considerados “diagnósticos” do babaçu e até mesmo do tipo de carga de babaçu. Nos compósitos, mas não na matriz pura, observou-se em torno de 3400 cm⁻¹ uma banda larga e fraca correspondente à ligação O–H (Figuras 29b-c). Esta banda tem sido relacionada ao amido presente no material de enchimento, maior nos compósitos

de mesocarpo do que nos compósitos de epicarpo e mais aparente com o maior teor de mesocarpo (Stuart, 2005; Reul *et al.*, 2018). Valores semelhantes foram relatados na literatura (Weng *et al.*, 2013; Castro *et al.*, 2016; Rodrigues *et al.*, 2016). A diferença ΔA entre a absorvância a 3400 cm^{-1} (pico) e a absorvância a 3800 cm^{-1} (valor basal), listadas na Tabela 12, é aproximadamente proporcional à concentração de amido na amostra. O pico de dupla absorção de C–OH, notório nos compostos de epicarpo (Figura 29c), pode estar associado aos dois tipos de grupos O–H presentes na estrutura da amilase (dois em carbono secundário e um em carbono primário por unidade estrutural). A amilopectina tem um defeito nos grupos O–H de carbono secundário devido à ramificação.

Estas descobertas são consistentes com a observação de pequenas partículas redondas (presumivelmente grânulos de amido) em imagens de MEV dos compósitos, mais notáveis nas micrografias de compósitos PBAT/mesocarpo, mas também presentes nas amostras PBAT/epicarpo, conforme relatado na literatura (Stuart, 2005; Reul *et al.*, 2018).

Tabela 12 – Altura relativa do pico a 3400 cm^{-1} dos compósitos PBAT/babaçu.

Amostra	ΔA (u.a.)
PBAT/10% meso	0,7
PBAT/20% meso	1,0
PBAT/10% epi	0,3
PBAT/20% epi	0,4

4.6 Microscopia Ótica (MO)

As Figuras 30 a 32 mostram as micrografias óticas dos filmes preparados a partir de compostos PBAT/babaçu processados no misturador interno, tomadas em $4\times$ de ampliação.

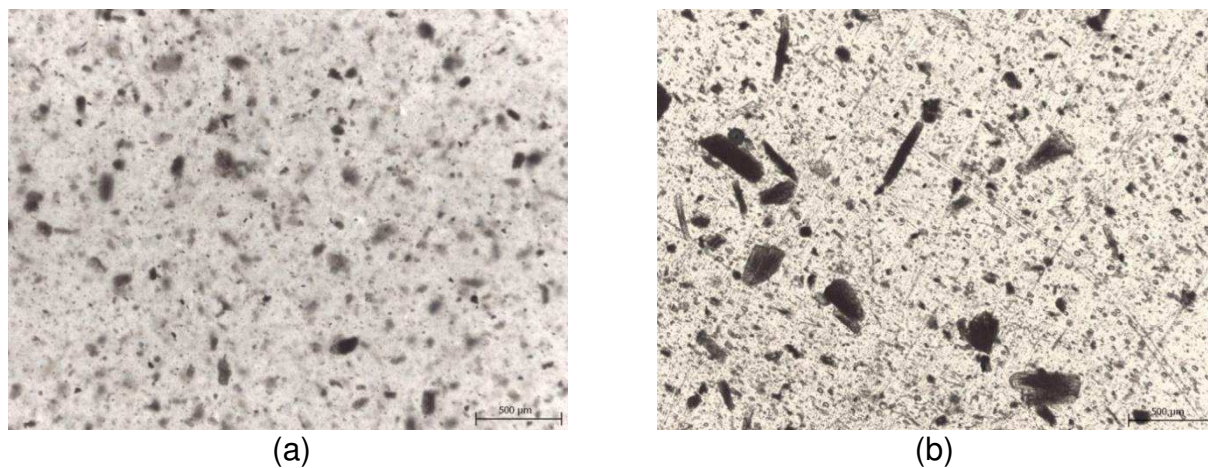


Figura 30 – Microfotografias óticas do PBAT/10% babaçu (4x) processado no misturador interno: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

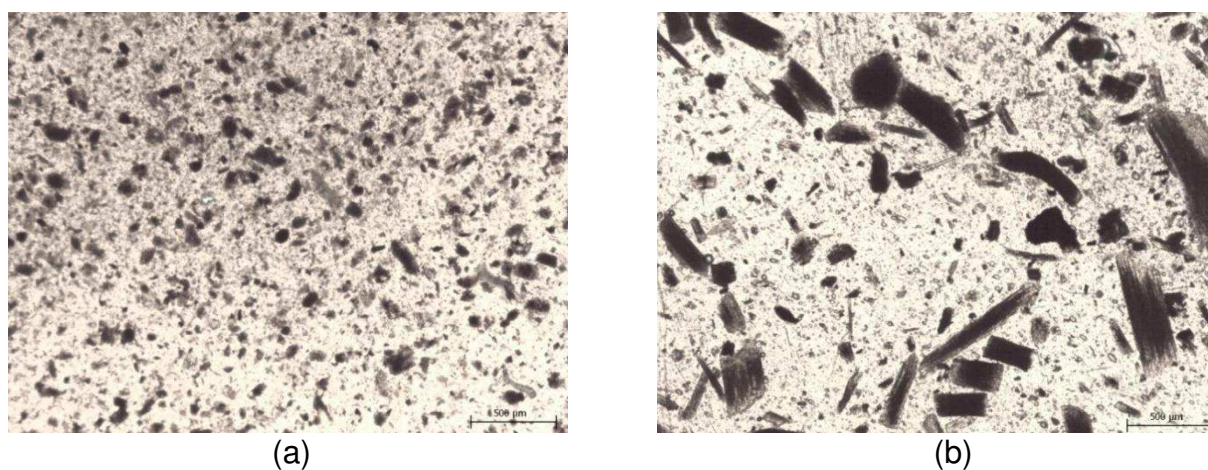


Figura 31 – Microfotografias óticas do PBAT/20% babaçu (4x) processado no misturador interno: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

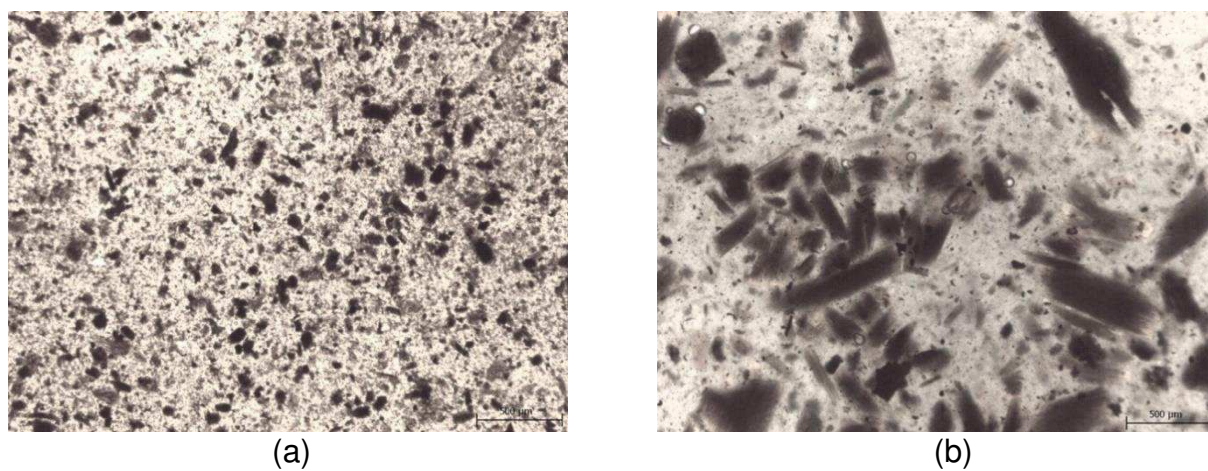


Figura 32 – Microfotografias óticas do PBAT/30% babaçu (4x) processado no misturador interno: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

As imagens revelam partículas de carga bem distribuídas. Ambos os compostos do mesocarpo e epicarpo mostram grandes populações de partículas muito pequenas. No entanto, o tamanho máximo das partículas é menor nos compósitos contendo mesocarpo (60 a 100 μm) e é praticamente independente do nível de enchimento. Partículas significativamente maiores e alongadas (200 a 500 μm de tamanho máximo) foram encontradas nos compósitos com epicarpo. A formação de um grande aglomerado foi observada no compósito com alto teor (30%) de material de enchimento (Figura 32b).

O tamanho das partículas foi quantificado com o auxílio de um software de análise de imagens. O diâmetro de partícula equivalente D_e foi definido como o diâmetro de esfera cuja projeção no plano da imagem tem a mesma área que a partícula. O diâmetro de peso-médio foi calculado como:

$$D_w = \frac{\sum D_e \cdot \frac{1}{6} \pi \rho D_e^3}{\sum \frac{1}{6} \pi \rho D_e^3} = \frac{\sum D_e^4}{\sum D_e^3} \quad (26)$$

com o somatório estendido sobre todas as partículas capturadas pelo software em um conjunto de imagens. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos para o máximo (D_{max}) e médio (D_w) diâmetro das partículas equivalente, bem como o fator de forma (ρ) (razão entre o diâmetro máximo e o diâmetro mínimo das partículas).

Tabela 13 - Tamanho de partícula nos compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno.

Amostra	D_{max} (μm)	D_w (μm)	ρ
PBAT/10% meso	67	60	≤ 2
PBAT/20% meso	106	79	≤ 2
PBAT/30% meso	90	75	≤ 2
PBAT/10% epi	229	71	6
PBAT/20% epi	293	84	5
PBAT/30% epi	420	97	4

O tamanho médio das partículas é apenas moderadamente dependente do tipo e concentração da carga. No entanto, os compósitos com mesocarpo e epicarpo

diferem claramente no tamanho máximo das partículas (partículas de 3 a 4 vezes maior para o epicarpo) e a relação de aspecto (2 a 3 vezes maior no epicarpo).

Mesocarpo e epicarpo são cargas diferentes e a diferença morfológica é preservada nos compósitos. Estas diferenças morfológicas, juntamente com as diferenças químicas, talvez relacionadas com a degradação incipiente da carga, podem ser responsáveis pelo maior efeito do epicarpo na elevação da degradação do PBAT, quando comparado com o mesocarpo.

Imagens por microscopia ótica também foram feitas a partir dos filmes preparados com o material extrusado a 480 rpm, como mostram as Figuras 33 e 34.

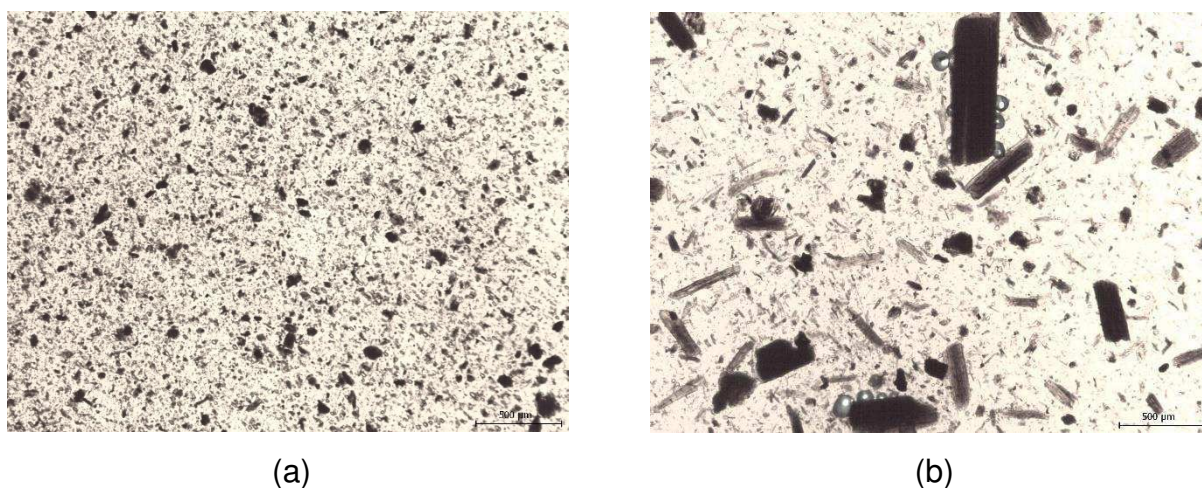


Figura 33 – Microfotografias óticas do PBAT/10% babaçu (4x) processado na extrusora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

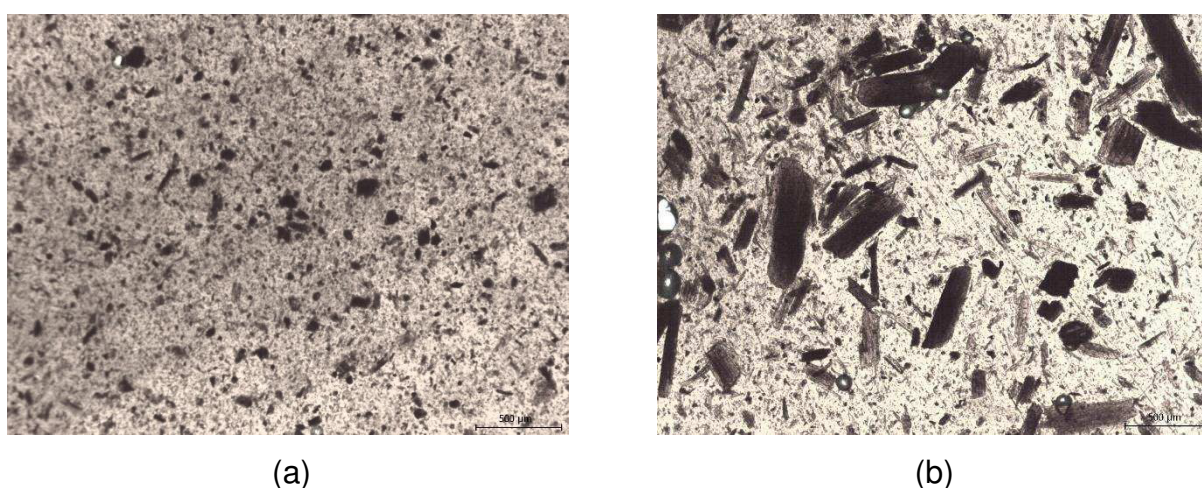


Figura 34 – Microfotografias óticas do PBAT/20% babaçu (4x) processado na extrusora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

Da mesma forma que observado nos filmes obtidos a partir do material processado no misturador interno, as imagens para compósitos extrusados mostram partículas de carga bem distribuídas com grandes populações de partículas muito pequenas. O tamanho máximo das partículas também é menor nos compósitos contendo mesocarpo e praticamente independente do nível de carga presente. Partículas maiores e alongadas ainda são encontradas nos compósitos com epicarpo. As partículas se mostram melhor dispersas em comparação com compósitos com epicarpo processados no misturador interno (Figura 31b contra Figura 34b), o que se deve ao efeito do processamento mais intenso na extrusora. Após o processo de extrusão a morfologia dos diferentes tipos de enchimento continua conservada nos compósitos.

Por fim, as Figuras 35 e 36 apresentam microfotografias óticas obtidas dos filmes preparados com o material injetado.

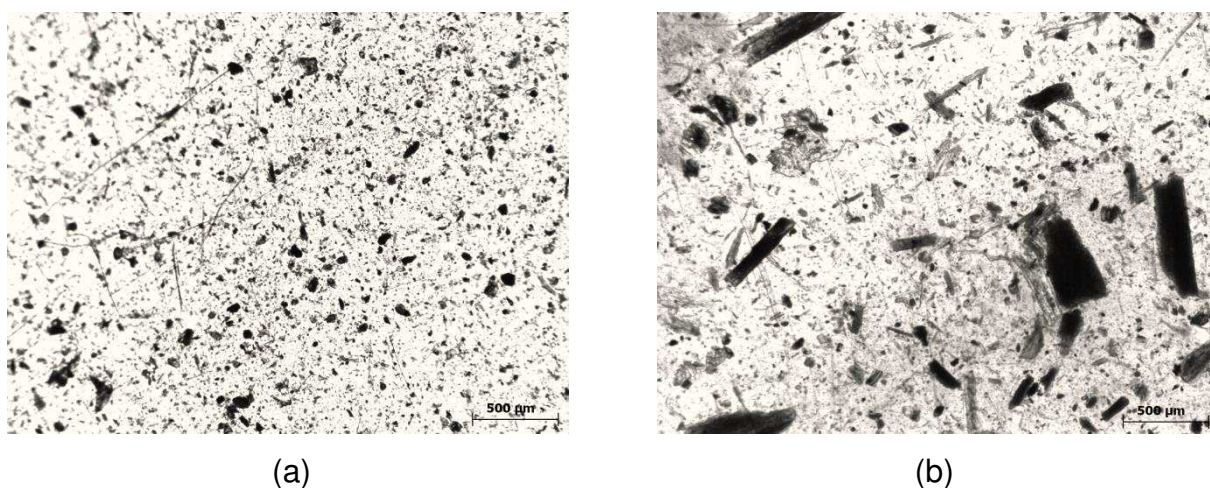


Figura 35 – Microfotografias óticas do PBAT/10% babaçu (4×) processado na injetora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

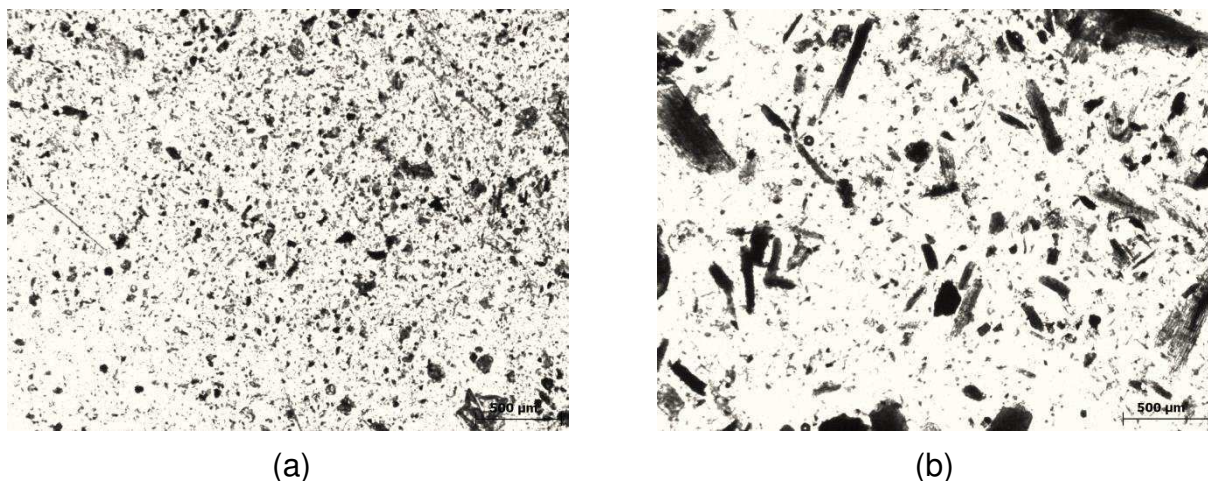


Figura 36 – Microfotografias óticas do PBAT/20% babaçu (4×) processado na injetora: mesocarpo (a) e epicarpo (b).

Observa-se novamente que a carga está bem distribuída nos compósitos e que estes apresentam tamanho máximo de partículas menores nos filmes contendo mesocarpo. Não são observados aglomerados nos compósitos PBAT/epicarpo, o que sugere o efeito positivo do processamento na distribuição e dispersão da carga.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

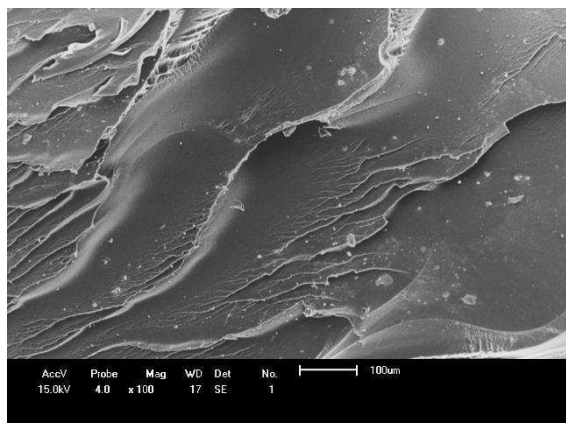
As Figuras 37 a 41 apresentam uma análise das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com magnificação de 100× a 5000×.

O PBAT apresenta uma superfície relativamente lisa e uniforme. Já os compósitos são constituídos de partículas de carga distribuídas na matriz polimérica. A superfície de fratura é heterogênea e rugosa. Não se verifica nas imagens a presença de vazios em grandes proporções nos compósitos. Pequenas partículas redondas associadas ao amido são observadas em todos os compósitos.

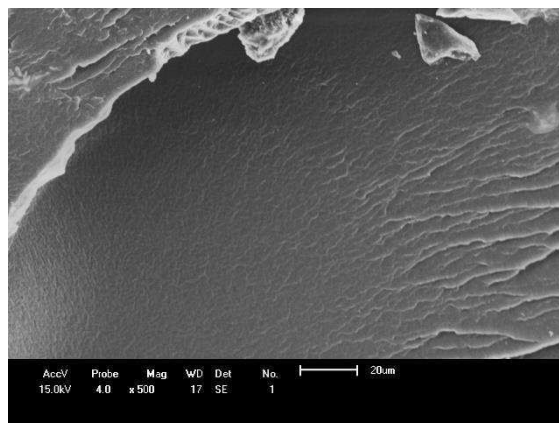
Nos compósitos com 10 e 20% de mesocarpo, partículas com tamanhos entre 1 e 8 µm são observadas. O mesocarpo parece estar encrustado na matriz polimérica (Figuras 38c e 39c), exibindo uma adesão razoável.

Os compósitos PBAT/epicarpo exibem feixes de células ocas quebradas (Figuras 40b e 41a), com 10 a 15 µm de diâmetro. Populações de partículas similares às observadas nos compósitos PBAT/mesocarpo aparecem, com um tamanho de 4 a 5 µm. As células epicárpicas vazias são claramente visíveis. A interação entre as

fibras do epicarpo e a matriz polimérica, embora menor que nos compósitos com mesocarpo, é considerada aceitável.

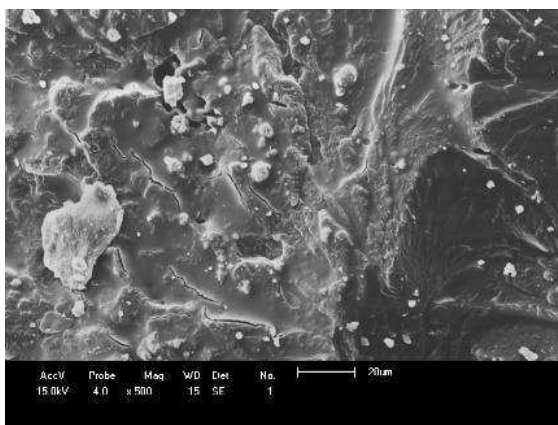


(a)

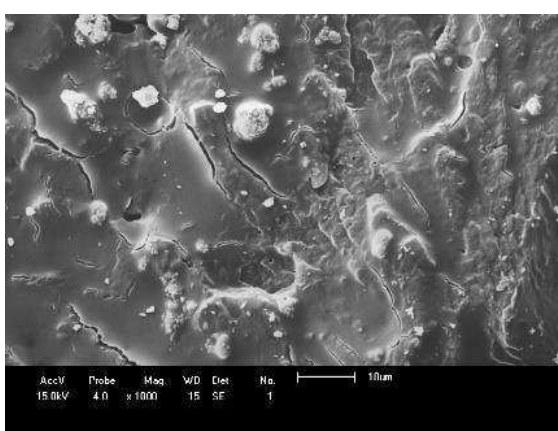


(b)

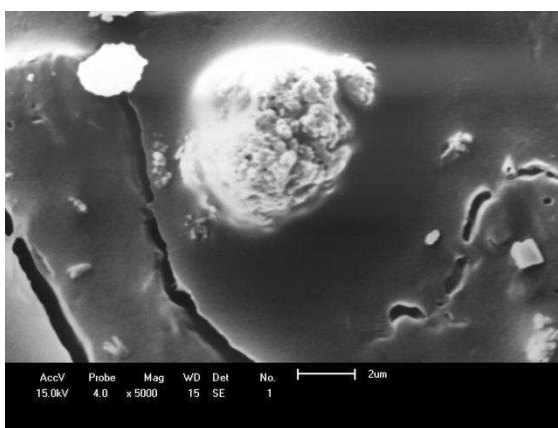
Figura 37 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT puro com magnificação de 100× (a) e 500× (b).



(a)

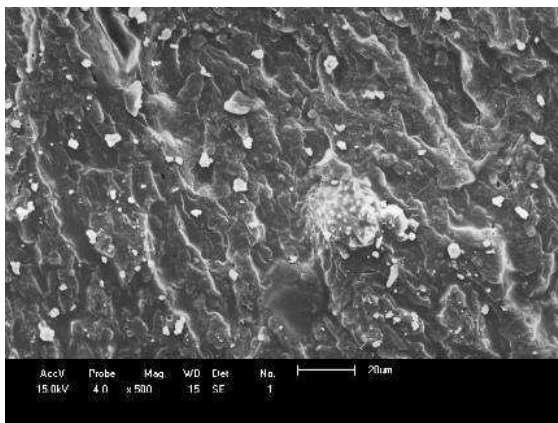


(b)

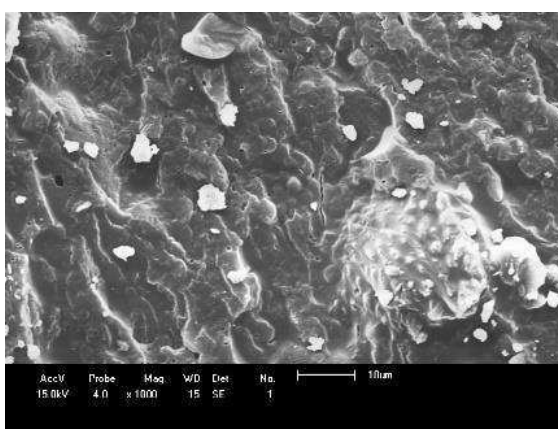


(c)

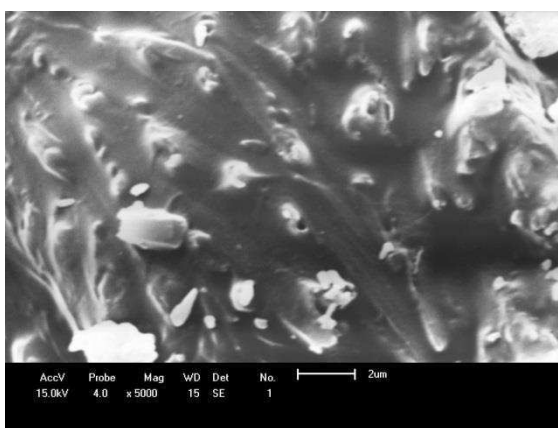
Figura 38 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/10% meso com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).



(a)

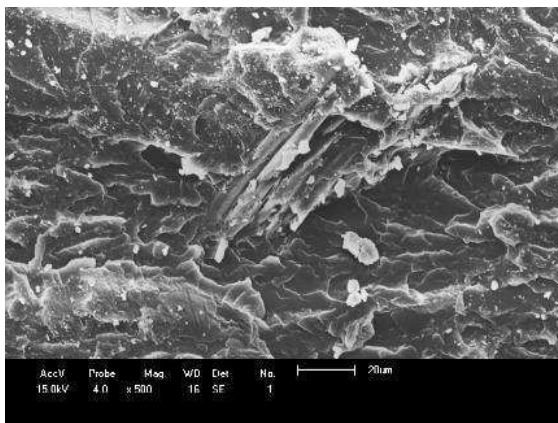


(b)

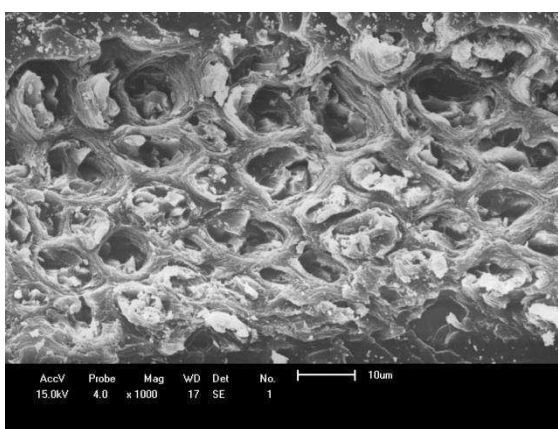


(c)

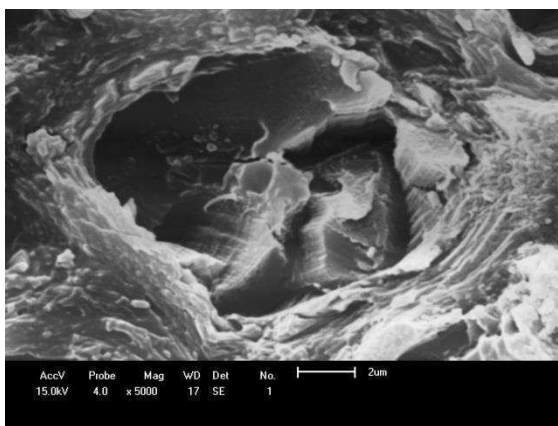
Figura 39 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/20% meso com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).



(a)

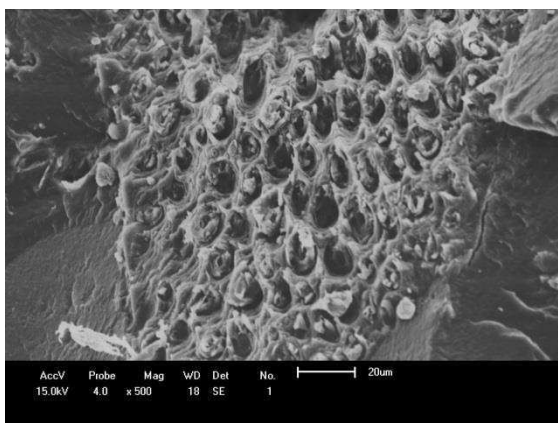


(b)

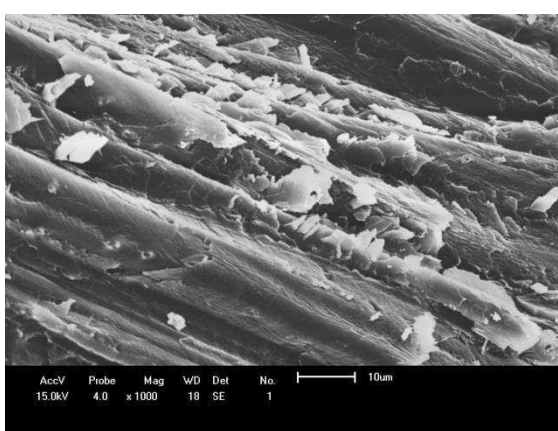


(c)

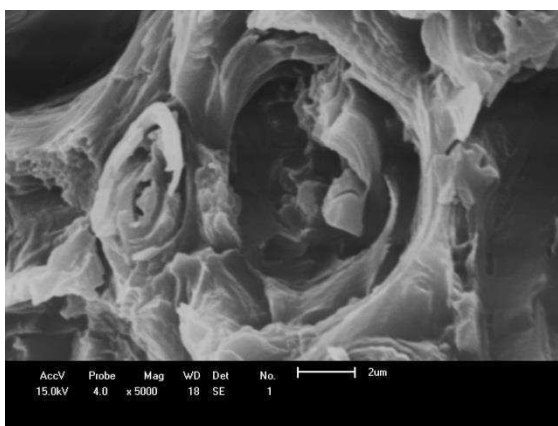
Figura 40 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/10% epi com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 41 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície fraturada do PBAT/20% epi com magnificação de 500× (a), 1000× (b) e 5000× (c).

As imagens obtidas por MEV evidenciaram as diferenças morfológicas entre o mesocarpo e o epicarpo já observadas por MO. Essas duas cargas possuem diferentes quantidades de celulose (responsável pela absorção de umidade) e lignina (responsável pela ligação entre as células), o que pode influenciar a adesão matriz/fibra e a absorção de água, por exemplo, e provavelmente outras propriedades dos compósitos. As diferenças no comportamento reológico, térmico, mecânico, absorção de água e biodegradação entre os compósitos meso e epi encontrados neste estudo podem ser explicadas por essas diferenças morfológicas nas cargas. Observações semelhantes foram relatadas na literatura científica (Staufenberg *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2016; Cerruti *et al.*, 2016; Costa *et al.*, 2018; França *et al.*, 2018; Reul *et al.*, 2018).

4.8 Índice de Fluidez (MFI)

A Figura 42 mostra os resultados de MFI obtidos para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno.

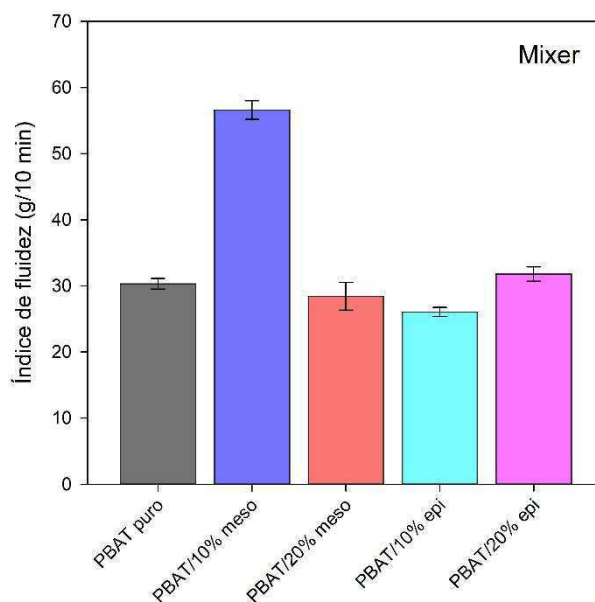


Figura 42 – Índice de fluidez do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno.

O valor de índice de fluidez encontrado para o PBAT puro foi de aproximadamente 30 g/10 min, o que representa um valor oito vezes maior que o fornecido pelo fabricante (em média 3,8 g/10 min). Este aumento pronunciado no valor

encontrado é atribuído à degradação sofrida pelo polímero durante o processamento e também durante o armazenamento, que reduziu a viscosidade do PBAT. A adição de babaçu ao PBAT apenas alterou significativamente o índice de fluidez da amostra PBAT/10% meso, aumentando o valor deste parâmetro em 87%. Pelos resultados de reometria de torque e análise da degradação durante o processamento no misturador interno, esperava-se que o índice de fluidez dos compósitos fossem maiores que o do polímero puro, e que os valores para os compósitos com epicarpo fossem maiores do que os dos compósitos com mesocarpo. A incerteza experimental pode explicar a não observação deste comportamento na sua totalidade. As partículas da carga adicionada ao polímero podem ter causado uma interrupção no fluxo do polímero fundido ao ser extrusado no plastômetro, aparentemente aumentando a viscosidade dos compósitos fundidos. Tal redução no fluxo do fundido pode ser atribuído ao fato das partículas da fibra vegetal não fundirem durante a extrusão e a matriz polimérica, apesar de um pouco degradada pelo processamento no misturador interno, ainda exibir uma alta viscosidade.

A Figura 43 mostra os resultados de índice de fluidez encontrados para as amostras extrusadas.

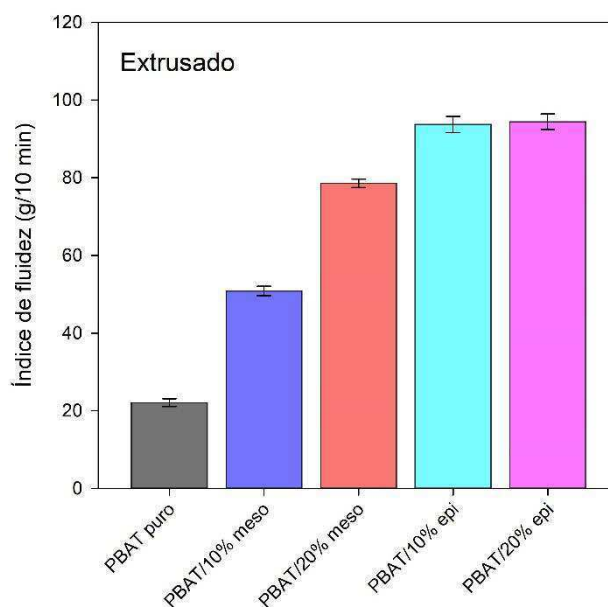


Figura 43 – Índice de fluidez do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu processados na extrusora.

Neste caso, percebe-se claramente a tendência esperada. A adição de mesocarpo ou epicarpo aumenta o índice de fluidez com relação ao PBAT puro. Os

valores encontrados para os compósitos PBAT/epicarpo são maiores que nos compósitos PBAT/mesocarpo. O aumento do teor de carga de 10 para 20% apenas influencia o índice de fluidez nos compósitos com mesocarpo, onde o aumento do teor de mesocarpo aumenta o índice de fluidez em 54%. Estes resultados revelam que o processamento mais severo na extrusora, com relação ao processamento no misturador interno, degrada o material termicamente, reduzindo sua viscosidade e, conseqüentemente, aumentando o índice de fluidez.

A Figura 44 ilustra os resultados de índice de fluidez encontrados para as amostras injetadas.

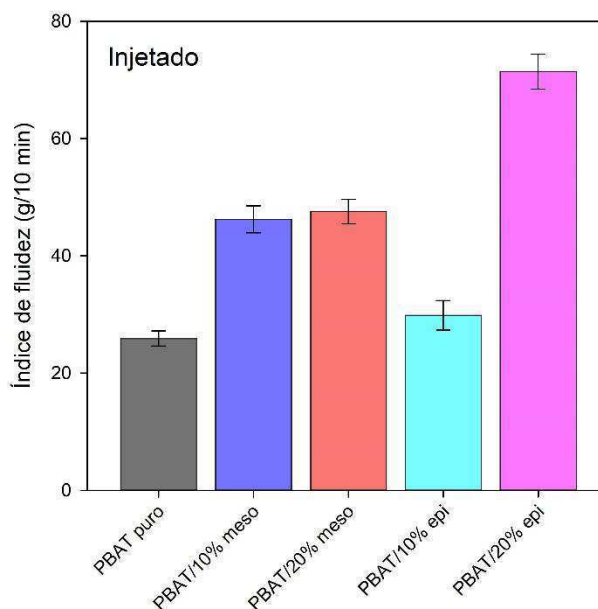


Figura 44 – Índice de fluidez do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu injetados.

Para o material injetado, observa-se que o índice de fluidez aumenta com a presença da carga e aumenta ainda com o teor de carga, especialmente nos compósitos contendo epicarpo, corroborando com os resultados de degradação durante o processamento por reometria de torque.

A Tabela 14 apresenta os valores de índice de fluidez das composições analisadas.

O índice de fluidez tem uma relação inversa com a resistência mecânica. Quanto maior o índice de fluidez, menor é a massa molar do polímero e assim, espera-se que as propriedades mecânicas sejam inferiores, o que foi comprovado pelo ensaio mecânico de tração.

A Figura 45 ilustra o efeito do tipo de processamento nas propriedades de fluxo do PBAT puro e dos compósitos.

Tabela 14 – Índice de fluidez do PBAT puro e dos compósitos PBAT/babaçu processados no misturador interno, extrusados e injetados.

Amostra	Índice de fluidez (g/10 min)		
	Misturador	Extrusados	Injetados
PBAT	30,3 ± 0,8	22,1 ± 1,0	25,9 ± 1,3
PBAT/10% meso	56,6 ± 1,4	50,9 ± 1,2	46,2 ± 2,3
PBAT/20% meso	28,4 ± 2,1	78,6 ± 1,1	47,6 ± 2,1
PBAT/10% epi	26,0 ± 0,7	93,7 ± 2,1	29,9 ± 2,5
PBAT/20% epi	31,8 ± 1,1	94,4 ± 2,0	71,4 ± 3,0

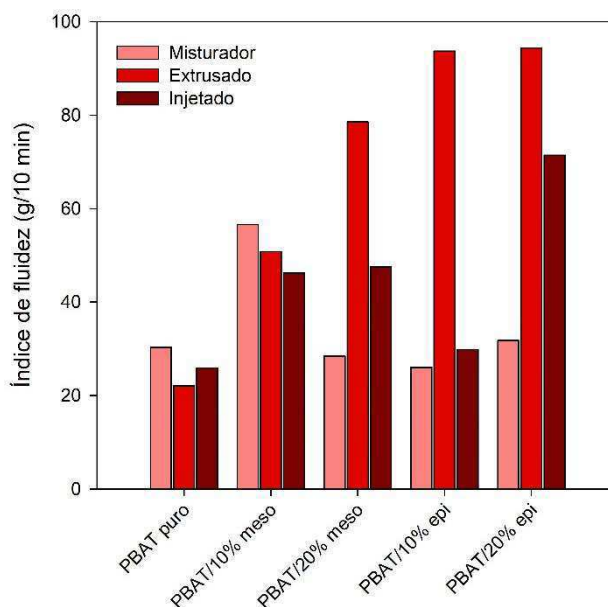


Figura 45 – Índice de fluidez do PBAT puro e dos compósitos PBAT/babaçu segundo o tipo de processamento adotado.

Verifica-se, com algumas exceções, que o índice de fluidez nos compósitos tende a aumentar com a severidade do processamento. Quanto mais severo o processamento, maior a degradação e menor a viscosidade dos sistemas investigados.

4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram avaliadas amostras de PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno, extrusados e injetados, a fim de se avaliar, também, o efeito do processamento nas propriedades térmicas desses sistemas.

4.9.1 Material Processado no Misturador Interno

As Figuras 46 e 47 apresentam as curvas de DSC obtidas para o PBAT puro e para os compósitos contendo 10, 20 e 30% de mesocarpo e epicarpo de babaçu, respectivamente, processados no misturador interno.

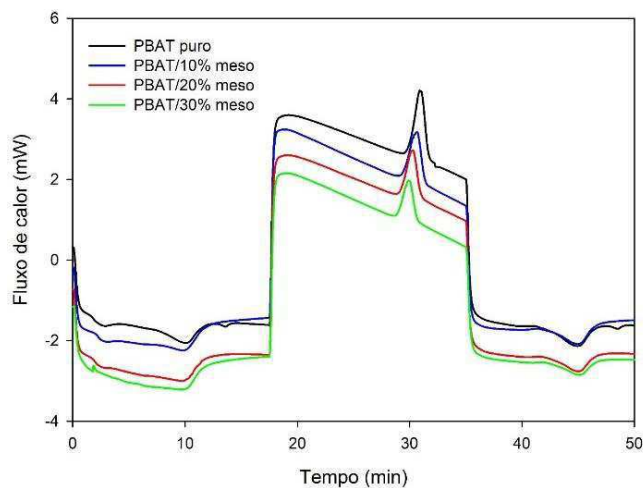


Figura 46 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo de babaçu.

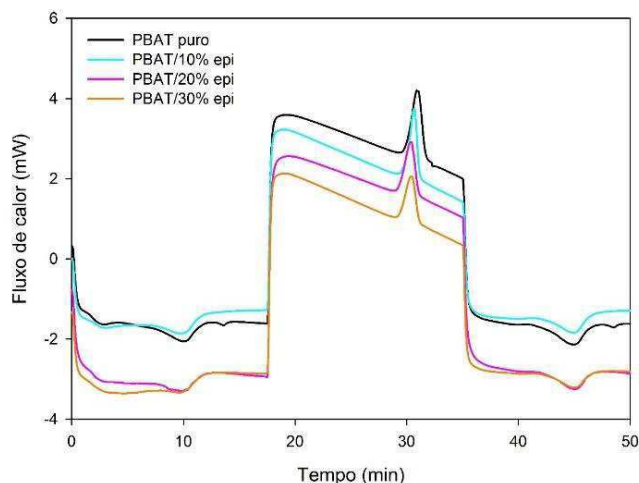


Figura 47 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de epicarpo de babaçu.

Observam-se, nas duas Figuras, três eventos de mudança de fase: a fusão durante o aquecimento inicial (F1), a cristalização a partir do fundido durante o resfriamento (C1) e a fusão durante o reaquecimento (F2). A primeira fusão (F1) foi desconsiderada. Os dois últimos eventos observados (C1 e F2) foram analisados.

A Figura 48 apresenta as curvas de DSC durante o evento de cristalização para o PBAT puro e para os compósitos contendo 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu processados no misturador interno.

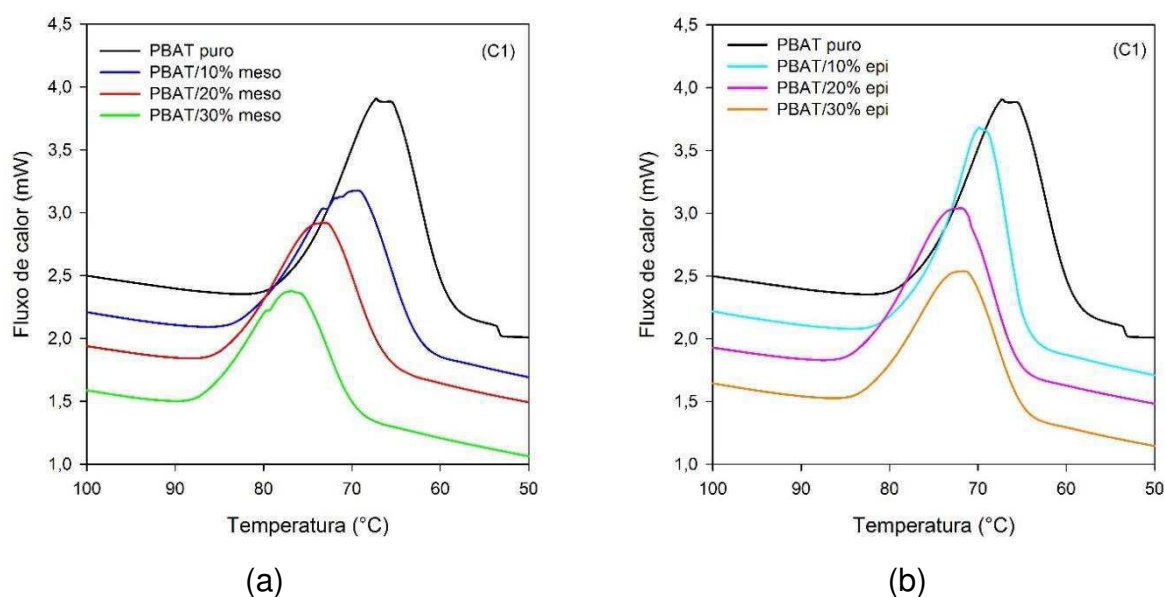


Figura 48 – Curvas DSC no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

O PBAT cristaliza em temperaturas a partir de 80°C na forma de um pico relativamente agudo e simétrico. Na Figura 48a é possível verificar que nos compósitos contendo mesocarpo de babaçu, o polímero cristaliza com maior dificuldade, requerendo resfriamentos acima dos 85°C, o que se percebe pela posição do pico, que se desloca, discretamente, para a esquerda quanto maior o teor de carga, evidenciando o aumento da temperatura de cristalização. Também se percebe que quanto maior o teor de carga, maior é a dificuldade de cristalização. Para os compósitos contendo epicarpo de babaçu, Figura 48b, também se observa que a presença da carga faz com que o polímero cristalize com mais dificuldade, com resfriamentos acima dos 80°C. Para o compósito contendo 10% de epicarpo, o pico de cristalização é um pico agudo e simétrico com uma temperatura de cristalização não muito diferente da do PBAT puro.

Cada pico de cristalização foi avaliado separadamente para determinar os parâmetros de cristalização, a partir da determinação visual das temperaturas inicial e final de cristalização. Um exemplo das análises está descrito na Figura 49.

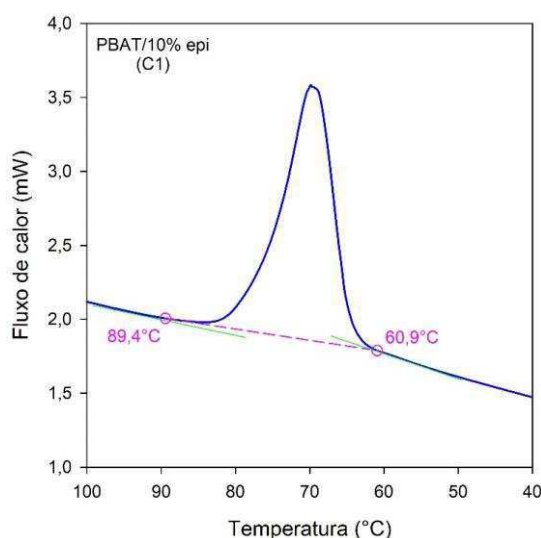


Figura 49 – Avaliação dos picos de cristalização.

Para estudar o processo de cristalização a partir do fundido, convém basear o estudo no gráfico de cristalinidade relativa, obtido pela integração ponto a ponto dos picos de cristalização, conforme já descrito e como mostra a Figura 50.

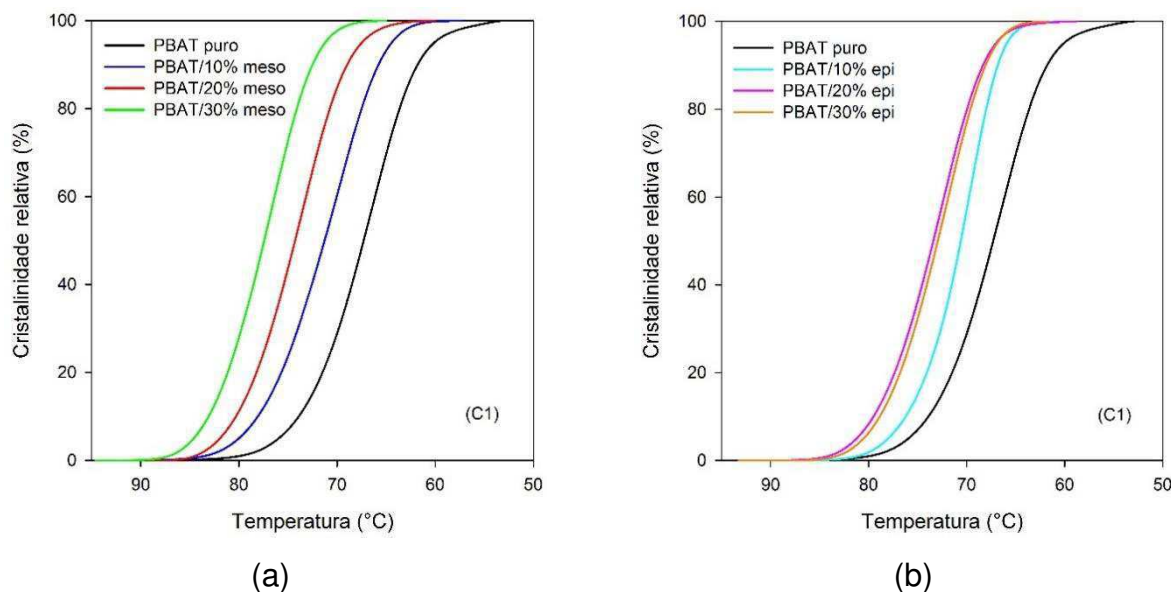


Figura 50 – Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

A temperatura de cristalização aumenta com a presença da carga e, ainda, com o aumento do teor de carga. Para os compósitos contendo 20 e 30% de epicarpo de babaçu, a diferença é mínima.

A Tabela 15 resume os resultados para os picos de cristalização a partir do fundido para o PBAT e seus compósitos.

Tabela 15 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de carga.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_c	T_c	c_{max}	$\bar{c}_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PBAT puro	84,9	67,3	53,6	31,2	67,3	0,868	0,570	1,77	20,7	18,2
PBAT/10% meso	87,6	71,3	59,5	28,0	69,2	0,830	0,578	1,64	17,4	15,2
PBAT/20% meso	86,3	74,3	61,6	24,7	72,9	0,902	0,623	1,21	16,9	14,8
PBAT/30% meso	89,8	77,4	66,6	23,2	76,8	0,952	0,672	1,24	15,7	13,7
PBAT/10% epi	84,8	70,6	62,2	22,6	69,9	1,204	0,743	1,43	17,0	14,9
PBAT/20% epi	87,3	73,4	60,6	26,6	71,8	0,921	0,634	1,40	19,1	16,7
PBAT/30% epi	86,0	73,0	63,1	23,0	71,4	0,939	0,660	1,31	17,6	15,5

Quatro parâmetros característicos do evento de cristalização para todas as amostras testadas estão representados nas Figuras 51 e 52.

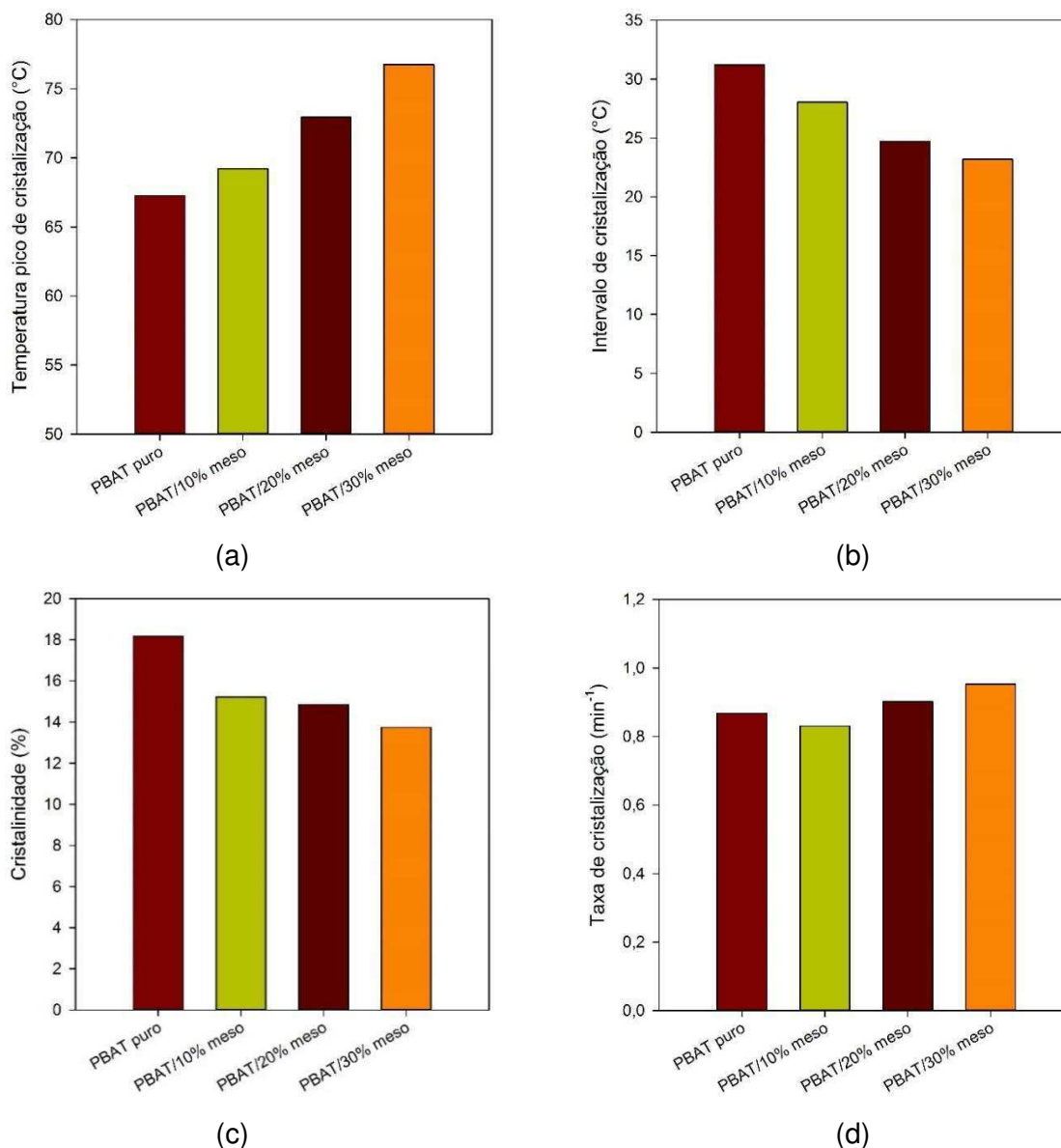


Figura 51 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Segundo a Tabela 15 e Figura 51, a temperatura média de cristalização ($T_{50\%}$) é afetada pela presença da carga e pouco afetada pelo tipo da carga. A temperatura pico de cristalização aumenta e o intervalo de cristalização diminui conforme aumenta o teor de mesocarpo de babaçu. A cristalinidade diminui e a taxa de cristalização aumenta para os compósitos com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu, com relação ao PBAT puro.

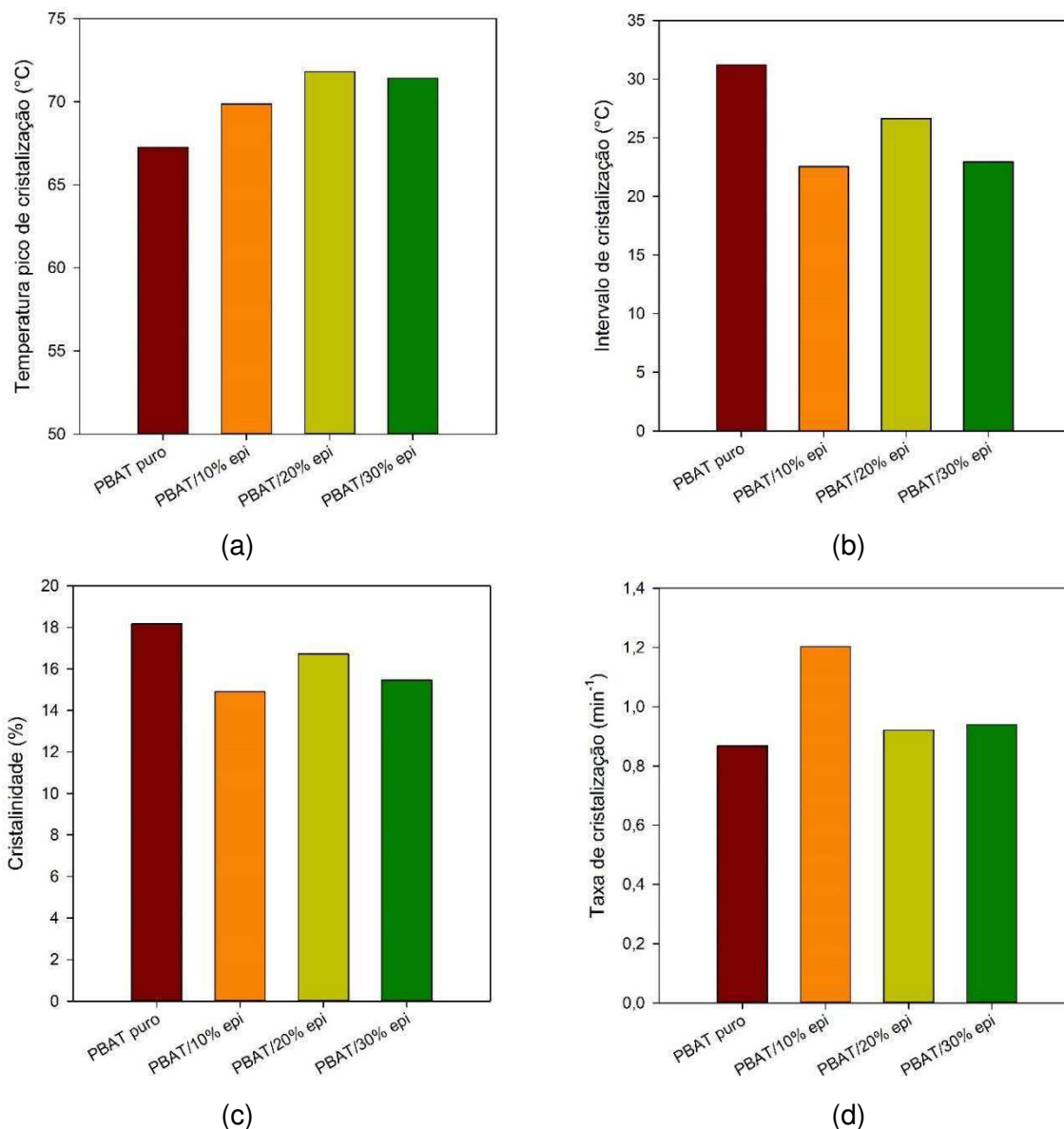


Figura 52 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Analisando a Tabela 15 e Figura 52, percebe-se que a temperatura pico de cristalização aumenta e o intervalo de cristalização diminui conforme aumenta o teor de epicarpo de babaçu, exceto para o compósito contendo 20% de epicarpo, que não segue claramente esta tendência. Tal como observado para os sistemas contendo mesocarpo, a cristalinidade diminui e a taxa de cristalização aumenta para os compósitos com 10 e 20% de epicarpo de babaçu, com relação ao PBAT puro. Tal diferença é mais expressiva no compósito com 10% de epicarpo e é mínima nos compósitos contendo 20 e 30% desse tipo de carga.

A segunda fusão de todas as composições também foi avaliada separadamente. A Figura 53 apresenta as curvas DSC durante a segunda fusão para o PBAT puro e para seus compósitos contendo 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

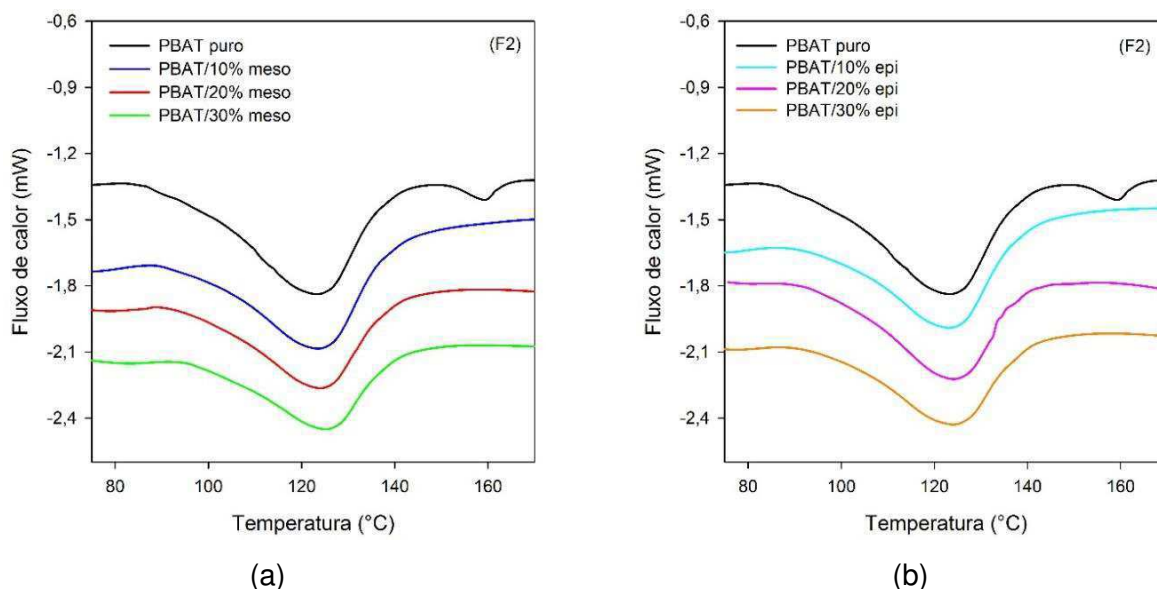


Figura 53 – Curvas DSC no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

A Figura 54 mostra a fração fundida em função da temperatura para todas as amostras estudadas.

A temperatura de início da fusão aumenta discretamente com a presença e teor de qualquer uma das cargas. O inverso ocorre para a temperatura final da fusão, que diminui nos compósitos em comparação ao PBAT puro. No entanto, as diferenças são mínimas.

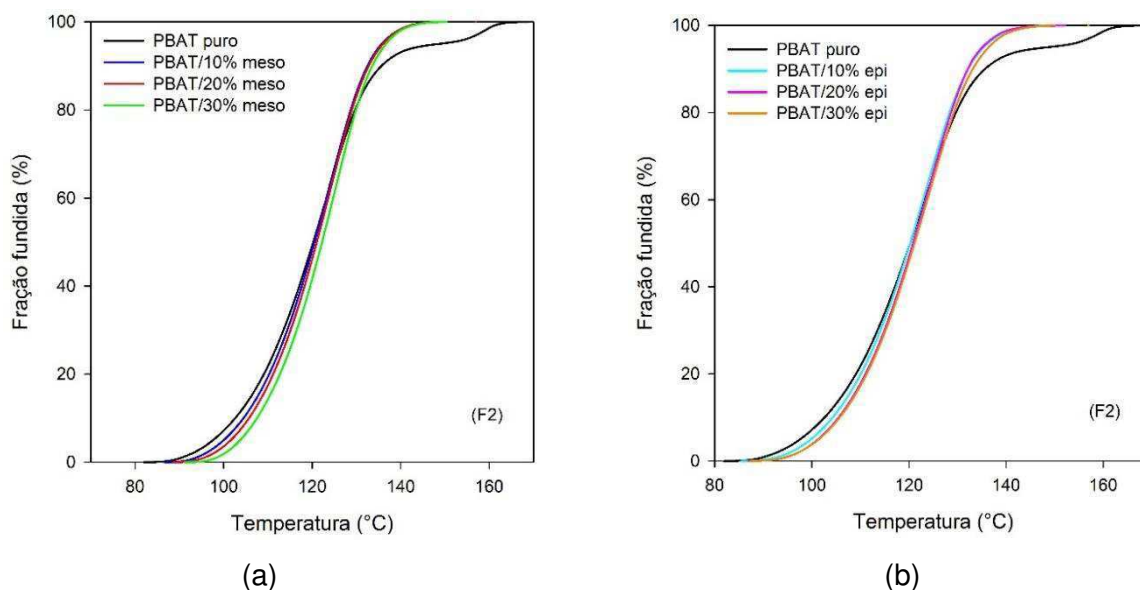


Figura 54 – Evolução da fração fundida durante o aquecimento para o PBAT puro e seus compostos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

A Tabela 15 resume os resultados para os picos da segunda fusão do PBAT e dos compostos.

Tabela 16 – Parâmetros da segunda fusão no aquecimento para o PBAT puro e seus compostos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de carga.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_m	T_p	C_{max}	$\bar{C}_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_m	ΔX_m
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PBAT puro	85,6	120,2	164,9	79,3	123,4	0,339	0,176	3,47	15,5	13,6
PBAT/10% meso	89,6	120,5	146,6	57,0	124,0	0,389	0,252	3,09	14,2	12,5
PBAT/20% meso	91,4	121,0	146,5	55,2	124,2	0,394	0,262	2,97	13,3	11,7
PBAT/30% meso	94,3	122,2	147,1	52,9	125,3	0,410	0,273	2,80	12,7	11,1
PBAT/10% epi	88,4	120,2	146,4	58,0	123,6	0,384	0,253	3,18	14,0	12,3
PBAT/20% epi	90,2	120,8	148,0	57,8	124,3	0,396	0,266	3,06	14,4	12,6
PBAT/30% epi	90,2	121,1	147,7	57,5	124,3	0,385	0,257	3,09	14,4	12,7

Os parâmetros da segunda fusão para todas as amostras testadas estão representados nas Figuras 55 e 56.

A Tabela 15 e as Figuras 55 e 56 mostram que a temperatura pico de fusão é pouco afetada pela presença de qualquer uma das cargas. O intervalo de fusão e a cristalinidade diminuem em ambos os casos, e a taxa de fusão aumenta. Estes efeitos são um pouco mais evidentes nos compostos com mesocarpo do que nos compostos com epicarpo.

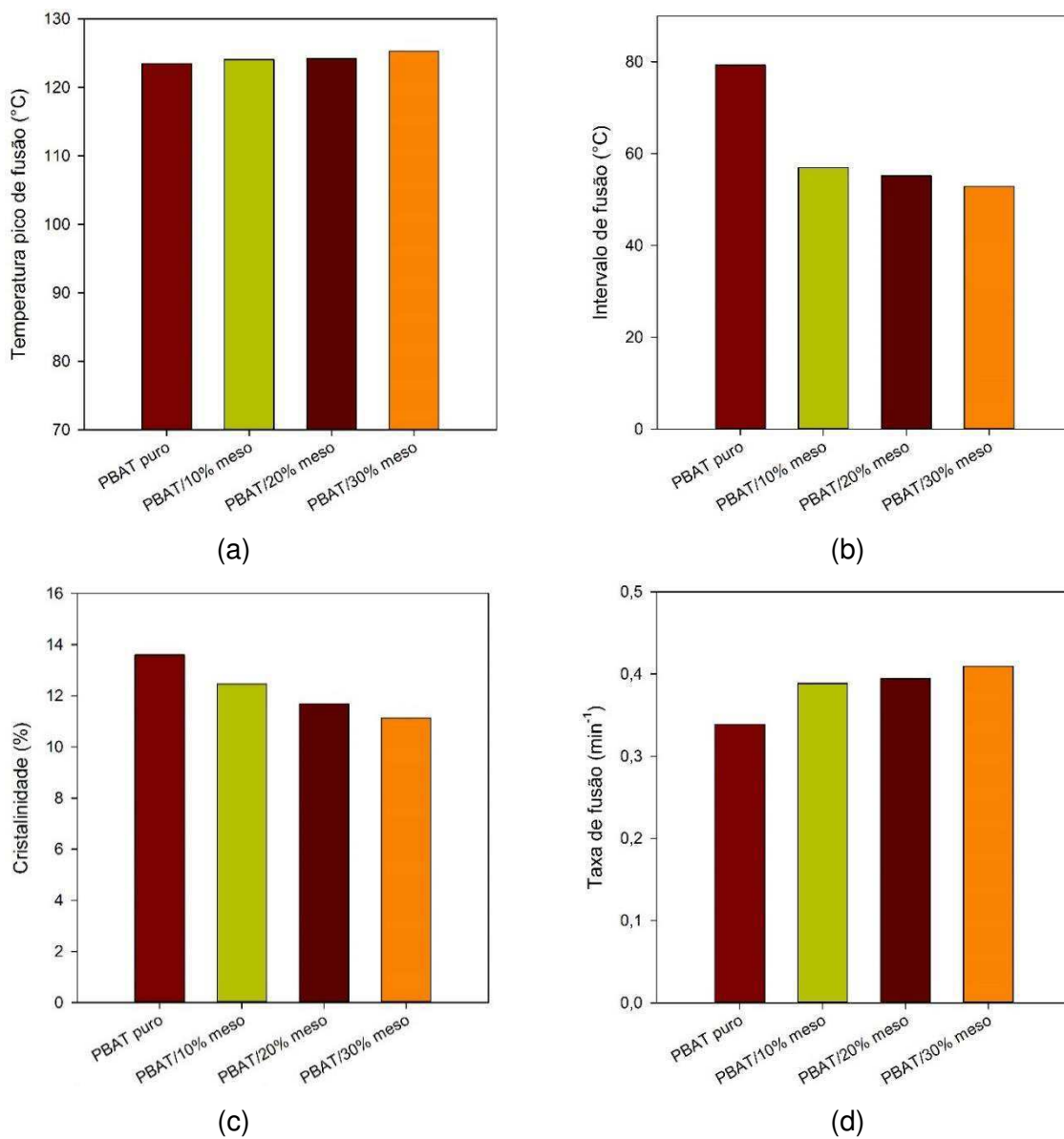


Figura 55 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).

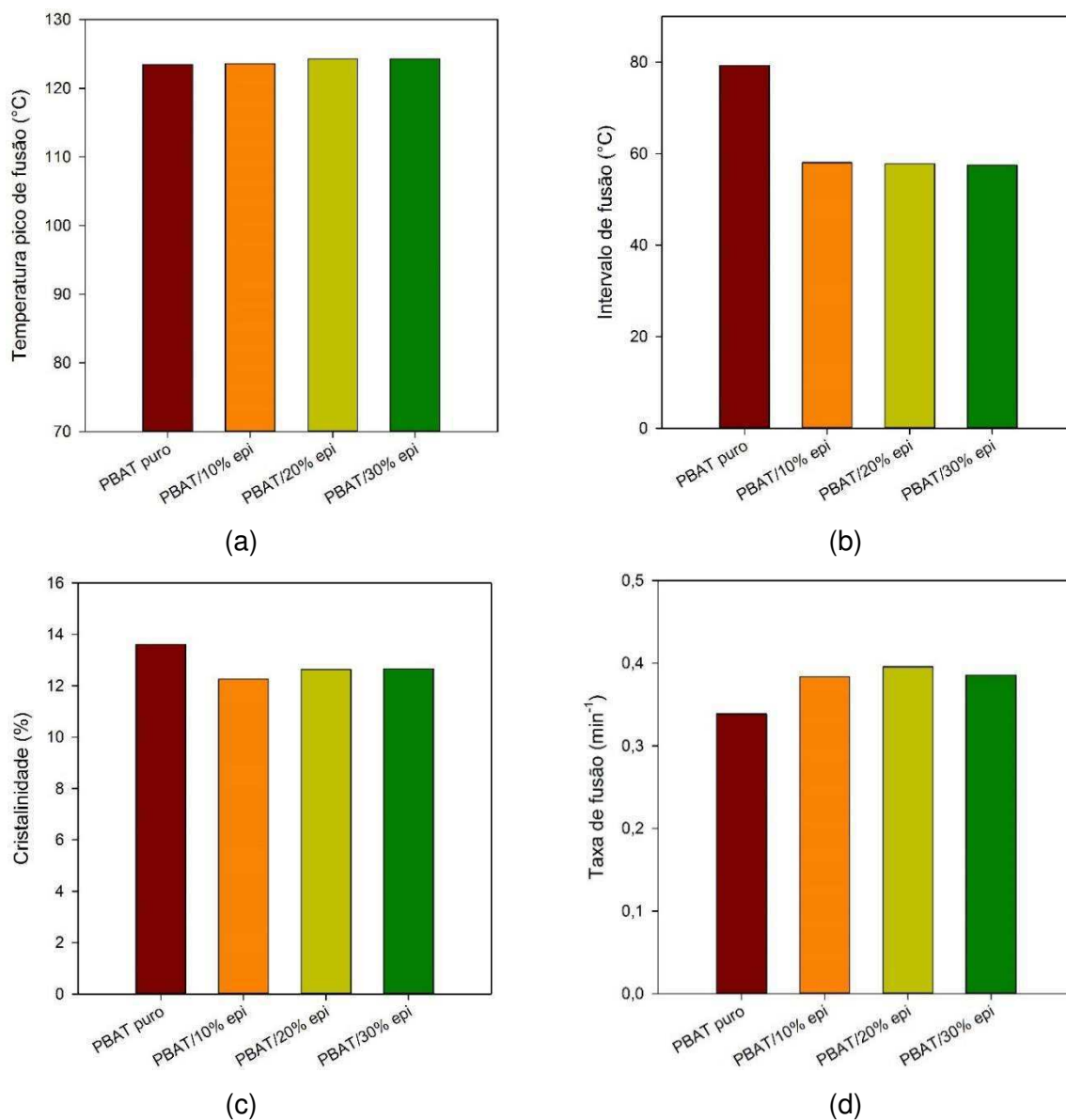


Figura 56 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos processados no misturador interno com 10, 20 e 30% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).

4.9.2 Material Processado na Extrusora

As Figuras 57 e 58 apresentam as curvas de DSC obtidas para o PBAT puro e para os compósitos contendo 10 e 20% de mesocarpo e epicarpo de babaçu, respectivamente, após extrusão a 480 rpm.

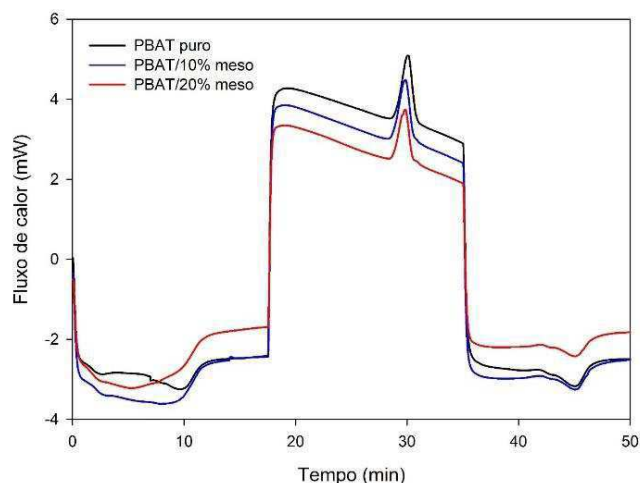


Figura 57 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu.

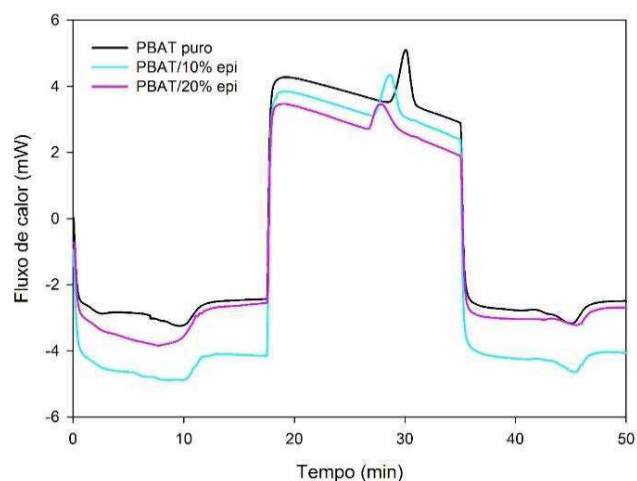


Figura 58 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu.

Tal como visto nas amostras processadas no misturador interno, percebem-se, nas duas Figuras, três eventos de mudança de fase: a primeira fusão durante o aquecimento, a cristalização durante o resfriamento e a segunda fusão durante o reaquecimento. Não foram observados picos duplos, nem ombros nos picos de cristalização ou fusão.

A Figura 59 apresenta as curvas DSC durante o evento de cristalização para o PBAT puro e os compósitos contendo 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

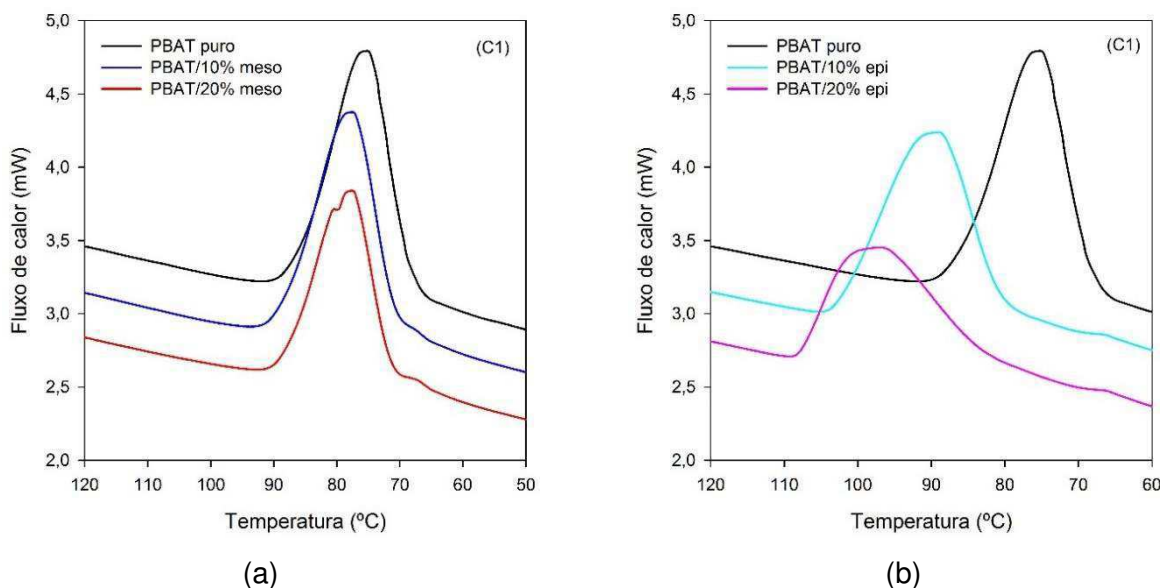


Figura 59 – Curvas DSC no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

O PBAT cristaliza na forma de um pico agudo e simétrico em temperaturas entre 90°C e 70°C. Os compósitos contendo mesocarpo cristalizam de forma semelhante ao PBAT puro com pequenos deslocamentos do pico de cristalização para temperaturas ligeiramente maiores, acima dos 90°C. Nota-se ainda que o teor de carga praticamente não afeta a cristalização, porém a dificulta minimamente.

Comportamento totalmente diferente é percebido nos compósitos contendo epicarpo de babaçu, Figura 59b, onde a temperatura pico de cristalização é deslocada para temperaturas mais elevadas conforme o teor de epicarpo aumenta. Portanto, observa-se que a presença da carga faz com que o polímero cristalize com maior dificuldade, com resfriamentos em torno dos 90°C e 100°C para 10 e 20% de epicarpo, respectivamente, evidenciando que o teor de carga retarda significativamente a cristalização do polímero.

A Figura 60 mostra a evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido.

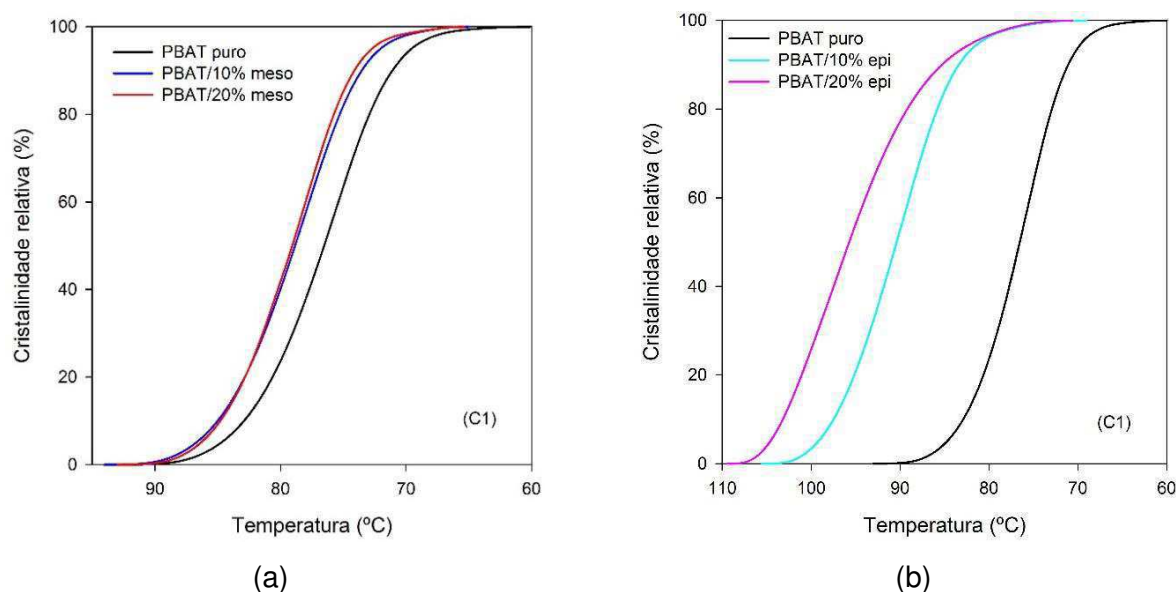


Figura 60 – Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

Os resultados indicam que a presença da carga aumenta a temperatura de cristalização dos sistemas independentemente do tipo de carga empregada. Nos compósitos contendo mesocarpo a diferença na temperatura de cristalização é mínima. Porém, compósitos contendo epicarpo mostram que tanto a presença como o teor deste tipo de enchimento alteram de forma expressiva a temperatura de cristalização do PBAT, aumentando em aproximadamente 30°C esta temperatura. Estas observações sugerem o efeito nucleante da carga de epicarpo, efeito menos significativo nos compósitos com mesocarpo.

A Tabela 17 apresenta os resultados da análise para os picos de cristalização a partir do fundido do PBAT e dos compósitos.

Tabela 17 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de carga.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_c	T_c	C_{max}	$\bar{c}_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PBAT puro	90,5	76,5	62,1	28,4	75,1	0,882	0,592	1,40	21,8	19,1
PBAT/10% meso	91,8	78,9	66,2	25,6	77,4	0,891	0,612	1,30	20,0	17,6
PBAT/20% meso	91,0	79,1	66,4	24,6	77,5	0,952	0,659	1,21	19,0	16,6
PBAT/10% epi	103,6	90,4	71,6	32,0	89,0	0,707	0,496	1,33	20,4	17,9
PBAT/20% epi	108,0	95,7	72,6	35,6	96,7	0,576	0,394	1,23	18,4	16,2

Quatro parâmetros característicos do evento de cristalização para todas as amostras testadas estão representados nas Figuras 61 e 62.

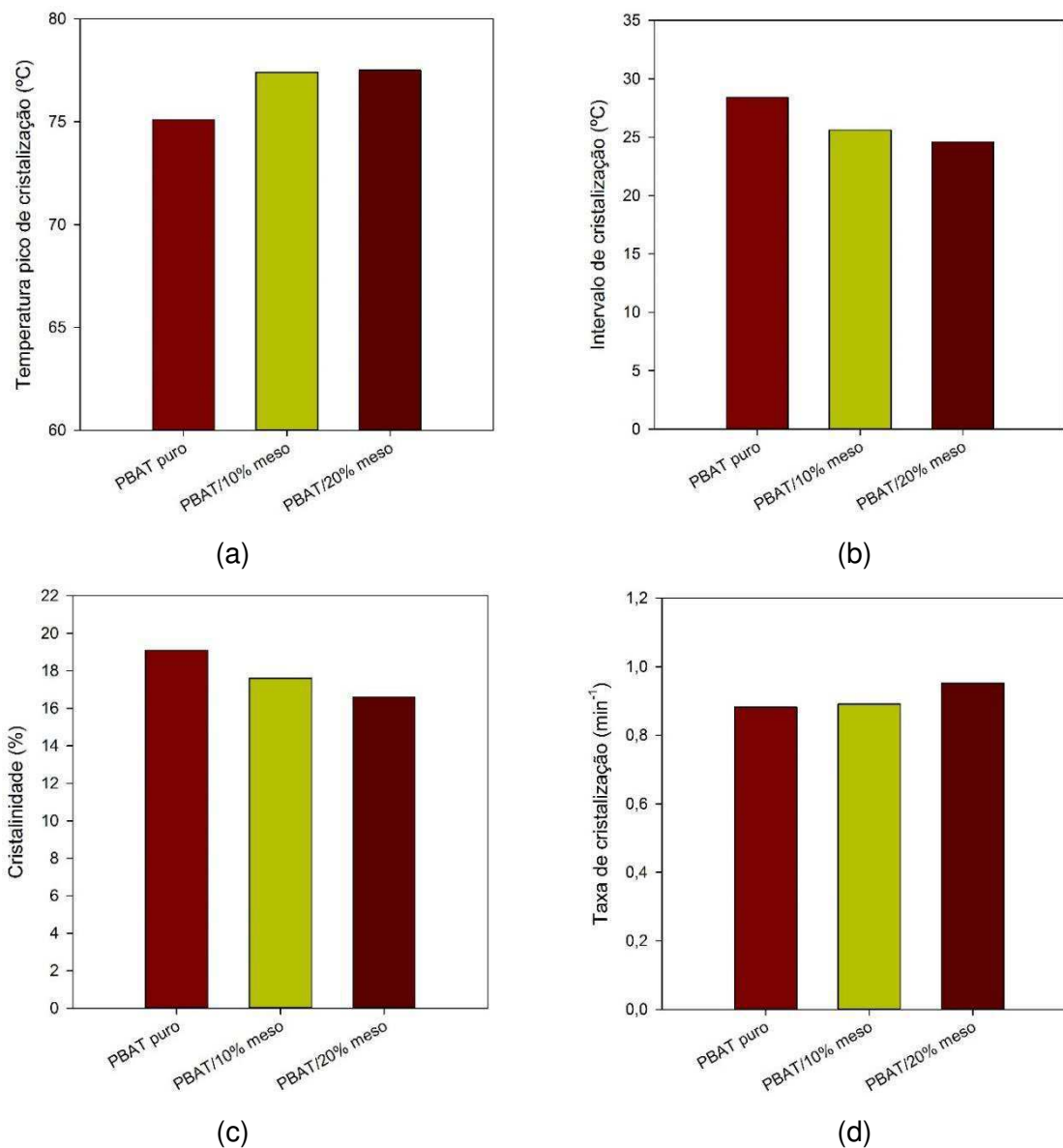


Figura 61 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Os resultados apresentados na Tabela 17 e Figura 61 mostram que a temperatura média de cristalização ($T_{50\%}$) é pouco afetada pela presença de mesocarpo. A temperatura pico de cristalização aumenta e o intervalo de cristalização diminui conforme aumenta o teor de mesocarpo de babaçu. A cristalinidade diminui e a taxa de cristalização aumenta para os compósitos com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu, com relação ao PBAT puro.

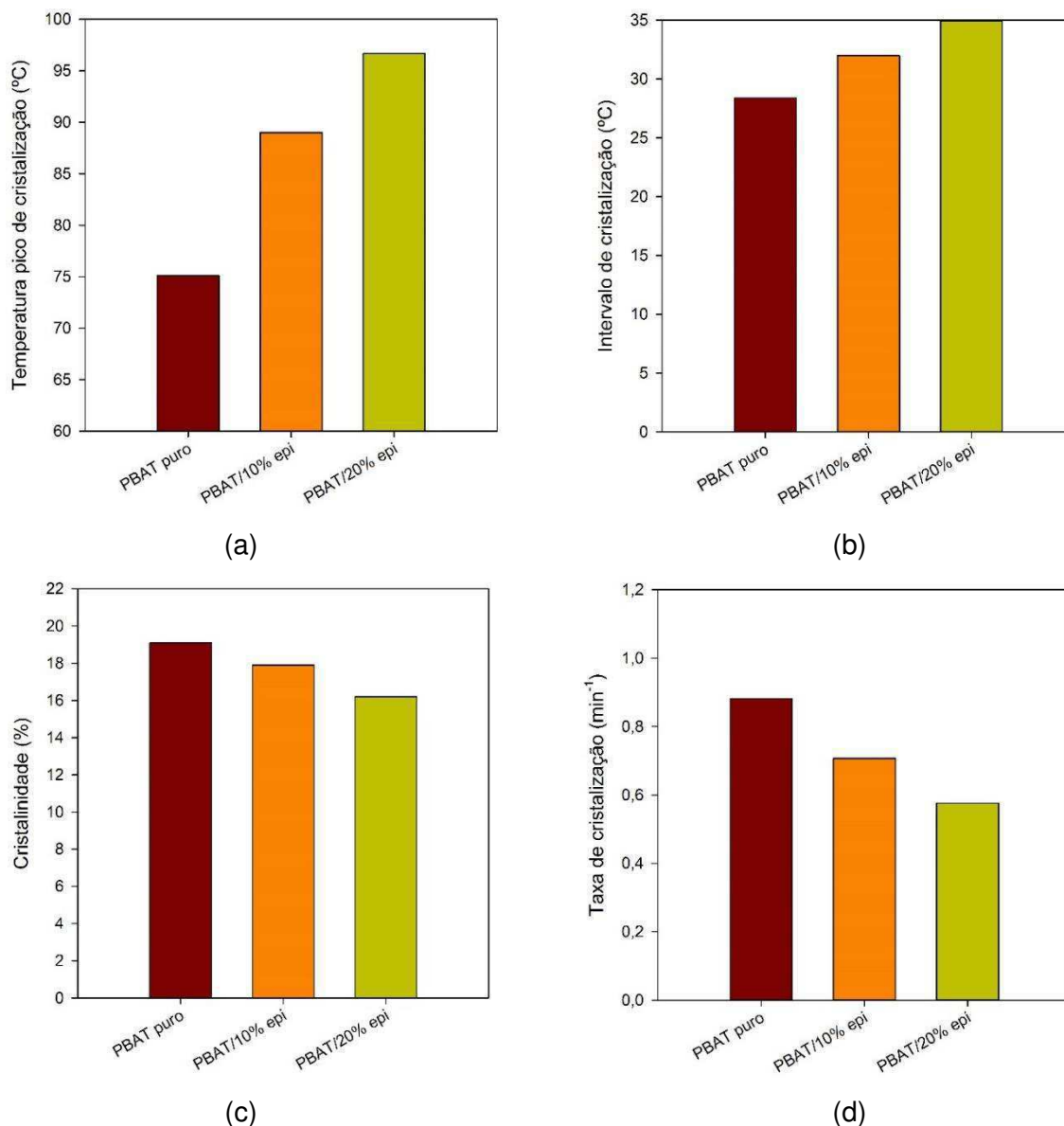


Figura 62 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos extrudados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Os resultados apresentados na Tabela 17 e Figura 62 mostram que a temperatura média de cristalização ($T_{50\%}$) é afetada pela presença e teor de epicarpo. A temperatura pico de cristalização aumenta e o intervalo de cristalização também conforme aumenta o teor de epicarpo de babaçu. A cristalinidade e a taxa de cristalização diminuem para os compósitos com 10 e 20% de epicarpo de babaçu, com relação ao PBAT puro.

A segunda fusão de todas as composições também foi avaliada separadamente. A Figura 63 apresenta as curvas DSC durante o evento de segunda

fusão para o PBAT puro e seus compósitos contendo 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

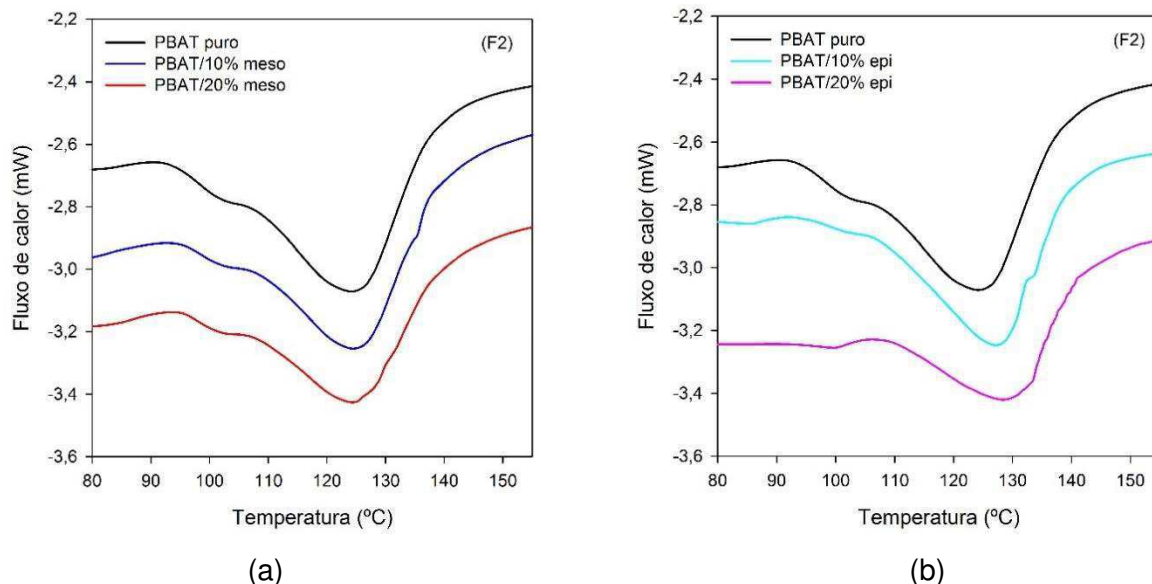


Figura 63 – Curvas DSC no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

A Figura 64 mostra a fração fundida em função da temperatura para todas as amostras estudadas.

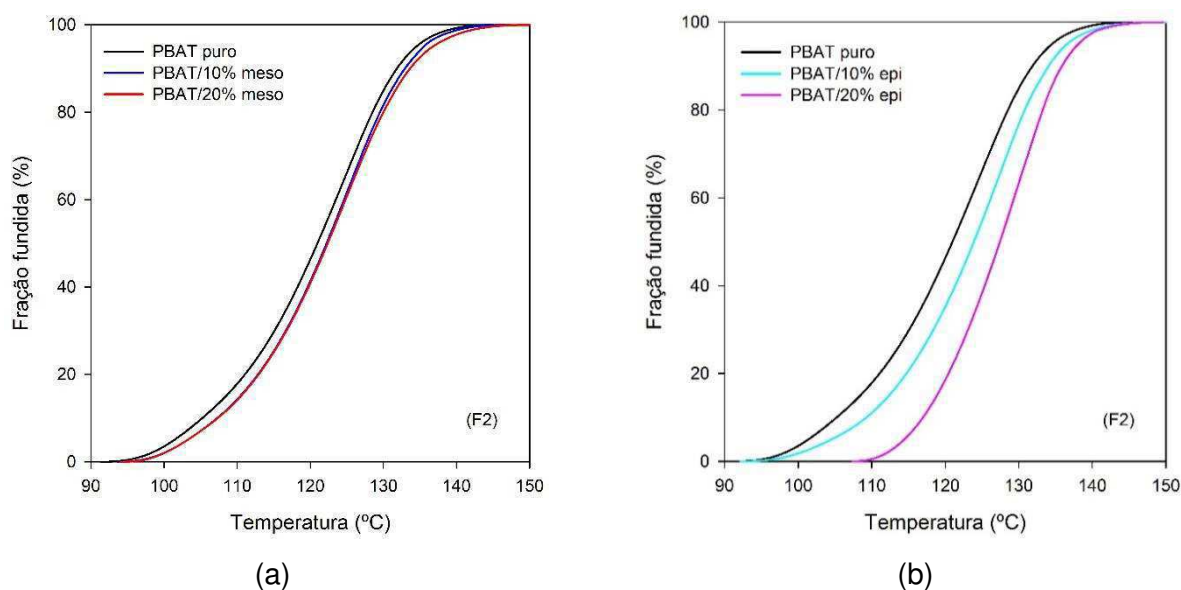


Figura 64 – Evolução da fração fundida durante o reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

Nos compósitos com mesocarpo (Figura 64a), a temperatura de fusão é pouco influenciada pela presença de mesocarpo, e praticamente independente do seu teor. Comportamento interessante ocorre nos compósitos PBAT/epi, onde a temperatura de início da fusão apresenta uma diferença em torno de 15°C no compósito com 20% de epicarpo, com relação ao PBAT puro, e esta diferença desaparece ao longo da fusão, terminando em temperaturas muito próximas.

A Tabela 18 resume os resultados para os picos da segunda fusão do PBAT e dos compósitos.

Tabela 18 – Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de carga.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_m	T_p	C_{max}	$\bar{C}_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_m	ΔX_m
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PBAT puro	93,3	121,0	142,9	49,6	124,7	0,411	0,272	2,77	14,8	13,0
PBAT/10% meso	95,4	122,2	144,4	49,0	125,2	0,428	0,278	2,69	13,9	12,2
PBAT/20% meso	95,7	122,4	147,1	51,4	124,8	0,418	0,268	2,67	14,1	12,4
PBAT/10% epi	94,3	123,9	146,5	52,2	127,6	0,452	0,281	2,96	12,9	11,3
PBAT/20% epi	108,6	127,4	146,5	37,9	129,8	0,527	0,381	1,89	8,43	7,4

Os parâmetros da segunda fusão para todas as amostras testadas estão representados nas Figuras 65 e 66.

A Tabela 18 e as Figuras 65 e 66 evidenciam que a temperatura pico, intervalo, cristalinidade e taxa de fusão praticamente não se alteram nos compósitos com mesocarpo. Por outro lado, nos compósitos PBAT/epi a temperatura pico e a taxa de fusão aumentam e a cristalinidade diminui. O intervalo de fusão é afetado pela presença de epicarpo, diminuindo com o teor de carga e aumentando com a presença de 10% desta carga.

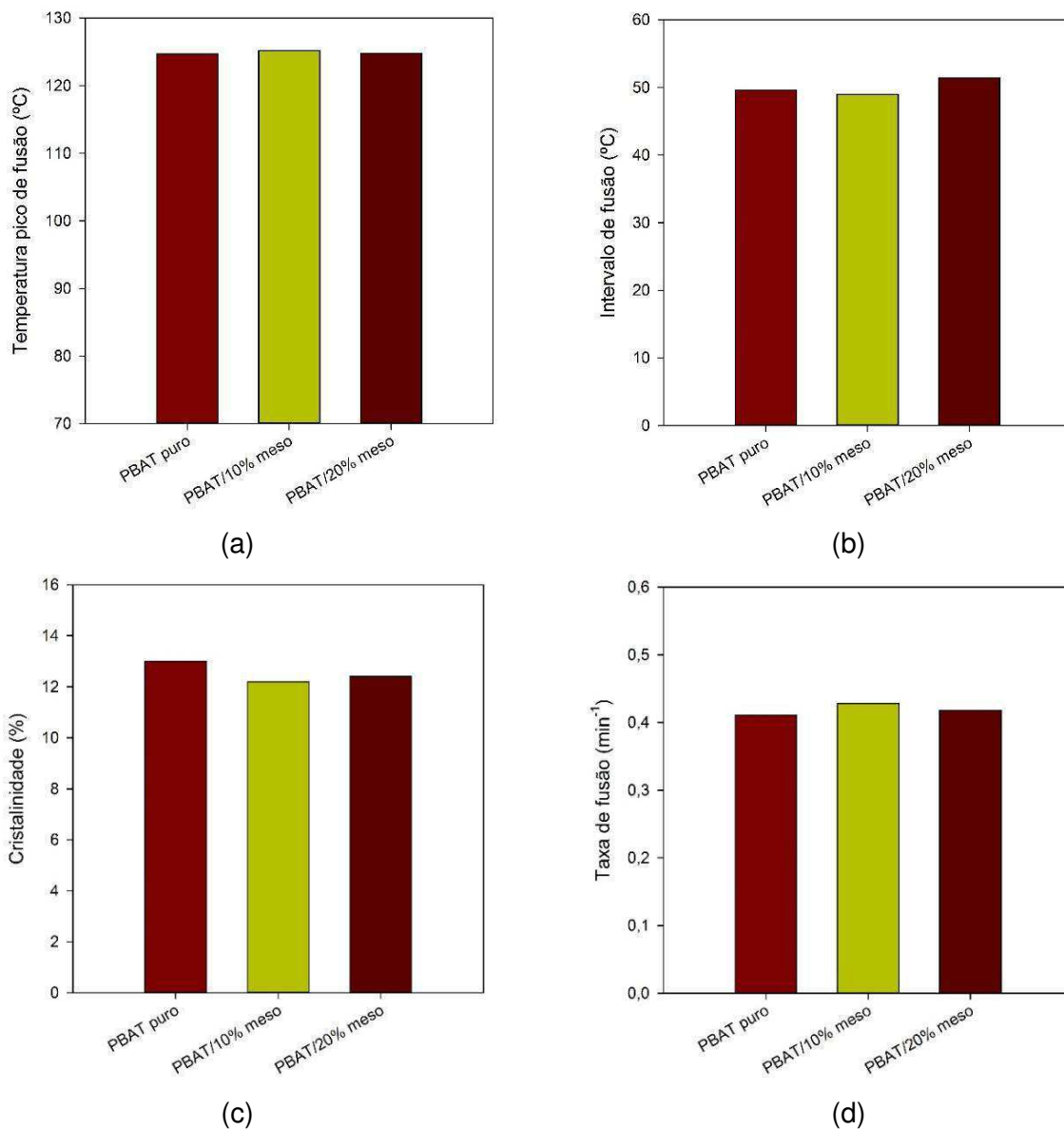


Figura 65 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).

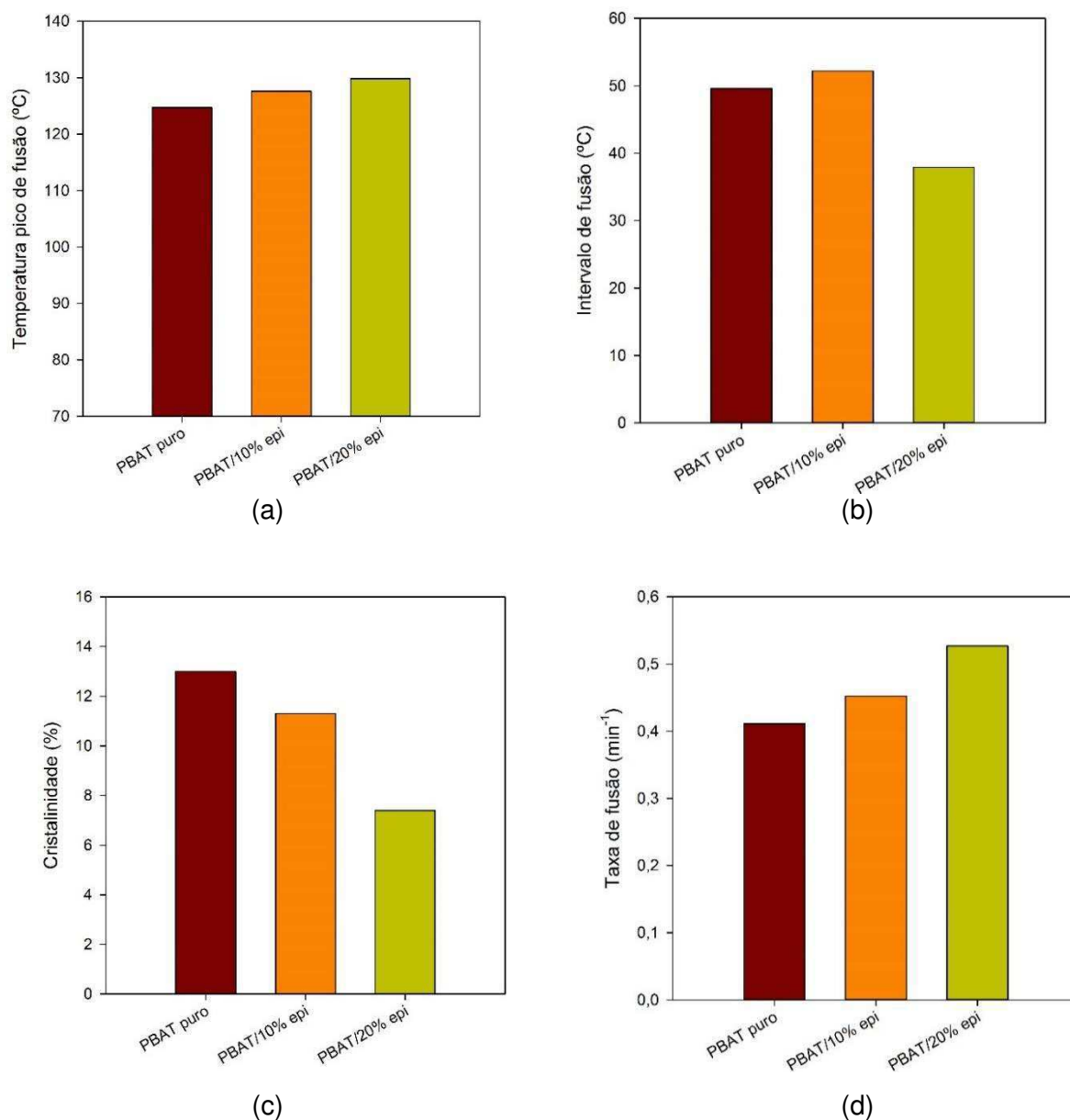


Figura 66 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos extrusados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).

4.9.3 Material Extrusado e Injetado

As Figuras 67 e 68 apresentam as curvas de DSC obtidas para o PBAT puro e para os compósitos injetados contendo 10 e 20% de mesocarpo e epicarpo de babaçu, respectivamente.

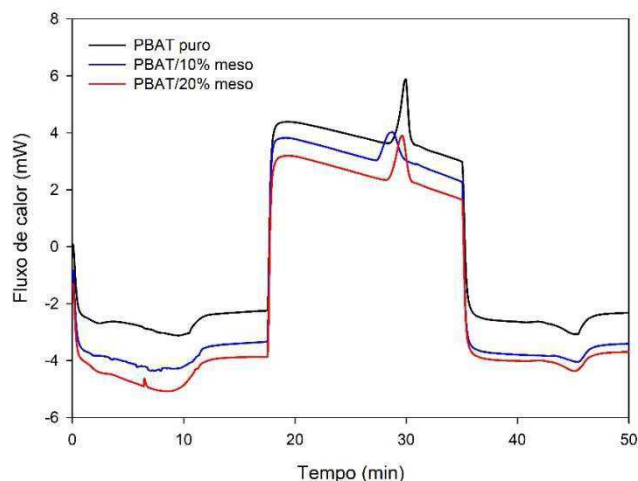


Figura 67 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu.

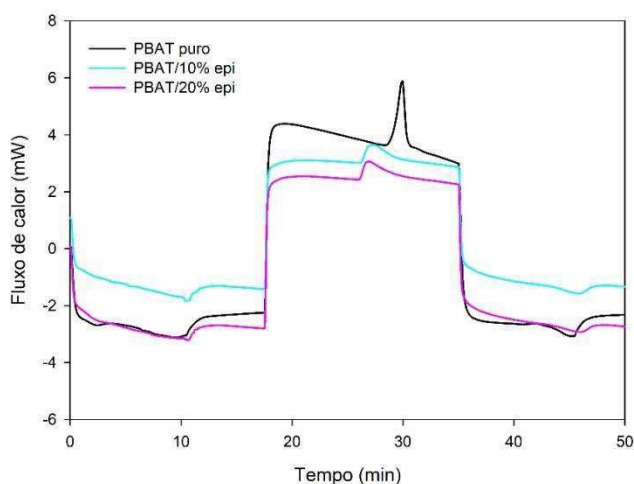


Figura 68 – Curvas DSC para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu.

Tal como observado anteriormente, três eventos de mudança de fase são identificados nos dois gráficos: a primeira fusão durante o aquecimento, a cristalização durante o resfriamento e a segunda fusão durante o reaquecimento. Do mesmo modo, não há picos duplos, nem ombros nos picos de cristalização ou fusão.

A Figura 69 ilustra as curvas DSC durante o evento de cristalização para o PBAT puro e seus compósitos contendo 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

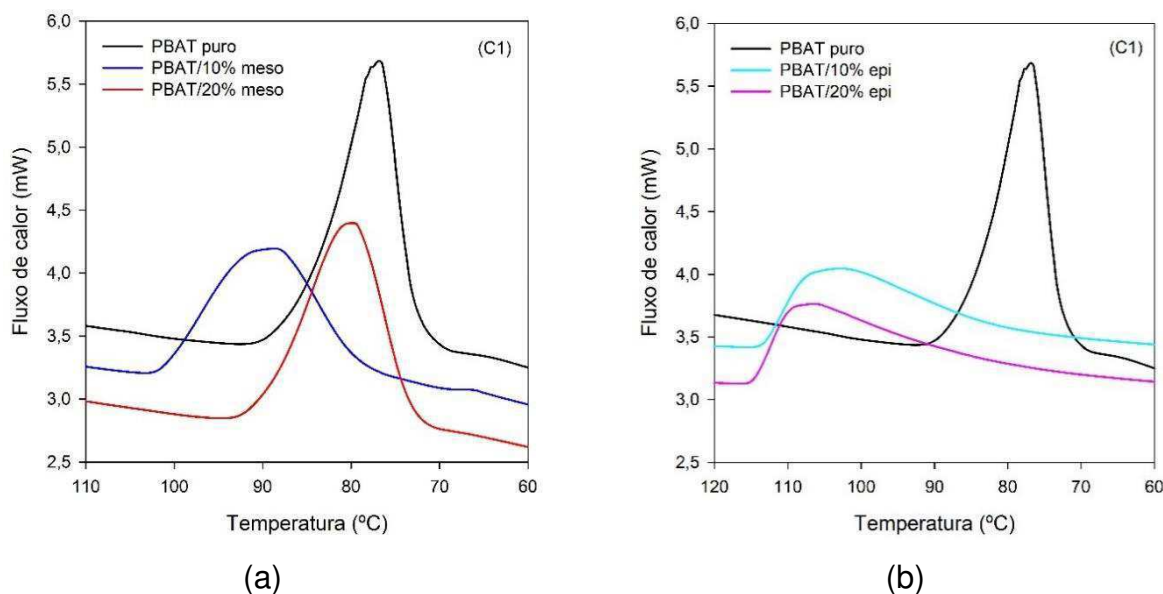


Figura 69 – Curvas DSC no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10, 20 e 30% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

Um pico agudo e simétrico com início em 90°C e final em 70°C, aproximadamente, é observado para a cristalização do PBAT. Nos compósitos PBAT/meso, o pico de cristalização desloca para temperaturas maiores. A diferença é mais aparente para a composição PBAT/10% meso. Nos compósitos com epicarpo a cristalização ocorre com muita dificuldade, na forma de um pico raso, e requer resfriamentos médios de 105°C.

O processo de cristalização a partir do fundido foi estudado com base no gráfico de cristalinidade relativa, como ilustra a Figura 70.

A temperatura de cristalização aumenta com a incorporação do babaçu ao PBAT. Nos compósitos contendo mesocarpo a diferença na temperatura de cristalização é menor que nos compósitos contendo epicarpo. Nos compósitos PBAT/epi a temperatura de cristalização aumenta conforme aumenta o teor de carga. Excepcionalmente, o compósito PBAT/10% meso apresenta temperatura de cristalização em torno de 10°C maior do que o compósito contendo 20% de mesocarpo. Tal como colocado anteriormente, estas observações sugerem o efeito nucleante da carga de epicarpo.

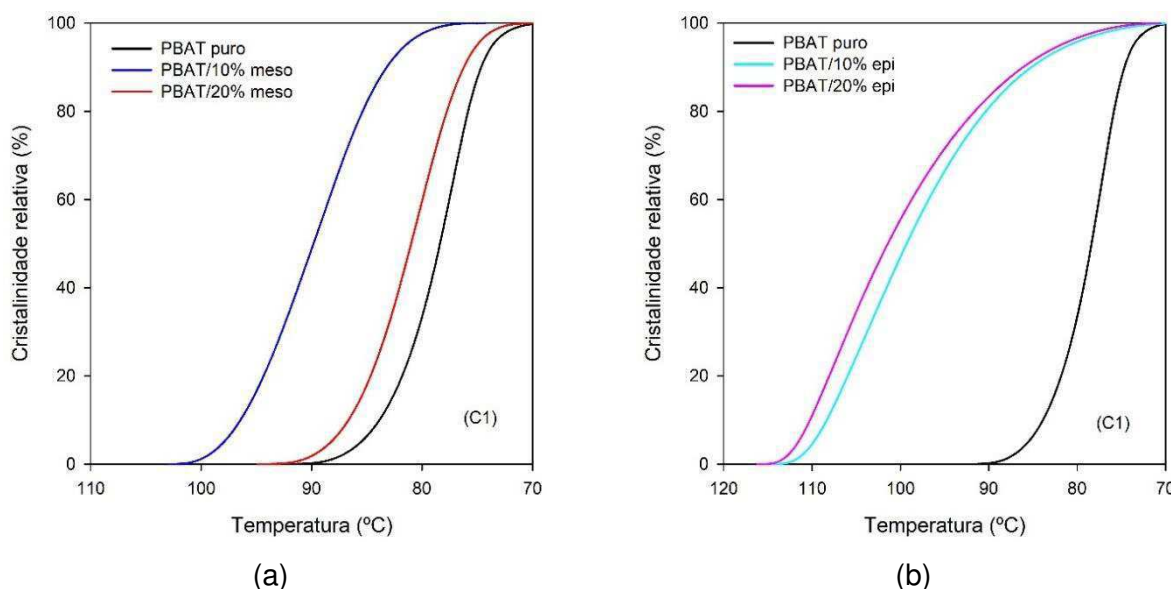


Figura 70 – Evolução da cristalinidade relativa durante a cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

A Tabela 19 apresenta os resultados da análise para os picos de cristalização a partir do fundido do PBAT e dos compósitos.

Tabela 19 – Parâmetros da cristalização a partir do fundido no resfriamento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de carga.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_c	T_c	C_{max}	$\bar{C}_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_c	ΔX_c
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PBAT puro	90,5	78,4	69,6	20,9	76,8	1,224	0,753	1,22	19,1	16,8
PBAT/10% meso	101,7	89,8	76,6	25,1	88,6	0,722	0,546	1,19	15,9	14,0
PBAT/20% meso	92,9	81,0	71,1	21,7	79,6	0,975	0,679	1,20	21,3	18,7
PBAT/10% epi	113,3	99,3	70,3	43,0	102,9	0,460	0,312	1,40	15,8	13,9
PBAT/20% epi	114,7	101,4	72,3	42,3	106,7	0,481	0,304	1,33	17,0	15,0

Quatro parâmetros característicos do evento de cristalização para todas as amostras testadas estão representados nas Figuras 71 e 72.

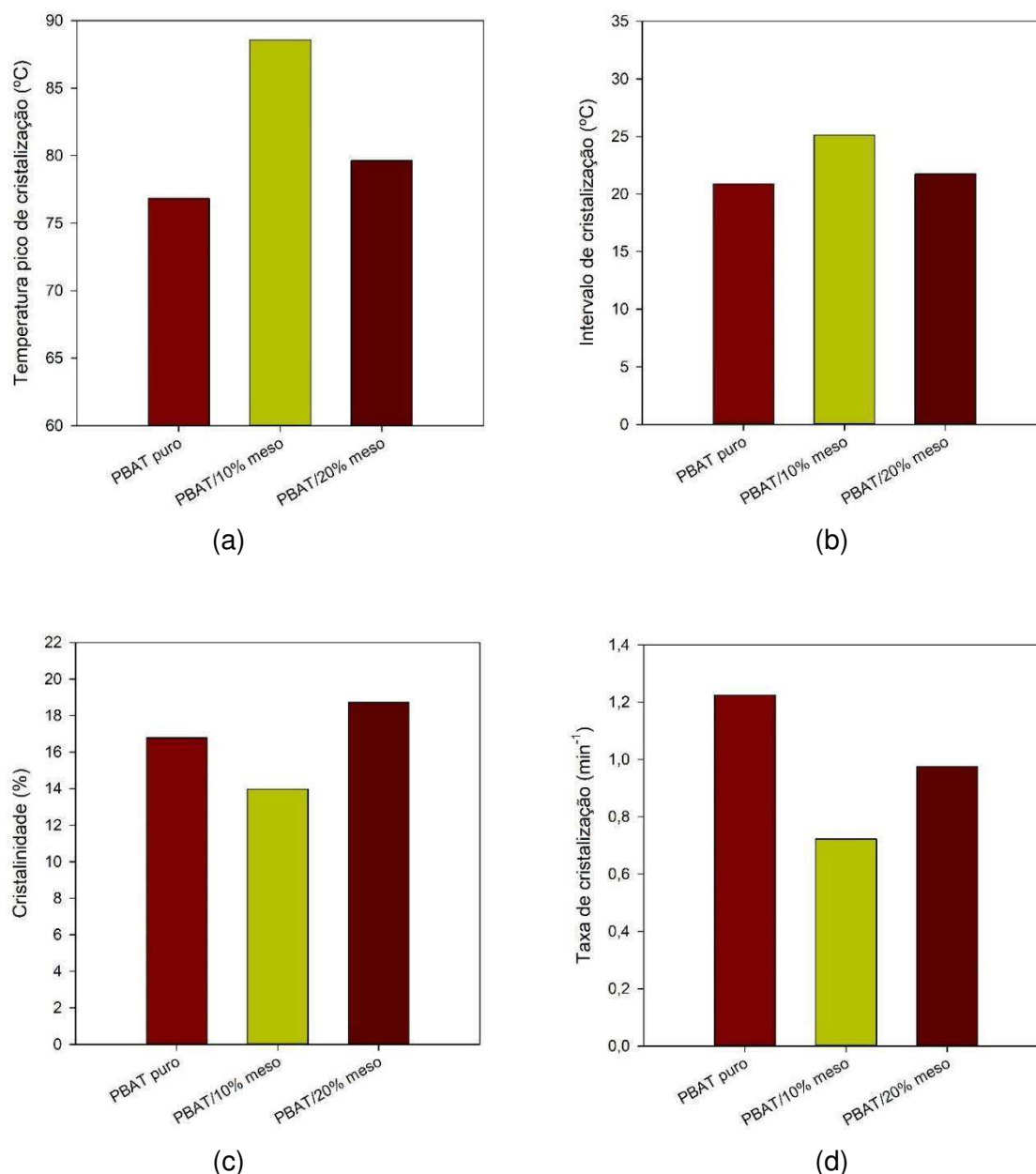


Figura 71 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Os resultados apresentados na Tabela 19 e Figura 71 demonstram que os parâmetros de cristalização são influenciados pela presença de mesocarpo. A temperatura pico de cristalização e o intervalo de cristalização aumentam com relação ao PBAT puro e diminuem com o teor de carga presente. A cristalinidade diminui e a taxa de cristalização aumenta com o teor de mesocarpo. O PBAT puro tem cristalinidade maior que o compósito PBAT/10% meso. O tempo necessário para que ocorra a cristalização é maior para o PBAT que para os compósitos PBAT/meso.

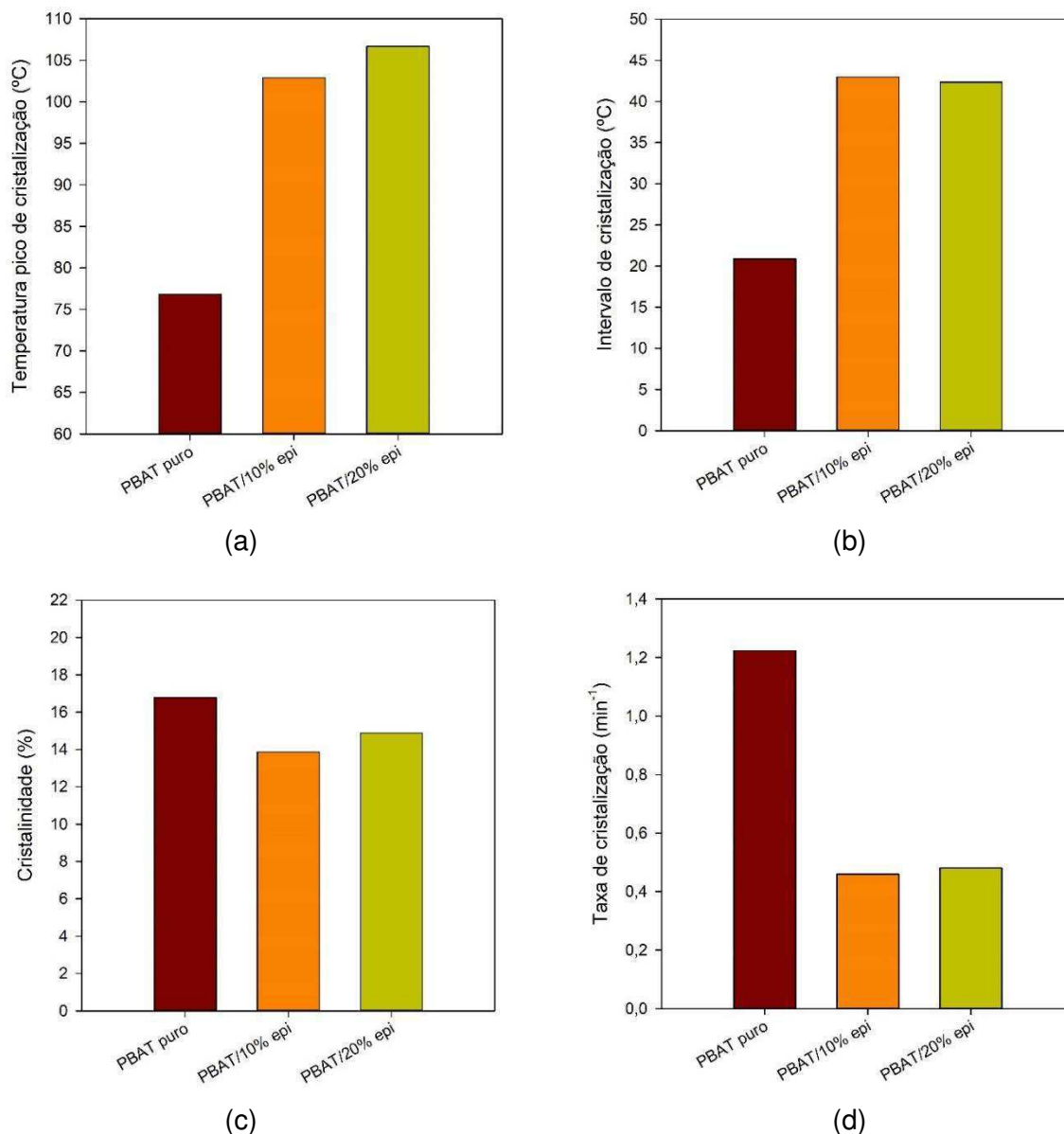


Figura 72 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de cristalização (b), cristalinidade (c) e taxa máxima de cristalização (d).

Nos compósitos PBAT/epicarpo, a temperatura pico de cristalização aumenta e depende do teor de carga. O intervalo de cristalização é afetado pela presença de epicarpo e independente do teor de enchimento. A cristalinidade é menor nos compósitos PBAT/epi, mas tende a aumentar com o teor de carga. A taxa de cristalização é, no mínimo, duas vezes maior no PBAT puro que nos compósitos.

A segunda fusão de todas as composições injetadas também foi avaliada separadamente. A Figura 73 apresenta as curvas DSC durante o evento de segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos contendo 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

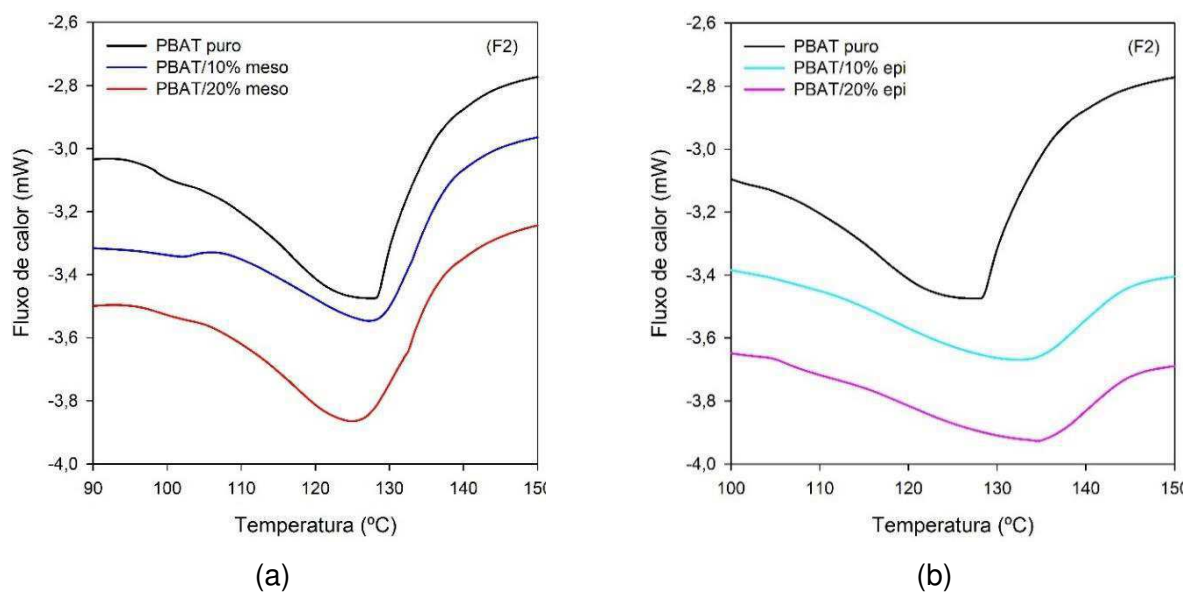


Figura 73 – Curvas DSC no reaquecimento para o PBAT puro e seus compostos injetados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

A Figura 74 apresenta o gráfico da fração fundida em função da temperatura para todas as amostras estudadas.

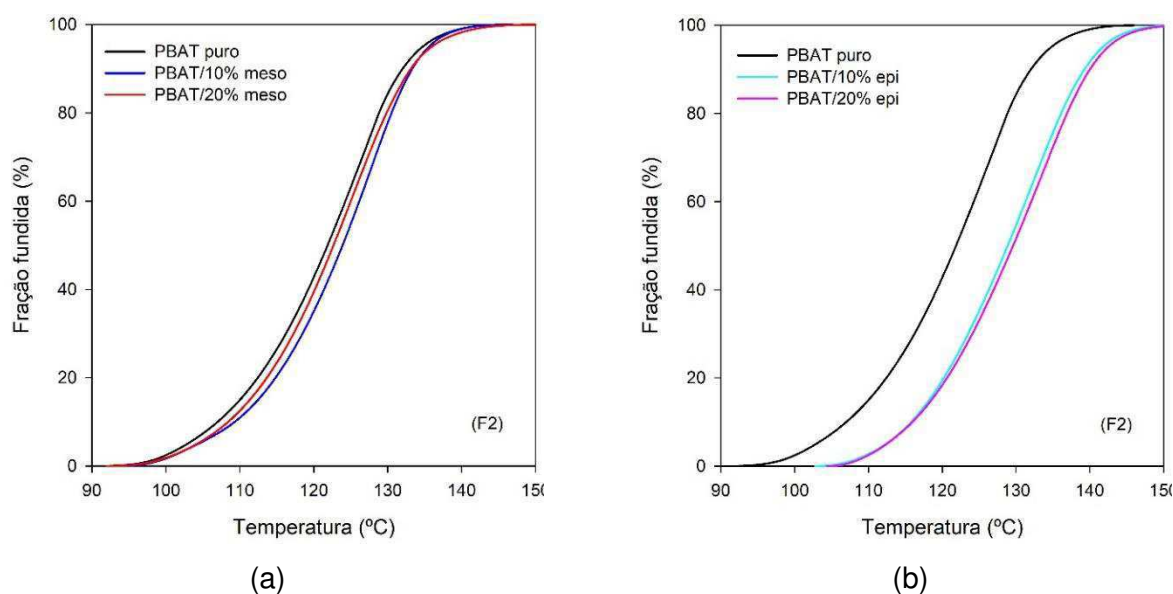


Figura 74 – Evolução da fração fundida durante o reaquecimento para o PBAT puro e seus compostos injetados com 10 e 20% de mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu.

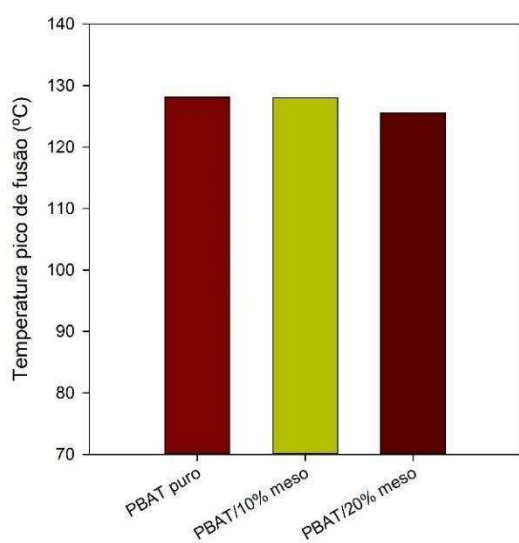
Os compostos PBAT/meso têm temperatura de fusão maiores que o PBAT puro, demonstrando a influência da carga, embora as diferenças sejam pequenas. Nos compostos contendo epicarpo a temperatura de fusão aumenta com relação ao PBAT puro e cresce minimamente com o teor de carga.

A Tabela 20 sintetiza os resultados para os picos da segunda fusão do PBAT e dos compósitos injetados.

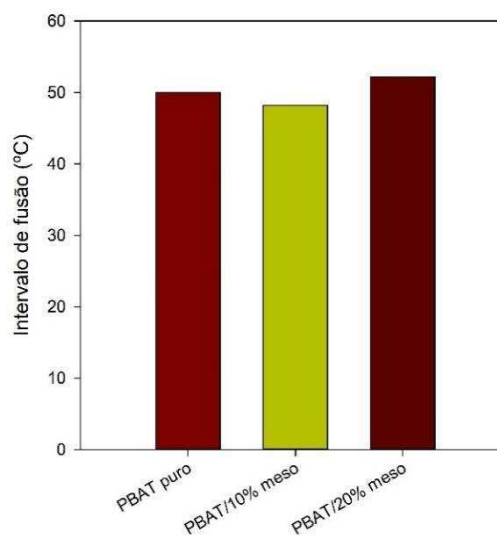
Tabela 20 – Parâmetros da segunda fusão no reaquecimento para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de carga.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	ΔT_m	T_p	C_{max}	$\bar{C}_{5-95\%}$	$\tau_{1/2}$	ΔH_m	ΔX_m
	(°C)					(min ⁻¹)		(min)	(J/g)	(%)
PBAT puro	93,5	121,9	143,5	50,0	128,1	0,446	0,282	2,83	13,8	12,1
PBAT/10% meso	95,5	121,9	143,6	48,2	128,0	0,471	0,288	2,84	10,7	9,4
PBAT/20% meso	94,3	122,7	146,5	52,2	125,5	0,437	0,283	2,84	15,2	13,4
PBAT/10% epi	104,4	128,9	149,9	45,6	132,4	0,424	0,306	2,45	7,6	6,6
PBAT/20% epi	105,7	130,0	151,0	45,4	134,5	0,425	0,300	2,39	7,8	6,8

Quatro parâmetros característicos do evento de segunda fusão para todas as amostras testadas estão representados nas Figuras 75 e 76.



(a)



(b)

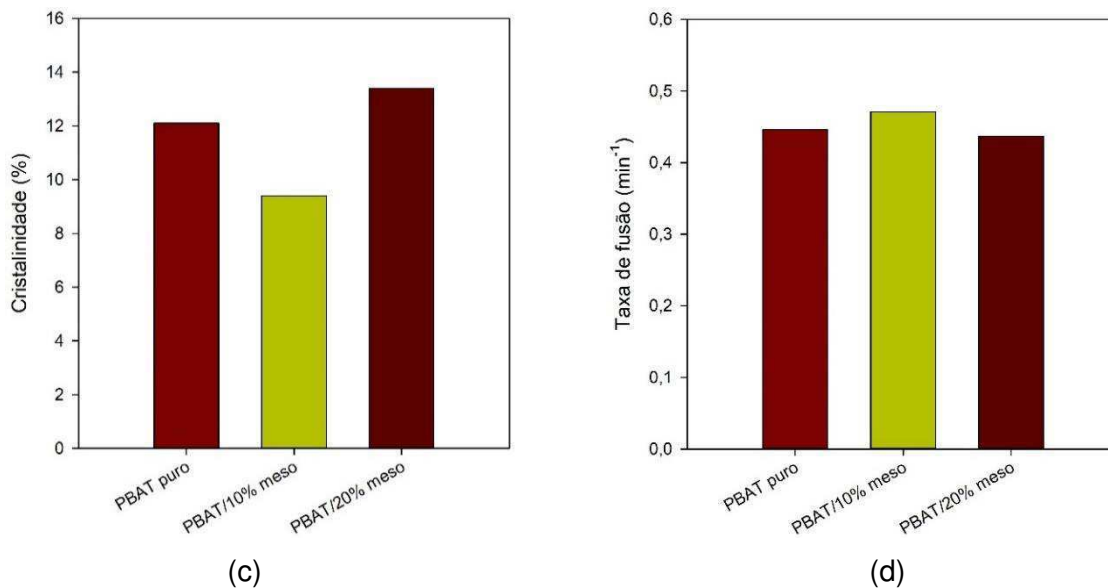
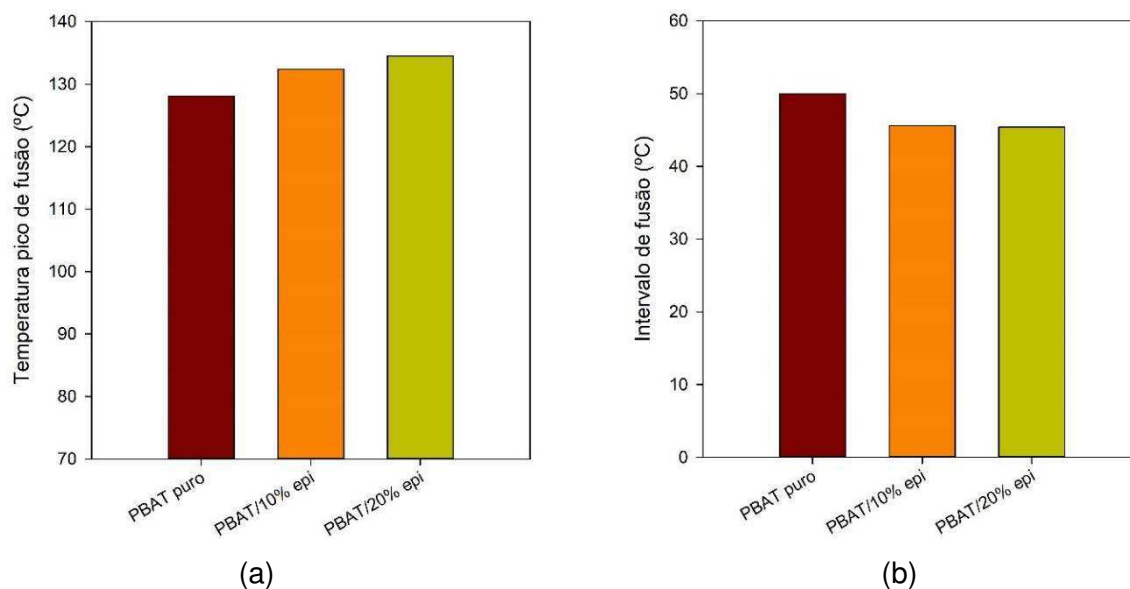


Figura 75 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de mesocarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).

A temperatura pico e intervalo de fusão nos compósitos PBAT/meso não apresentam grandes diferenças comparados ao PBAT puro. A cristalinidade aumenta com o conteúdo de mesocarpo, mas no compósito PBAT/10% meso é menor que no PBAT puro. A taxa de fusão praticamente não se altera.



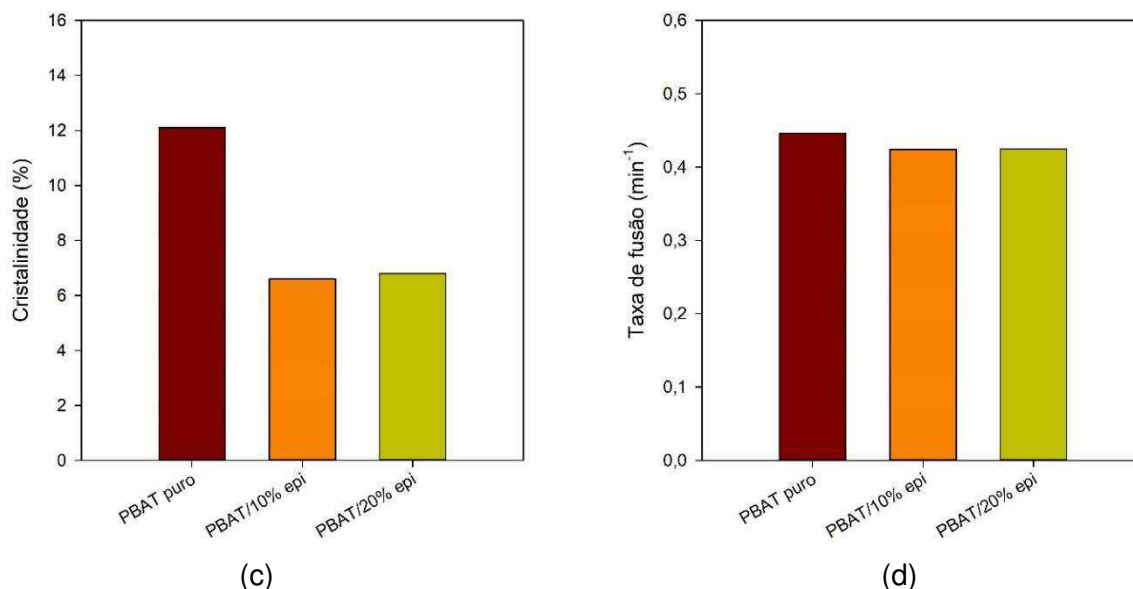


Figura 76 – Parâmetros da segunda fusão para o PBAT puro e seus compósitos injetados com 10 e 20% de epicarpo de babaçu: temperatura pico (a), intervalo de fusão (b), cristalinidade (c) e taxa de fusão (d).

Os compósitos com epicarpo mostram uma tendência bem definida. A temperatura pico de fusão aumenta com a presença e o teor de carga e o intervalo de fusão é reduzido e afetado apenas pela presença do enchimento. O mesmo ocorre com a cristalinidade, que diminui com a formação do compósito com epicarpo, e a taxa de fusão é independente do enchimento.

4.9.4 Estudo Comparativo do Efeito do Processamento

Com o intuito de realizar uma análise comparativa do efeito do processamento nos parâmetros de cristalização e fusão da matriz polimérica, abaixo são apresentados, conjuntamente, os dados obtidos através das análises de DSC de amostras das mesmas composições processadas no misturador interno, extrusadas a 480 rpm e posteriormente moldadas por injeção.

Alguns parâmetros da cristalização a partir do fundido estão dispostos graficamente na Figura 77.

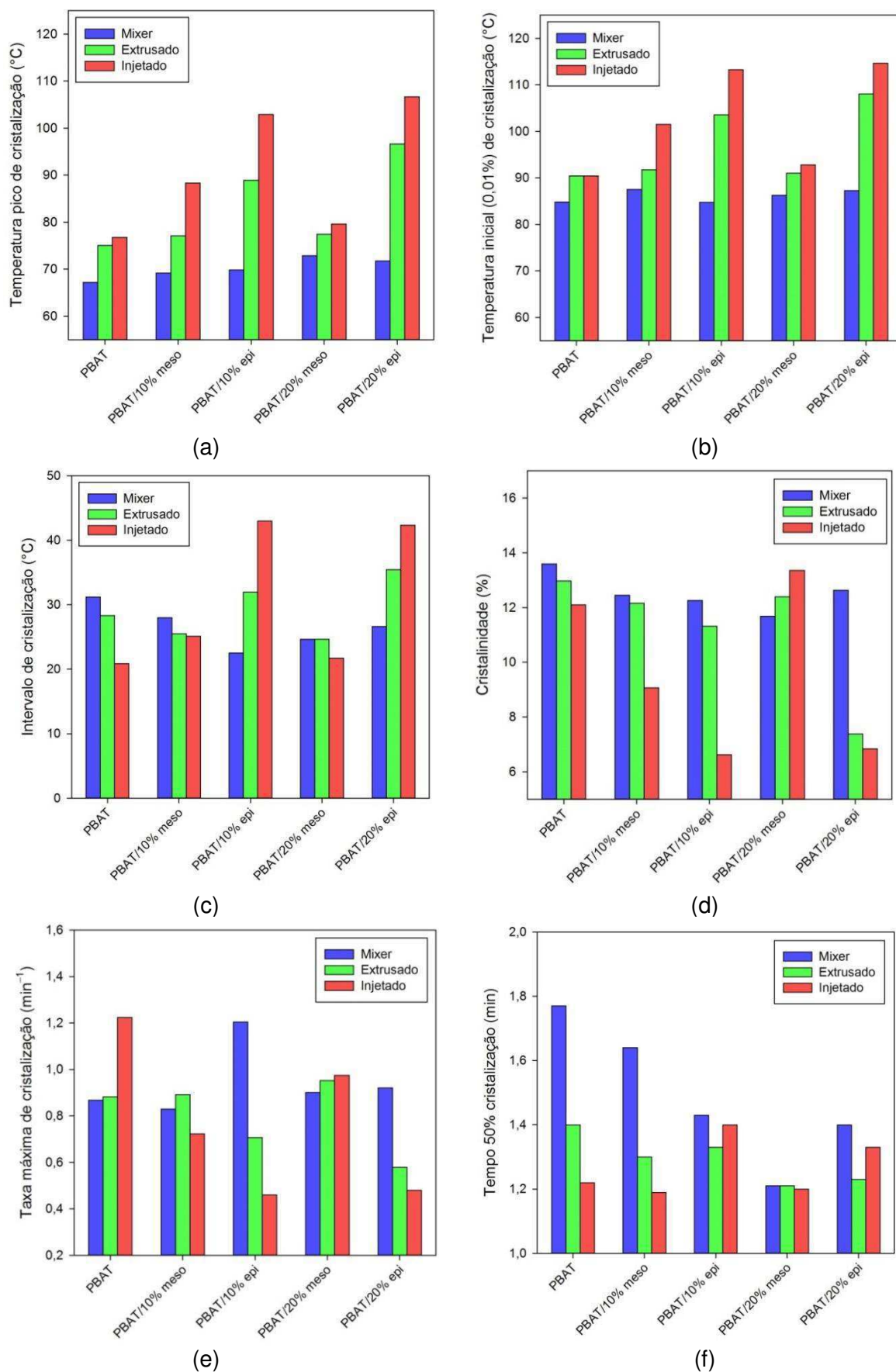
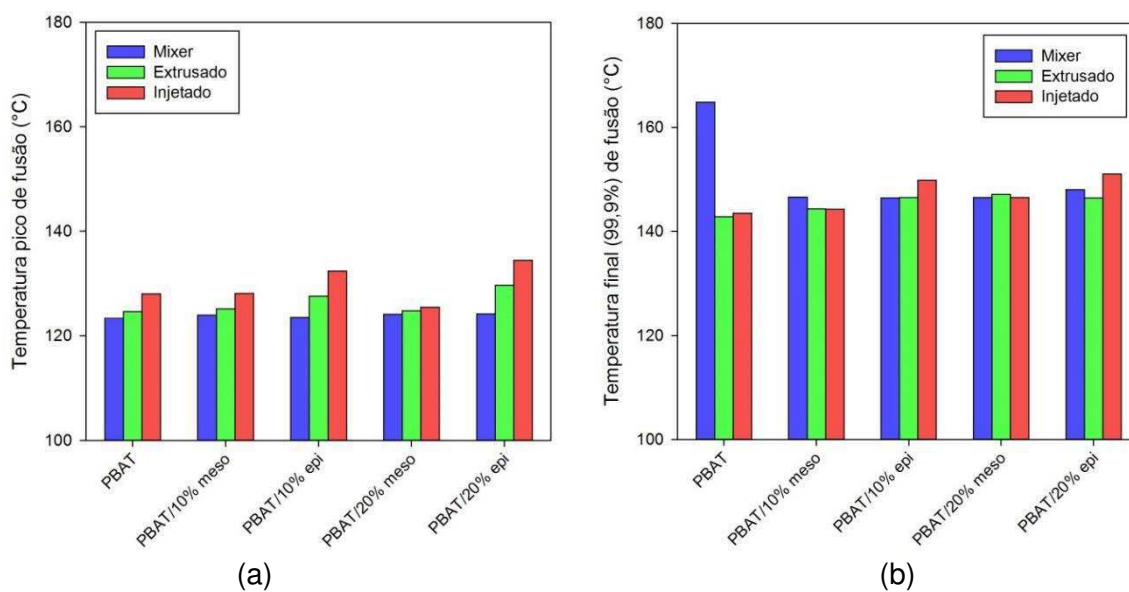


Figura 77 – Parâmetros de cristalização a partir do fundido.

Os resultados indicam que a temperatura de cristalização aumenta com a severidade do processamento: T_c (mixer) < T_c (extrusado) < T_c (injetado) em todos os casos. Isto é válido tanto para temperatura inicial quanto para a temperatura pico de cristalização. As diferenças de temperatura pico são muito significativas: entre 10°C (PBAT puro) e 35°C (compósito PBAT/20% epi), comparando o material extrusado e injetado com o material processado no misturador interno. A temperatura pico de cristalização do material processado no misturador interno se mantém em torno de 70°C, independente do tipo e teor carga. A temperatura de cristalização do material injetado depende do tipo e teor carga, variando na faixa de 77°C (matriz PBAT puro) a 107°C (compósito PBAT/20% epi).

Os demais resultados não apresentam tendências muito claras. Porém, com algumas exceções, observa-se a queda da cristalinidade e da taxa de cristalização com o aumento na intensidade do processamento.

Análise semelhante foi realizada para o evento de fusão, como mostra a Figura 78.



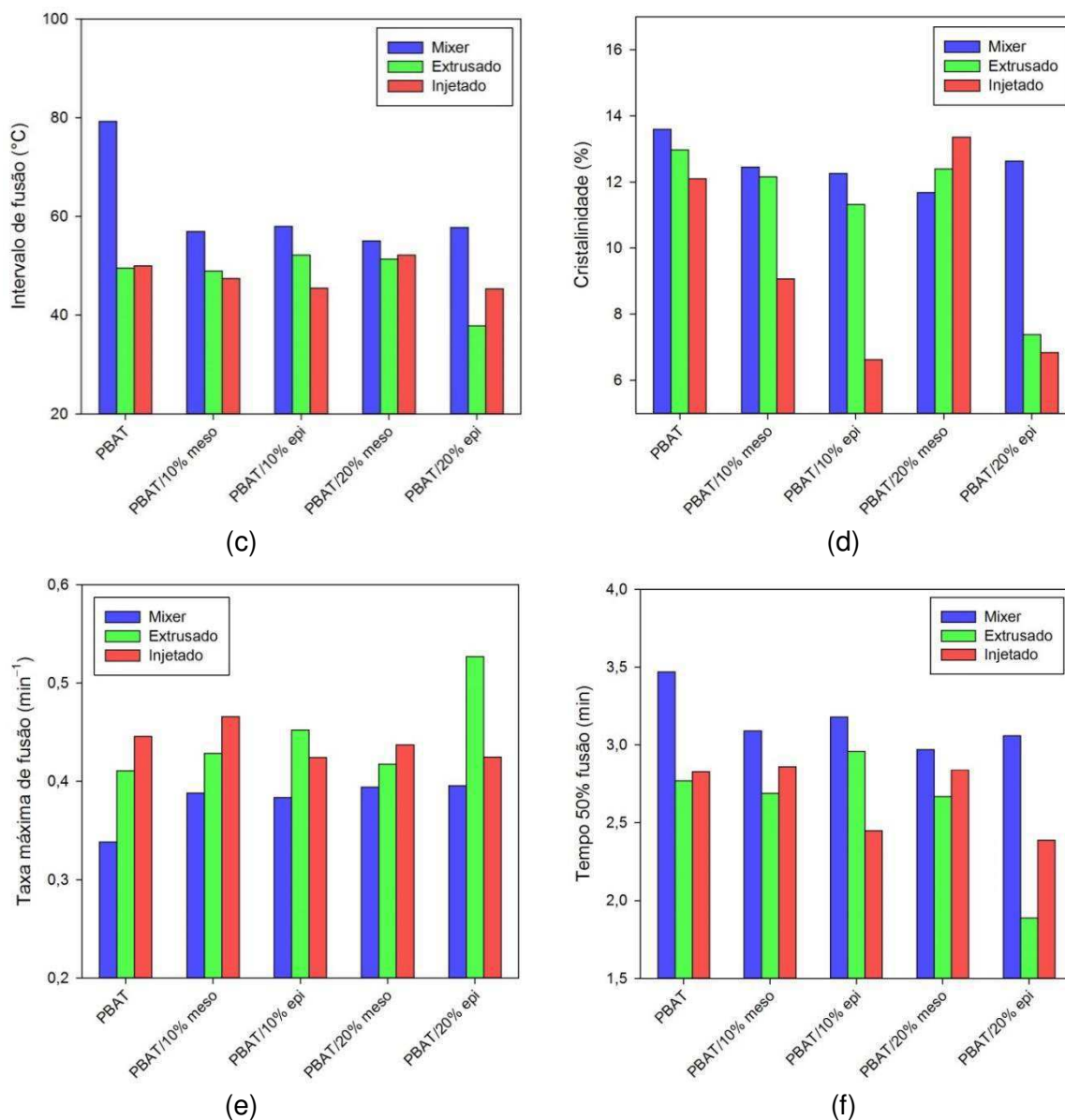


Figura 78 – Parâmetros de fusão.

A temperatura pico de fusão aumenta moderadamente (4 a 10°C) com a severidade do processamento: T_m (mixer) < T_m (extrusado) < T_m (injetado). Porém a temperatura final (“ponto de fusão”) é virtualmente independente do processamento, como também do tipo e teor de carga. Com algumas exceções, observa-se uma queda da cristalinidade e um aumento da taxa de fusão com o aumento na intensidade do processamento. Os resultados obtidos sugerem um moderado efeito da severidade do processamento nas características térmicas do material.

4.10 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 79 ilustra os resultados para o PBAT puro e os compósitos com 10, 20 e 30% de mesocarpo e epicarpo de babaçu processados no misturador interno de laboratório. Dados representativos para cada etapa de perda de massa, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.4.5, foram obtidos a partir da análise das curvas termogravimétricas (massa relativa versus temperatura).

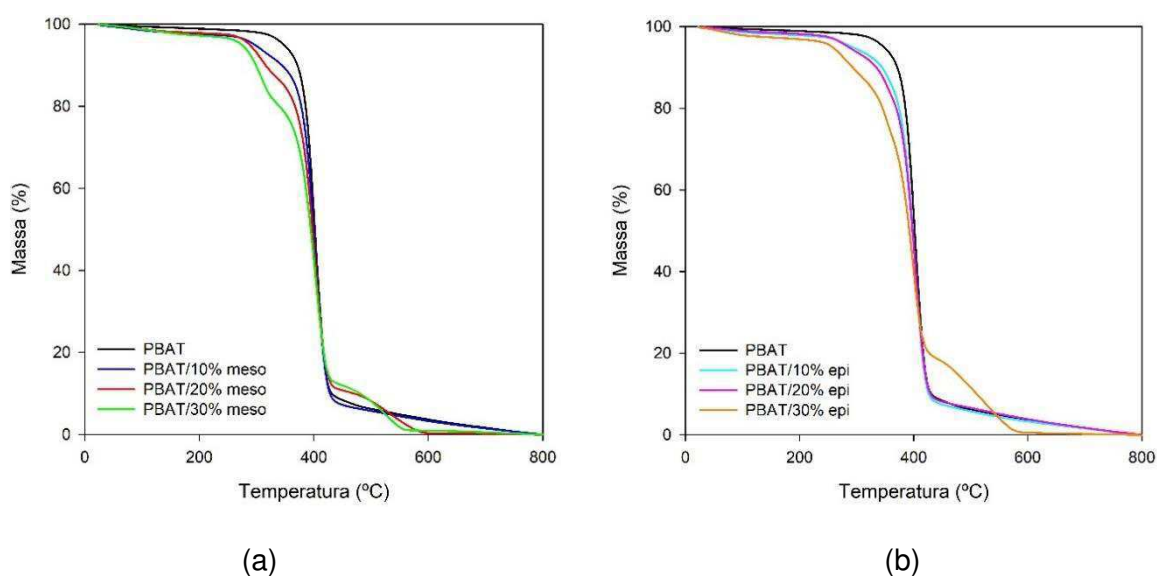


Figura 79 – Curvas termogravimétricas dos compósitos PBAT/meso (a) e PBAT/epi (b) processados no misturador interno.

As Figuras 80 a 83 mostram o detalhe das estimativas qualitativa e quantitativa dos estágios de perda de massa. Os dados experimentais para a análise termogravimétrica das cargas puras, sem processar, exibidos na Figura 81, foram gentilmente fornecidos pela Dra. Pâmela Bento Cipriano. Os resultados numéricos encontram-se na Tabela 21.

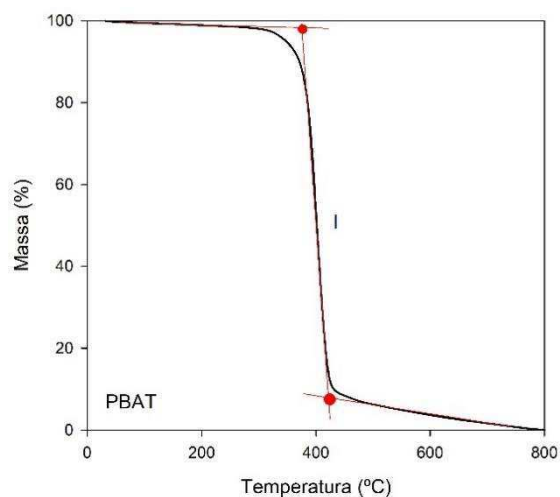


Figura 80 – Curva termogravimétrica do PBAT puro processado no misturador interno.

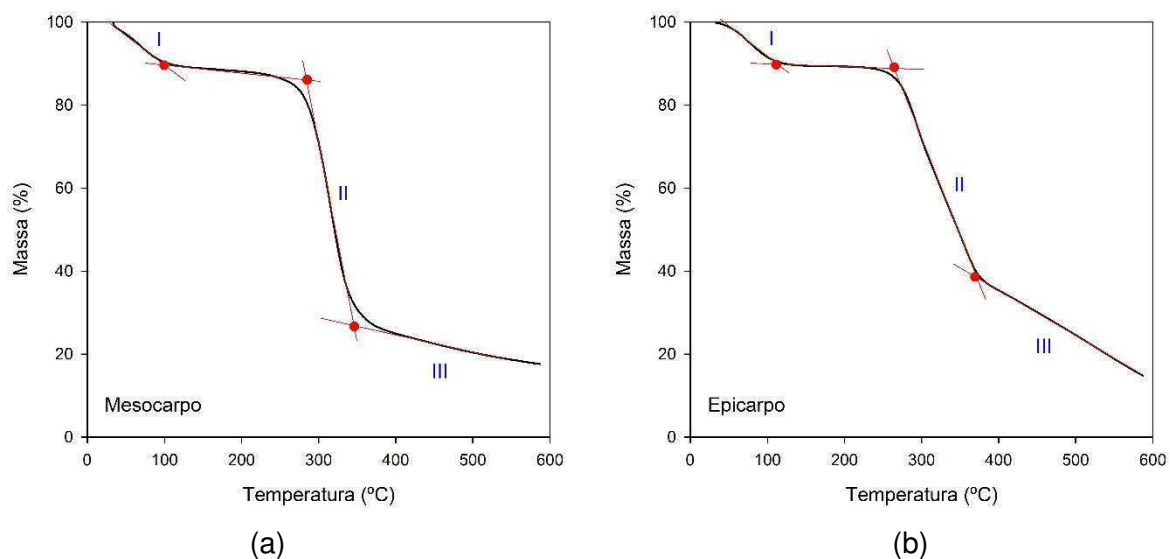
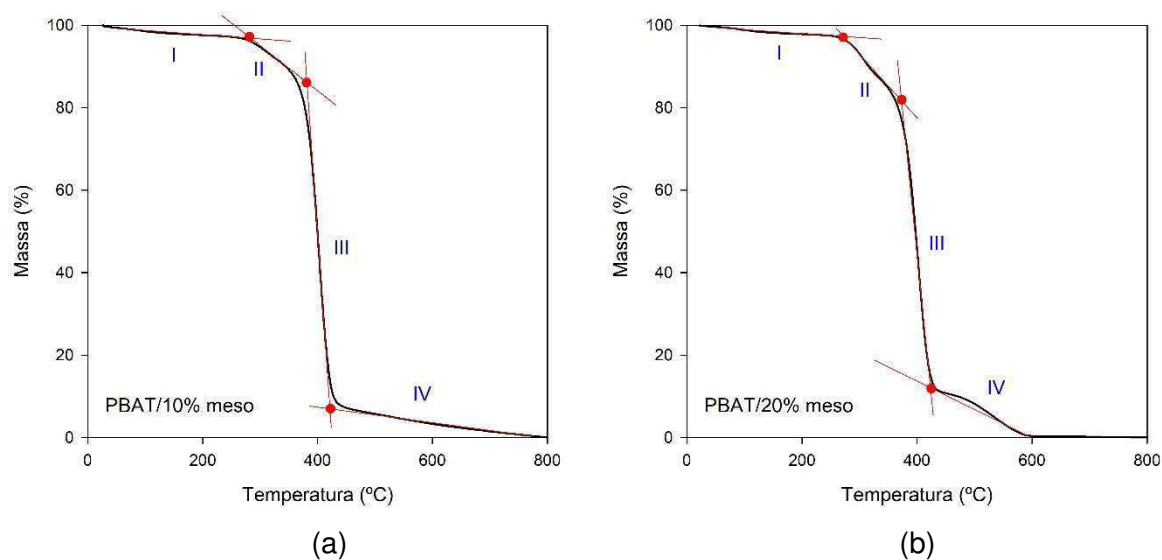
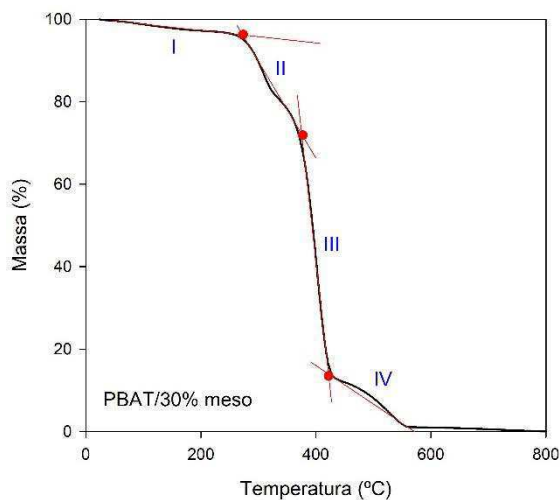


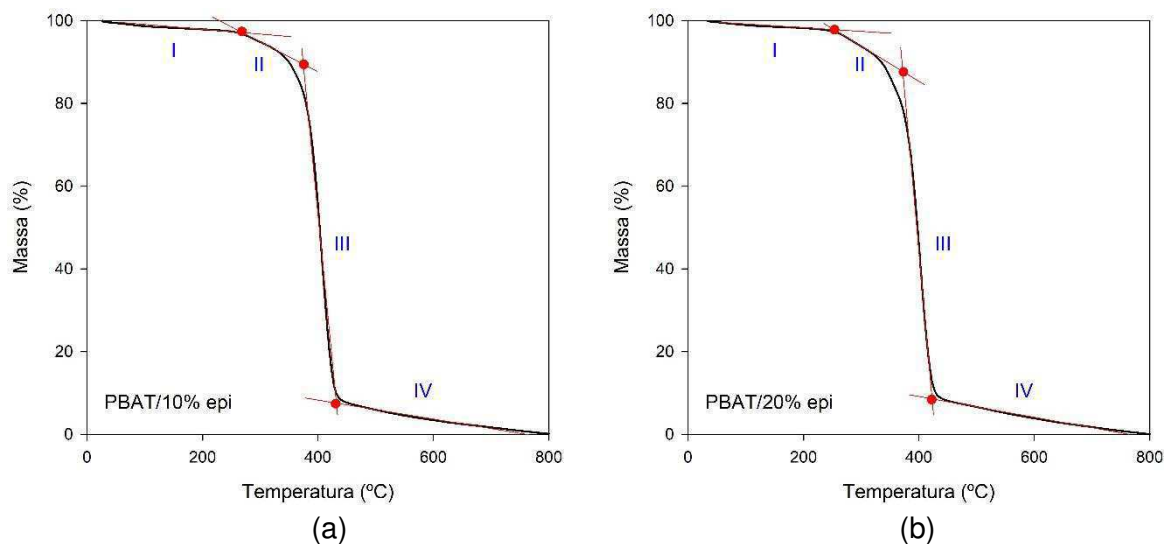
Figura 81 – Curvas termogravimétricas do mesocarpo (a) e epicarpo (b) de babaçu (Cipriano, 2016).





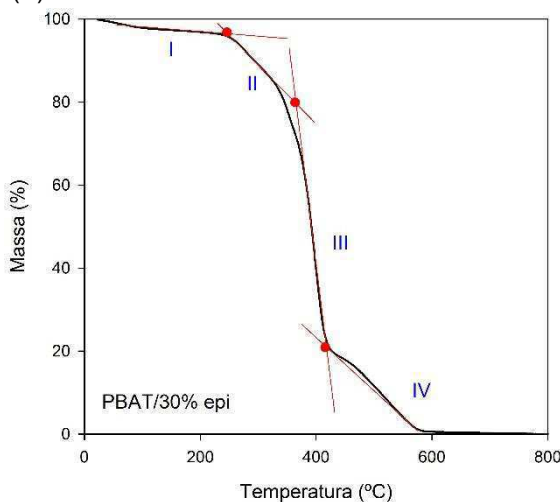
(c)

Figura 82 – Curvas termogravimétricas para os compósitos PBAT/meso contendo 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de mesocarpo de babaçu processados no misturador interno.



(a)

(b)



(c)

Figura 83 – Curvas termogravimétricas para os compósitos PBAT/meso contendo 10% (a), 20% (b) e 30% (c) de epicarpo de babaçu processados no misturador interno.

Tabela 21 – Termogravimetria das amostras estudadas.

Amostra	Etapa	T_1	T_2	$T_{1/2}$	Δm	$100 \times R$	Resíduo a 600°C (%)
		(°C)			(%)	(min ⁻¹)	
PBAT	I	375,5	422,7	399,1	90,5	19,2	3,8
Mesocarpo	I	34,3	98,9	66,6	10,0	1,5	17,6
	II	283,6	345,9	314,8	58,9	9,5	
	III	345,9	586,7	466,3	9,6	0,4	
Epicarpo	I	33,8	113,1	73,4	9,9	1,2	14,8
	II	264,1	372,0	318,0	50,6	4,7	
	III	372,0	586,9	479,4	23,4	1,1	
PBAT/10% meso	I	26,8	264,3	145,6	2,5	0,1	3,3
	II	264,3	382,6	323,4	10,9	0,9	
	III	382,6	421,4	402,0	76,3	20,4	
	IV	421,4	799,6	610,5	6,7	0,2	
PBAT/20% meso	I	25,2	271,5	148,4	2,4	0,1	0,0
	II	271,5	372,3	321,9	15,7	1,6	
	III	373,3	424,1	298,7	69,5	13,7	
	IV	424,1	595,0	509,6	11,9	0,7	
PBAT/30% meso	I	24,4	273,1	148,8	3,7	0,1	1,0
	II	273,1	375,1	324,1	24,0	2,4	
	III	375,1	422,2	398,6	58,3	12,4	
	IV	422,2	560,8	491,5	12,8	0,9	
PBAT/10% epi	I	26,4	274,5	150,4	3,0	0,1	3,2
	II	274,6	374,1	324,4	7,2	0,8	
	III	374,1	430,2	402,2	78,7	14,6	
	IV	430,2	800,0	656,0	7,3	0,2	
PBAT/20% epi	I	34,7	253,4	144,0	2,0	0,1	3,4
	II	253,4	371,6	312,5	10,3	0,9	
	III	371,6	422,9	397,2	76,3	15,4	
	IV	422,9	705,9	564,4	7,0	0,2	
PBAT/30% epi	I	24,0	246,0	135,0	3,3	0,1	0,6
	II	246,0	365,4	305,7	17,1	1,4	
	III	365,4	417,6	391,5	58,8	11,3	
	IV	417,6	573,4	495,5	19,7	1,3	

O PBAT puro degrada catastróficamente em uma única etapa a uma temperatura em torno de 400°C, perdendo mais de 90% da sua massa entre 375°C e 423°C a uma taxa relativamente elevada de aproximadamente 20%/min.

Já o mesocarpo e epicarpo de babaçu perdem 10% de sua massa, provavelmente umidade retida na fibra, em torno de 70°C, e 60% da massa em um segundo estágio em torno de 315°C em taxa moderada, mais rápida no mesocarpo (10%/min) do que no epicarpo (5%/min). A decomposição se completa lentamente em temperaturas acima de 275-375°C com um resíduo ainda significativo (15 a 18%) a 600°C.

Nos compósitos de PBAT com babaçu o processo de decomposição é mais complexo. Na presente análise foram identificados quatro estágios de perda de massa, ainda que o segundo e quarto estágios se apresentem como processos complexos, provavelmente divisíveis em subetapas.

O primeiro estágio é atribuído à perda de água, entre 2 e 3% da massa do material e ocorre lentamente em torno de 145°C.

A perda de massa no segundo estágio, 11% a 24% nos compósitos com mesocarpo, e 7 a 17% nos compósitos com epicarpo dependendo do teor de carga, ocorre em torno de 325°C e pode ser atribuída à decomposição inicial da carga vegetal. Trata-se de processos lentos, com taxas entre 1 e 2,5%/min nos compósitos com mesocarpo, 0,8 a 1,4%/min nos compósitos com epicarpo, dependendo do teor de carga.

No terceiro estágio, em torno de 400°C, 60 a 80% da massa do compósito é perdida em taxas moderadamente elevadas, 10 a 20%/min. A taxa e perda de massa dependem do teor, mas são virtualmente independentes do tipo de carga. A perda é atribuível à decomposição combinada da carga e da matriz.

A perda de massa no quarto estágio, 7% a 20% ocorre entre 500 e 660°C em taxas muito baixas, entre 0,2 e 1,2%/min, e é atribuída à carbonização dos resíduos de carga vegetal.

Neste trabalho propositadamente evitou-se atribuir a perda de massa da carga vegetal à decomposição de componentes específicos da mesma (celulose, hemicelulose, lignina, amido) por acreditar que os resultados experimentais do presente trabalho não permitem essa determinação.

4.11 Propriedades Mecânicas em Tração

Amostras de PBAT e compósitos PBAT/babaçu injetados foram testados em tração até deformações de 250%.

Observou-se que os corpos de prova de PBAT puro e compósitos PBAT/10%meso não romperam até esse nível de deformação; compósitos com PBAT/20%meso e PBAT/10%epi romperam em deformações entre 225% e 245%; amostras de PBAT/20%epi tiveram um comportamento anômalo, rompendo em deformações de 20%, aproximadamente. A Figura 84 ilustra típicas curvas de tensão versus deformação obtidas.

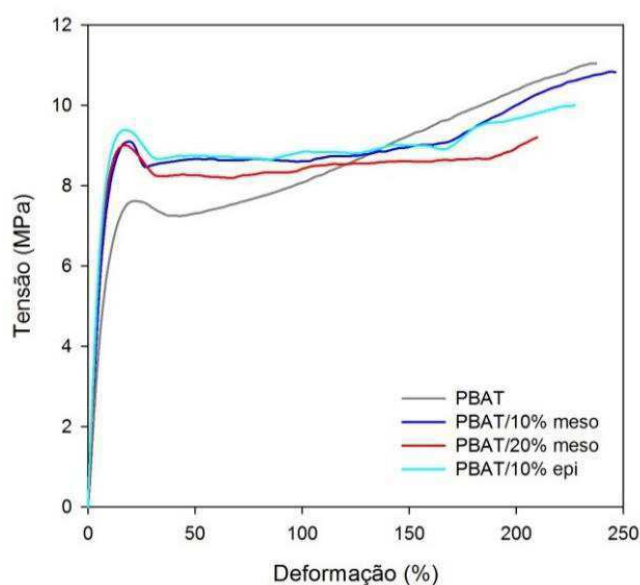


Figura 84 – Tensão versus deformação para o PBAT puro e seus compósitos com mesocarpo e epicarpo de babaçu.

As propriedades mecânicas em tração dos compósitos obtidos por injeção estão ilustradas nas Figuras 85 a 87. O módulo elástico e a resistência à tração correspondem aos valores determinados pelo software do instrumento. A energia dissipada por unidade de volume, um parâmetro usualmente associado à ductilidade ou tenacidade do material, foi avaliada integrando a curva de tensão-deformação entre o ponto inicial e uma deformação de 200%. Os valores médios dessas propriedades estão representados na Tabela 22.

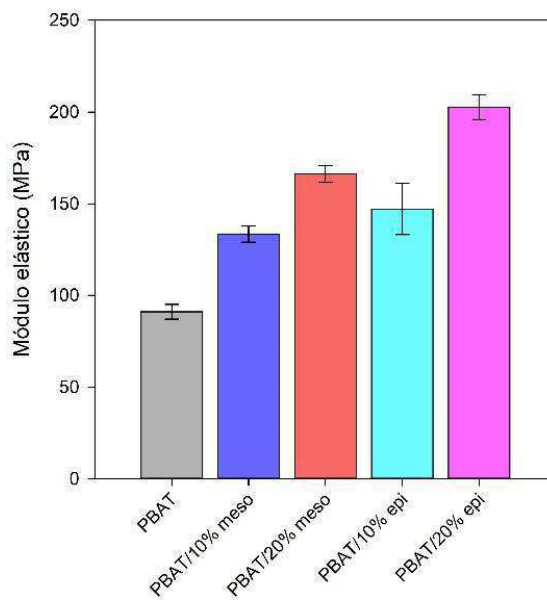


Figura 85 – Módulo elástico para o PBAT puro e seus compósitos com 10 e 20% de mesocarpo e epicarpo de babaçu.

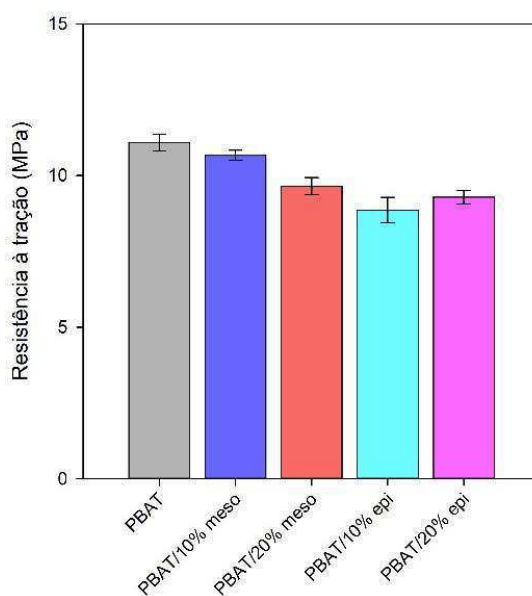


Figura 86 – Resistência à tração para o PBAT puro e seus compósitos com 10 e 20% de mesocarpo e epicarpo de babaçu.

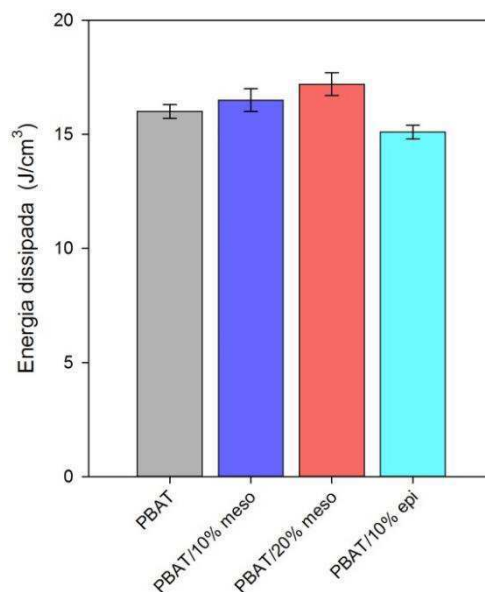


Figura 87 – Energia dissipada por unidade de volume para o PBAT puro e seus compósitos com 10 e 20% de mesocarpo e 10% de epicarpo de babaçu.

Tabela 22 – Propriedades mecânicas do PBAT puro e seus compósitos.

Amostra	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	T (J/cm³)
PBAT	91,1 ± 4,0	11,1 ± 0,3	16,0 ± 0,3
PBAT/10% meso	133,6 ± 4,4	10,7 ± 0,2	16,5 ± 0,5
PBAT/20% meso	166,4 ± 4,5	9,6 ± 0,3	17,2 ± 0,5
PBAT/10% epi	147,2 ± 13,9	8,9 ± 0,4	15,1 ± 0,3
PBAT/20% epi	202,7 ± 6,8	9,3 ± 0,2	-

Considerados os erros experimentais, os módulos elásticos de todos os compósitos foram maiores que o do PBAT puro, demonstrando que a rigidez do PBAT foi afetada significativamente com a incorporação das fibras. Aumentos de 46% para o PBAT/10% meso, 83% para o PBAT/20% meso, 62% para o PBAT/10% epi e 122% para o PBAT/20% epi, comparados com o PBAT puro, foram obtidos. O aumento do módulo com teor da carga de 10% para 20% era esperado (França *et al.*, 2018) e é atribuído à diferença entre os módulos da matriz e do reforço. Os resultados também indicam que a rigidez do material depende do tipo de carga utilizada, sendo esse aumento mais acentuado nos compósitos com epicarpo e atribuído ao menor teor de amido dessa carga em relação ao mesocarpo

Os compósitos PBAT/epicarpo apresentaram uma tendência discreta a aumento da resistência à tração em maiores teores de carga, mas esse aumento está

dentro do erro experimental. Este comportamento pode ser explicado pela morfologia da carga. O mesocarpo é uma carga particulada que provavelmente proporciona uma adesão matriz/carga mais fraca que o epicarpo, que tem forma acicular. Mesmo que a adesão pareça não ser boa ela está presente, conforme evidenciado por MEV. Os grupos hidroxila polares, provenientes da celulose, hemicelulose e lignina que compõem as cargas lignocelulósicas, facilitam a interação com a matriz polimérica polar, o que explica a adesão encontrada nas amostras estudadas (Marinelli *et al.*, 2008).

A energia dissipada por unidade de volume até deformações de 200% se manteve entre 15 e 17 J/cm³, aumentando discretamente com a incorporação de mesocarpo de babaçu e diminuindo, também discretamente, com a adição de epicarpo. Verifica-se que a incorporação da carga não afetou significativamente a tenacidade do material.

Estes resultados sugerem que a introdução da carga enrijeceu significativamente e enfraqueceu moderadamente o PBAT, como esperado, e que estes efeitos foram intensificados com o aumento do teor da carga, sem alterar muito a tenacidade. A adesão carga/matriz parece não ser boa. O teor de carga é relativamente elevado, o que permite inferir que o leve empobrecimento das propriedades mecânicas pode ser descartado tendo em vista a redução de custos auferida com a introdução de cargas de baixo custo em polímeros de custo elevado.

4.12 Absorção de Água

A capacidade e cinética de absorção de água do PBAT e dos compósitos PBAT/babaçu foram determinadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.6. A Figura 88 apresenta os resultados obtidos para a absorção de água em função do tempo.

Os resultados indicam que a matriz pura apresenta saturação de água em tempos relativamente curtos, se comparados aos compósitos. O PBAT fica saturado de água em aproximadamente 50 horas de teste. Os compósitos requerem tempos maiores para saturação, e esse tempo depende do teor de carga presente nos compósitos, sendo maior para maiores quantidades de carga empregada. O compósito com 10% de epicarpo fica saturado de água em aproximadamente 500

horas (21 dias). Os demais compósitos não atingiram saturação no tempo máximo de exposição empregado.

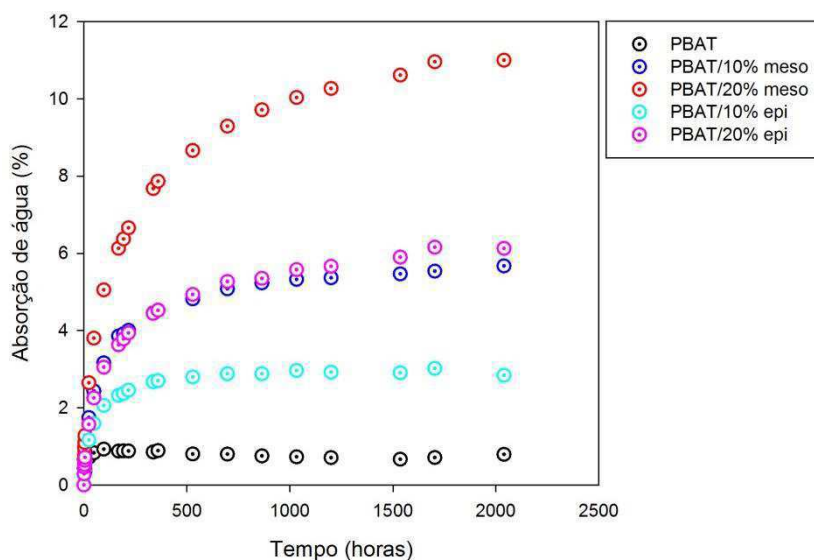


Figura 88 – Absorção de água em função do tempo para todos os testes.

A capacidade de absorção de água:

$$A_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) \quad (26)$$

foi estimada extrapolando os dados experimentais.

A Figura 89 mostra os resultados obtidos. A presença de babaçu aumenta significativamente a capacidade de absorção de água em relação à matriz pura (entre 3,6 e 14 vezes), e depende do teor de carga. A capacidade de absorção de água em compósitos com mesocarpo é aproximadamente o dobro daquela dos compósitos com epicarpo. Essas observações são consistentes com o caráter mais heterogêneo do epicarpo, em comparação com o mesocarpo.

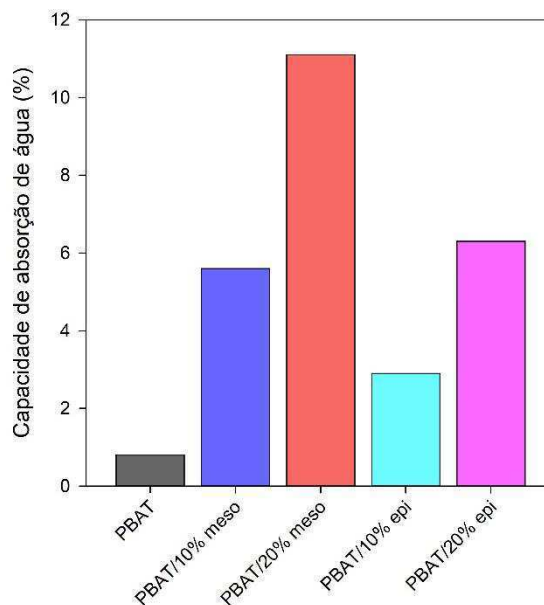


Figura 89 – Capacidade de absorção de água para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

A Figura 90 apresenta os dados experimentais em escala duplo logarítmica.

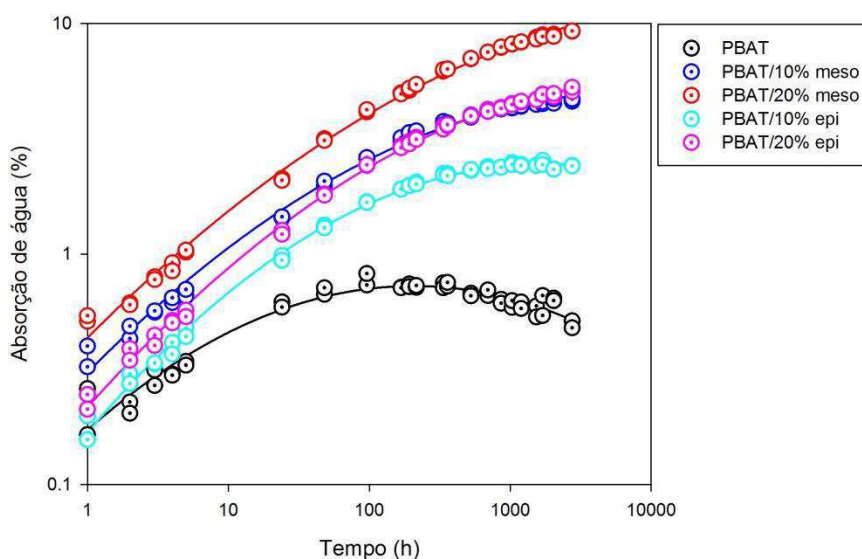


Figura 90 – Absorção de água em função do tempo para todos os testes (escala logarítmica).

Verifica-se que os resultados experimentais de absorção de água em função do tempo podem ser correlacionados por uma expressão quadrática:

$$\ln A = \ln(K) + n \ln(t) + m \ln^2(t) \quad (27)$$

para tempos curtos é possível desconsiderar o último termo da equação anterior:

$$\ln A \approx \ln(K) + n \ln(t) \quad (28)$$

ou

$$A \approx Kt^n \quad (29)$$

A forma diferencial da cinética de absorção de água para tempos curtos resulta em:

$$\frac{dA}{dt} \approx nK^{1/n} \cdot A^{1-1/n} \quad (30)$$

a constante cinética do processo:

$$k \approx nK^{1/n} \quad (31)$$

e a “ordem” do processo:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{n} \quad (32)$$

Os resultados numéricos estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Parâmetros de absorção de água para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

Amostra	A_{∞} (%)	K	n	k (h ⁻¹)	α
PBAT	0,80	0,17	0,5	0,020	-0,88
PBAT/10% meso	5,60	0,31	0,6	0,090	-0,63
PBAT/20% meso	11,10	0,44	0,6	0,154	-0,65
PBAT/10% epi	2,90	0,17	0,7	0,059	-0,40
PBAT/20% epi	6,30	0,22	0,7	0,074	-0,46

Os parâmetros K e n e a constante cinética k estão em forma gráfica nas Figuras 91 a 93.

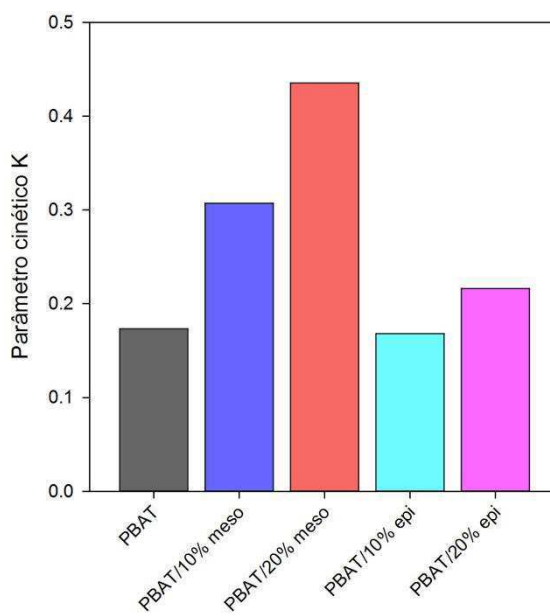


Figura 91 – Parâmetro cinético K para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

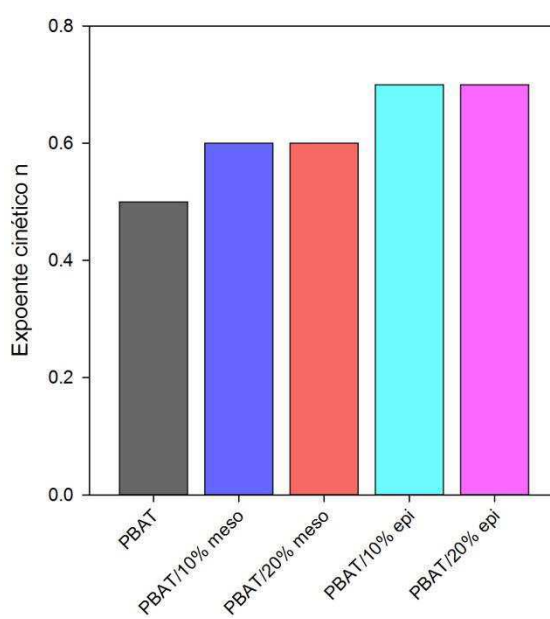


Figura 92 – Expoente cinético n para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

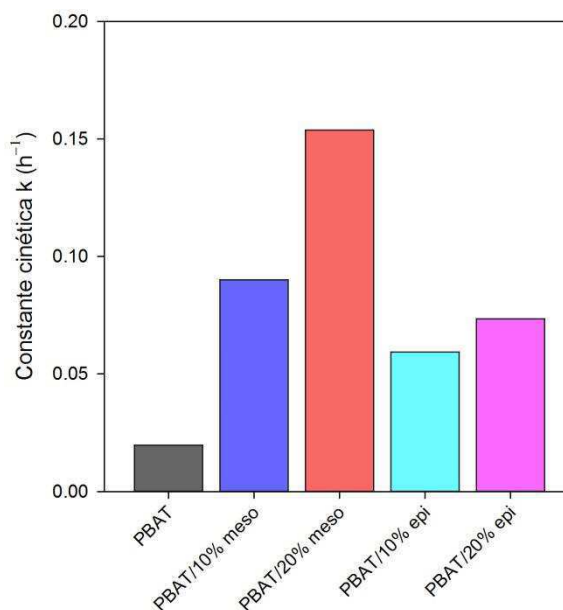


Figura 93 – Constante cinética k para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

Os dados obtidos indicam que a presença, o tipo e o teor de carga afetam significativamente o parâmetro cinético K e a constante cinética k . Já o expoente n depende apenas do tipo e é independente do teor de carga. Estes resultados indicam que os compósitos com epicarpo absorvem menos água que os compósitos com mesocarpo, mas o processo de difusão da água é mais anômalo.

Para a matriz pura observa-se um expoente $n = 1/2$, característico da difusão molecular de acordo com a Lei de Fick. Para os compósitos verifica-se um desvio da Lei de Fick (difusão anômala ou não-Fickeana), maior para os compósitos com epicarpo ($n = 0,7$) do que para os compósitos com mesocarpo ($n = 0,6$).

No caso da matriz pura é possível estimar a difusividade de água no polímero na temperatura ambiente com base na constante cinética (Crank, 1975):

$$k = \pi^2 \ln\left(\frac{1}{8}\pi^2\right) \frac{D}{H^2} \quad (33)$$

ou seja,

$$D \approx 0,48kH^2 = 0,10 \text{ mm}^2/\text{h} = 0,28 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

da mesma ordem de magnitude de valores para materiais semelhantes reportados na literatura (Brandrup *et al.*, 1999).

As dimensões dos corpos de prova foram medidas antes e depois de 2040 horas de imersão em água para se avaliar a estabilidade dimensional das amostras. A variação de volume observada é apresentada na Figura 94.

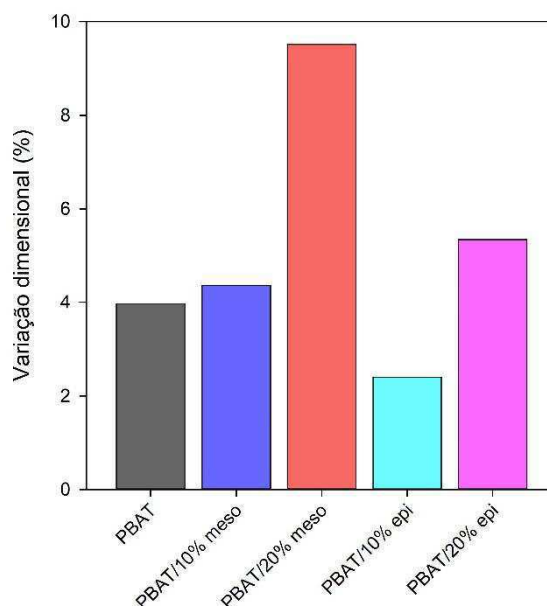


Figura 94 – Variação dimensional do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

Em relação à variação dimensional observa-se a mesma tendência que na capacidade de absorção de água. A variação dimensional percentual no comprimento (ΔL), largura (ΔW), espessura (ΔH) e volume ($\Delta V = \Delta(LWH)$) são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Variação dimensional percentual para o PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

Amostra	ΔL	ΔW	ΔH	ΔV
	(%)			
PBAT	1,97	0,79	1,16	3,97
PBAT/10% meso	1,33	0,90	2,07	4,36
PBAT/20% meso	3,51	3,09	2,61	9,52
PBAT/10% epi	1,38	0,90	0,11	2,40
PBAT/20% epi	0,56	0,93	3,78	5,34

4.13 Biodegradação

A variação de massa em função do tempo de biodegradação é apresentada na Figura 95.

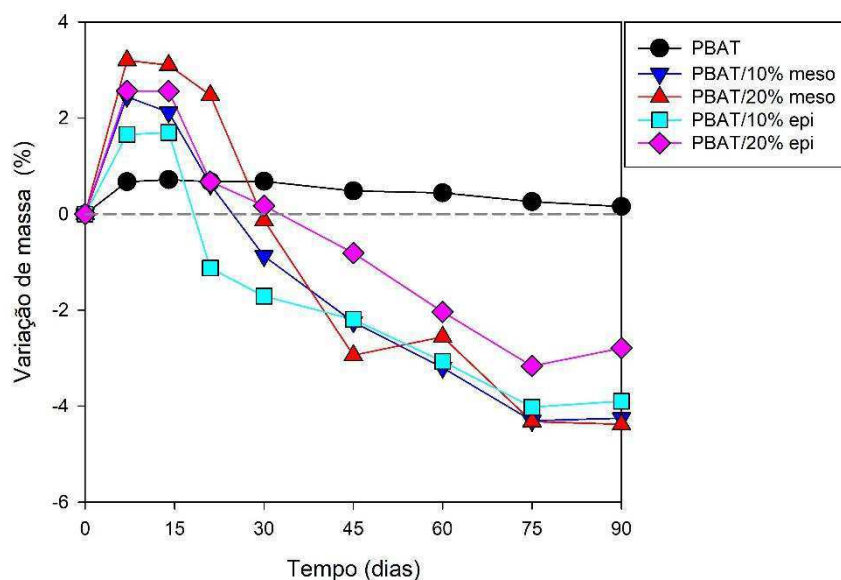


Figura 95 – Variação de massa em função do tempo de biodegradação do PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu.

Amostras de PBAT puro têm seu peso ligeiramente aumentado (até cerca de 0,5%) durante a primeira semana, provavelmente devido à absorção de água do solo úmido. A massa passa a diminuir lentamente, mas depois de 90 dias as amostras ainda apresentam peso maior do que as amostras secas iniciais. Claramente, nenhuma biodegradação foi observada.

Os compósitos PBAT/babaçu também exibem aumento de peso (2 a 3%) durante o estágio inicial, mas após duas semanas as amostras começam a perder massa. Após 90 dias pesam 3 a 4% menos que as amostras secas iniciais. Perdas nos compósitos de mesocarpo parecem ser ligeiramente maiores que nos compósitos de epicarpo. A observação visual das amostras (Figura 96) mostra uma rugosidade e deterioração da superfície, que indicam degradação. Em vista da falta de degradação da matriz pura, a modesta perda de massa verificada nos compósitos pode ser atribuída à biodegradação da carga vegetal, embora uma degradação muito leve da matriz não possa ser descartada. Resultados semelhantes têm sido publicados na literatura científica (Falcão *et al.*, 2018).

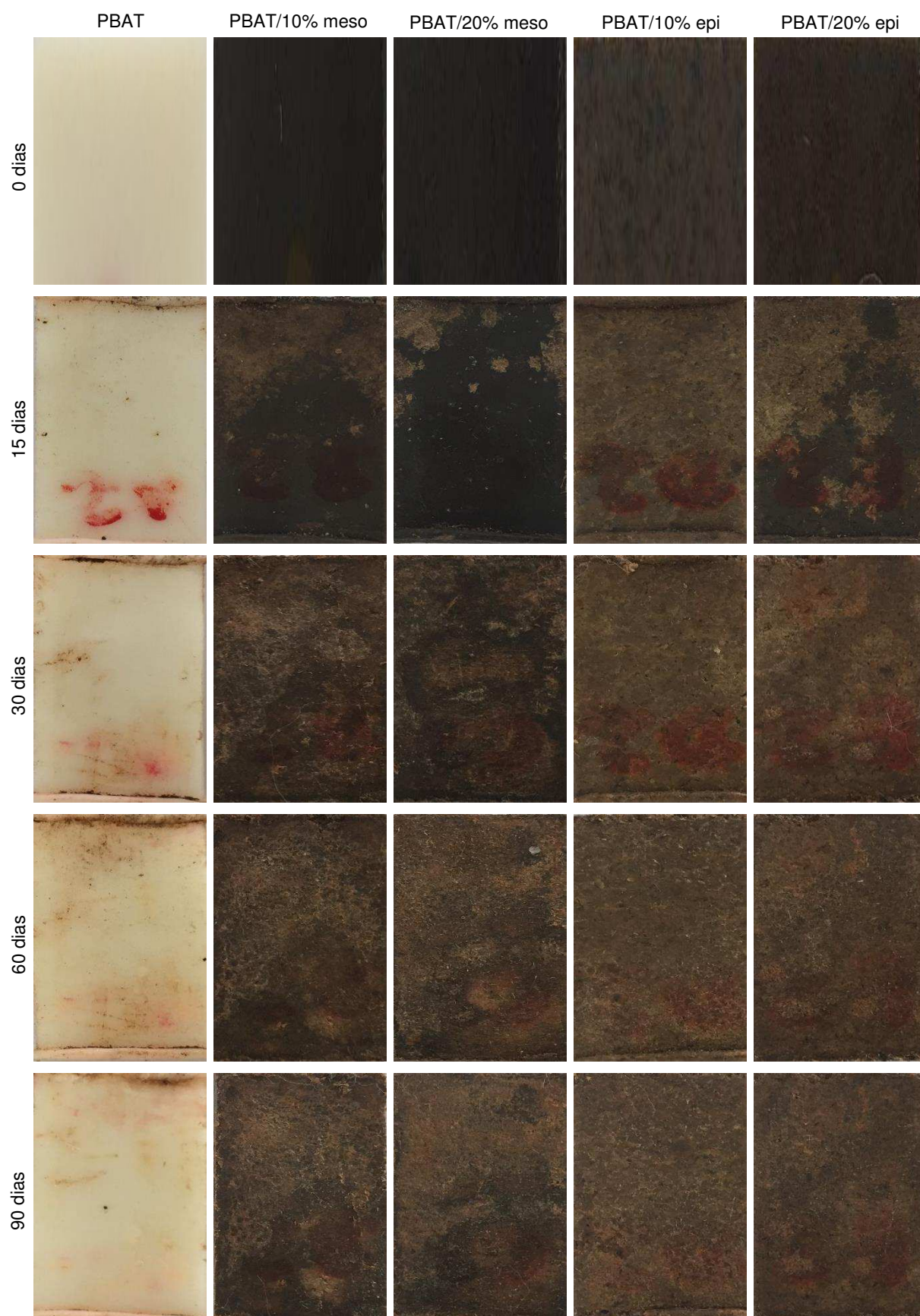


Figura 96 – Aspecto visual da superfície das amostras de PBAT puro e compósitos PBAT/babaçu em diferentes tempos de biodegradação.

5 CONCLUSÃO

O efeito do tipo e do teor de mesocarpo e epicarpo do coco do babaçu e do tipo de processamento na estrutura, propriedades térmicas, reológicas, mecânicas, absorção de água e na biodegradabilidade de compósitos de poli(butileno adpato-co-tereftalato) – PBAT/babaçu foram avaliados.

O processo de extrusão indica que a energia específica dissipada na extrusora configurada com a rosca padrão mostrou-se dependente do tipo de carga empregada e independente do teor de carga.

A taxa de degradação nos compósitos é significativamente maior do que a taxa de degradação da matriz pura e aumenta com o teor de carga. Tal diferença é atribuída ao aumento na degradação da matriz PBAT pela presença de carga, assumindo que a fibra vegetal não degrada durante o processamento. Para o mesmo nível de carga, a taxa de degradação nos compósitos com epicarpo de babaçu é significativamente maior do que a taxa de degradação nos compósitos com mesocarpo. A viscosidade do PBAT puro é maior que a viscosidade dos compósitos. A viscosidade dos compósitos de mesocarpo de babaçu aumenta com o teor de carga, como esperado, porém a viscosidade dos compósitos de epicarpo diminui com o teor de carga, o que foi atribuído à maior degradação desses sistemas.

Mesocarpo e epicarpo são cargas diferentes e a diferença morfológica é preservada nos compósitos. Estas diferenças morfológicas, juntamente com as diferenças químicas, talvez relacionadas com a degradação incipiente da carga, podem ser responsáveis pelo maior efeito do epicarpo na elevação da degradação do PBAT, quando comparado com o mesocarpo.

O tipo e teor de carga e ainda o tipo de processamento afeta os parâmetros de cristalização e fusão dos compósitos.

A introdução da carga enrijeceu significativamente e enfraqueceu levemente o PBAT, e estes efeitos foram significativamente incrementados com o aumento do teor da carga. O teor de carga é relativamente elevado, o que permite inferir que o leve empobrecimento da resistência mecânica pode ser desconsiderado tendo em vista a redução de custos dos compósitos em relação à matriz.

A presença de enchimento aumentou muito significativamente a capacidade e a taxa de absorção de água, que se mostraram dependentes do tipo e teor de carga, sendo mais expressiva para os compósitos contendo mesocarpo de babaçu.

A presença do babaçu acelera discretamente o processo de biodegradação do PBAT.

A maior intensidade do processamento refletiu em menor viscosidade, maior dispersão da carga vegetal e um moderado efeito nas características térmicas do material.

Produtos biodegradáveis baseados em PBAT/babaçu são ambientalmente corretos e econômicos e suas propriedades permitem que sejam adequados à diversas aplicações. Diante dos resultados obtidos, nas condições adotadas neste trabalho, o babaçu pode ser usado para produzir compósitos de baixo custo, preferencialmente com até 10% desta carga, sem danos significativos às propriedades do PBAT.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Tratar quimicamente, com ácidos e bases por exemplo, as fibras de babaçu para melhorar a compatibilidade entre fibra e matriz polimérica, promovendo uma melhor adesão, ampliando as possibilidades de aplicação destes compósitos.
- Ampliar o estudo sobre a biodegradabilidade dos compósitos, incluindo os efeitos da exposição dos compósitos à radiação ultravioleta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGASSANT, J-F.; AVENAS, P.; CARREAU, P.; VERGNES, B.; VINCENT, M. **Polymer Processing. Principles and Modeling**, 2nd Ed. Munich: Hanser, 2017. ISBN 978-1-56990-605-7.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898-1914, 2012.

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

ALVES, T. S. **Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica**. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

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

AZEVEDO, J. B.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; BARBOSA, J. D. V.; SILVA, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.

BEBER, V. C.; BARROS, S.; BANEJA, M. D.; BREDE, M.; CARVALHO, L. H.; HOFFMANN, R.; COSTA, A. R. M.; BEZERRA, E. B.; SILVA, I. D. S.; HAAG, K.; KOSCHEK, K.; WELLEN, R. M. R. Effect of Babassu Natural Filler on PBAT/PHB Biodegradable Blends: An Investigation of Thermal, Mechanical, and Morphological Behavior. **Materials**, v. 11, p. 820, 2018.

BELTRAMI, L. V. R.; CRISTINE SCIENZA, L.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino de fibras de Curauá sobre as propriedades de compósitos de matriz biodegradável. **Polímeros**, v. 24, p. 388-394, 2014.

BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V. E.; FARUK, O. **Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers**. Shawbury UK: Rapra Technology, 2002. ISBN 9781859573594.

BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M. E. Natural fiber eco-composites. **Polymer Composites**, v. 28, n. 1, p. 98-107, 2007.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. (eds), **Polymer Handbook**, 4th Ed New York: Wiley-Interscience, 1999. ISBN 0471166286.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório, 2a Edição**. PPGCEMat-UFCG: Campina Grande, PB, 2017. [<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.23644.64647>]

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de Polímeros: Tratamento de Dados e Modelagem Macrocínética**. ANP – PRH28/UFPE. Recife, 2016.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros: Modelagem e Simulação**. PPGCEMat/ UFCG. Campina Grande, 2017

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. ISBN 9788588098190.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. E.; SILVA, M. L. D. **Aproveitamento Integral do fruto e da folha do babaçu (*Attalea spp*)**. Material Tecnológico 5. Brasília-DF, 2012.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis–Biodegradação em Solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013.

CASTRO, J. G.; RODRIGUES, B. V. M.; RICCI, R.; COSTA, M. M RIBEIRO, A. F. C.; MARCIANO, F. R.; LOBO, A. O. Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive PBAT/polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition. **RSC Advances**, v. 6, p. 32615–32623, 2016.

CERRUTI, A. P.; IMMIRZI, B.; SCARINZI, G.; MALINCONICO, M. Acid-insoluble lignin and holocellulose from a lignocellulosic biowaste: Bio-fillers in poly(3 hydroxybutyrate), **European Polymer Journal**, v. 76, p. 63–76, 2016.

CHAVES, R. P.; FECHINE, G. J. M. Thermo stabilisation of poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Polímeros**, v. 26, p. 102-105, 2016.

CIPRIANO, P. B. **Efeito das condições de processamento na estrutura e propriedades dos compósitos de poli(3-hidroxi-butirato) e fibra de babaçu**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

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

COSTA, A. R. M.; REUL, L. T. A.; SOUSA, F. M.; CARVALHO, L. H., CANEDO, E. L. Degradation during processing of vegetable fiber compounds based on PBAT/PHB blends, **Polymer Testing**, v. 69, p. 266-285, 2018.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**, 2nd Ed. Oxford: Oxford University Press, 1975. ISBN 0198533446.

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. **Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again**. Munich: Hanser Publishers, 2006. ISBN 9781569903810.

DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. SILVA, S. M. L. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 124, p. 26-34, 2016.

EHRENSTEIN, G. W. **Polymeric Materials. Structure, Properties, Applications**. Munich: Hanser, 2001.

ELIAS, H-G. **Macromolecules**, 3rd Ed., 4 vols. Weinheim: Wiley-VCH, 2005-2009.

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

FALCÃO, G. A. M.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films. Part 2: Effect of UV aging on permeability, mechanical properties and biodegradation. **Polymer Bulletin**, DOI: 10.1007/s00289-018-2385-z, 2018.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. D. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros**, v. 17, p. 5-9, 2007.

FRANÇA, D. C.; ALMEIDA, T. G.; ABELS, G.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; WELLEN, R. M. R.; HAAG, K.; KOSCHEK, K. **Journal of Natural Fibers**, DOI: 10.1080/15440478.2018.1441092, 2018.

FUKUSHIMA, K.; WHU, M-H.; BOCCHINI, S.; RASYIDA, A.; YANG, M-C. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 6, p. 1331-1351, 2012.

GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. Dordrecht: Springer, 1999. ISBN 9780412626401.

HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials**, 2 vols. Oxford: Oxford University Press, 2007. ISBN 978-0-19-518783-0.

HERRERA, R.; FRANCO, L.; RODRIGUEZ-GALÁN, A.; PUIGGALÍ, J. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 23, p. 4141-4157, 2002.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

JAIQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; BARBOSA NETO, M. C.; DINIZ, R. K. M.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Comparative study of the effect of TiO₂ and ZnO on the crystallization of PHB. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2017. DOI 10.1590/s1517-707620170004.0214.

KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A.-C. Biodegradable polymers and environmental interaction. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, n. 8, p. 1251-1253, 1998.

KIM, J.-H.; LEE, J. C.; KIM, G.-H. Study on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch composites with polymeric methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 16, 2015.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber, 2005. ISBN 9788588098305.

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**, v. 18, p. 92-99, 2008.

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

MELO, J. D. D.; CARVALHO, L. F. M.; MEDEIROS, A. M.; SOUTO, C. R. O.; PASKOCIMAS, C. A. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 7, p. 2827-2835, 2012.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1-2, p. 19-26, 2002.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M. e DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton FL: CRC Press, 2005. ISBN 0203508203.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276-277, n. 1, p. 1-24, 2000.

NUNES, M. B. S.; MARINHO, V. A. D.; FALCÃO, G. A. M.; CANEDO, E. L.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H. Rheological, mechanical and morphological properties of PBAT/TPS blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281-288, 2018.

PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. **Polymer Engineering Principles. Properties, Processes, and Tests for Design**. Munich: Hanser, 1993. ISBN 3446173374.

REUL, L. T. A.; PEREIRA, C. A. B.; SOUSA, F. M.; SANTOS, R. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Polycaprolactone/babassu compounds: rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites**, 2018, DOI: 10.1002/pc.24861.

RIES, A.; CANEDO, E. L.; SOUTO, C. R.; WELLEN, R. M. R. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(3-hydroxybutyrate) filled with zinc oxide. **Thermochimica Acta**, v. 637, p. 74-81, 2016.

RODRIGUES, B. V. M.; SILVA, A. S.; MELO, G. F. S.; VASCONCELLOS, L. M. R.; MARCIANO, F. R.; LOBO, A. O. Influence of low contents of superhydrophilic MWCNT on the properties and cell viability of electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate) fibers. **Materials Science Engineering C**, v. 59, p. 782–791, 2016.

RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. **Polymer Physics**. Oxford: Oxford University Press, 2003. ISBN 0198520597.

SANTOS, V. E. D.; JÚNIOR, F. P. **Análise e crítica tecnológica: Babaçu**. Universidade de Brasília, Brasília, 2003.

SHENOY, A. V. **Rheology of Filled Polymer Systems**. Dordrecht: Kluwer, 1999. ISBN 0412831007.

SILVA, I. D. S.; JAQUES, N. G.; BARBOSA NETO, M. C.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of PBT/ZnO compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2017. DOI 10.1007/s10973-017-6749-7.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SOLER, M. P.; VITALI, A. D. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 27, p. 717-722, 2007.

SOUSA, J. C.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L. Crystallization and melting of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposites with coconut fiber. In: BCCM-3 – Brazilian Conference on Composite Materials. Gramado, 2016.

SPINACÉ, M. A. S.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI, T. A.; PAOLI, M-A. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá. **Polímeros**, v. 21, p. 168-174, 2011.

STAUFENBERG, G.; GRAUPNER, N.; MÜSSIG, J. Impact and hardness optimisation of composite materials inspired by the babassu nut (*Orbignya speciosa*). **Bioinspiration & Biomimetics**, v. 10, p. 056006, 2015.

STROBL, G. R. **The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior**, 2nd Ed. Berlin: Springer, 1997. ISBN 9783540632030.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: Wiley, 2005. ISBN 0470854278.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing**, 2nd Ed. Hoboken NJ: Wiley, 2006. ISBN 0471387703.

TAVARES, A. A.; SILVA, D. F. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; SILVA, S. M. L.; CANEDO, E. L. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. **Polymer Testing**, v. 50, p. 26-32, 2016.

VITORINO, M. B. C.; CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal crystallization of poly(α -hydroxybutyrate)/babassu eco-composites. Kinetics of crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 755-769, 2016.

WAHIT, M. U.; AKOS, N. I.; LAFTAH, W. A. Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) composites: A review. **Polymer Composites**, v. 33, n. 7, p. 1045-1053, 2012.

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

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

WENG, Y.-X.; J, Y.-J.; MENG, Q.-Y.; WANG, L.; ZHANG, M.; WANG, Y.-Z. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. **Polymer Testing**, v. 32, n. 5, p. 918-926, 2013.

WETZEL, M. D.; SHIH, C.-K. Experimental simulation with a simple mixer and real material. In: MANAS-ZLOCZOWER (Ed.). **Mixing and Compounding of Polymers**. Munich e Cincinnati: Hanser, 2009. p.479-492. ISBN 9783446407732.

XANTHOS, M. (ed). **Functional Fillers for Plastics**, 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 9783527629855.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MULLER, R.-J.. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: "Ecoflex®". In: STEINBÜCHEL, A.; DOI, Y., *et al* (Ed.). **Biopolymers, Volume 4: Polyesters III – Applications and Commercial Products**. New York: Wiley-Blackwell, 2002. p.299. ISBN 9783527302253.

ZINI, E.; SCANDOLA, M. Green composites: An overview. **Polymer Composites**, v. 32, n. 12, p. 1905-1915, 2011.