

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

Lízzia Tanyra Albuquerque Reul

**PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE
POLICAPROLACTONA (PCL) E BABAÇU**

Campina Grande – PB

2018

Lízzia Tanyra Albuquerque Reul

**PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE
POLICAPROLACTONA (PCL) E BABAÇU**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

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

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

R443p

Reul, Lízzia Tanyra Albuquerque.

Preparação e propriedades de compósitos de policaprolactona (PCL) e babaçu / Lízzia Tanyra Albuquerque Reul. – Campina Grande, 2018.
79 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

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

Referências.

1. Polímeros e Polimerização. 2. Policaprolactona (PCL). 3. Babaçu.
4. Compósitos. I. Canedo, Eduardo Luis. II. Carvalho, Laura Hecker de.
III. Título.

CDU 678.7 (043)

VITAE DA CANDIDATA

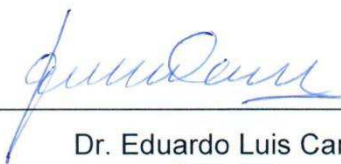
- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2015).

LIZZIA TANYRA ALBUQUERQUE REUL


PREPARAÇÃO E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE
POLICAPROLACTONA (PCL) E BABAÇU

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

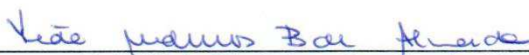
Aprovada em: 20/02/2018



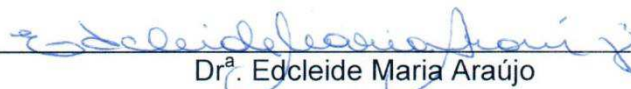
Dr. Eduardo Luis Canedo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



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



Dr.ª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Examinadora Externa
UFPE



Dr.ª. Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, saúde e capacidade de poder concluir mais um ciclo da minha história.

Aos meus pais Alvanira e Luciano, aos meus irmãos Lívia, Leonardo e Luciano que são a melhor família que Deus poderia ter me dado, obrigada por toda a caminhada, incentivo e por sempre estarmos de mãos dadas, nas alegrias e nas tristezas. E a qualquer momento seremos agraciados com o nascimento de Letícia, minha primeira sobrinha, para alegrar ainda mais a família.

Ao meu namorado Lucas por sempre estar ao meu lado e me fazer saber que sou capaz de ir mais longe do que eu planejava. Obrigada por todo o seu amor.

Ao meu querido orientador Eduardo, uma das pessoas mais inteligentes que conheci em toda minha vida, por todos os ensinamentos, companheirismo, garra, solicitude e por ter acreditado em mim. Eu aprendi muito com o senhor e ainda tenho muito o que aprender. Obrigada por tudo.

A professora Laura por todo o aprendizado, apoio, conselhos e por ter aberto as portas pra mim quando ainda era graduanda. Muito obrigada.

A professora Edcleide por ter me dado a primeira bolsa de iniciação científica quando ainda era graduanda.

A todos os meus amigos sempre presentes e os ausentes fisicamente, mas que sempre tem uma palavra de incentivo nas horas difíceis, a amizade de cada um de vocês é especial e me faz sentir abençoada.

A todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo ampliar o espectro de aplicação do polímero policaprolactona (PCL), através do desenvolvimento de compósitos policaprolactona/babaçu, e avaliar o efeito das condições de processamento nas propriedades reológicas, térmicas e morfológicas destes compósitos em função do tipo e teor de carga. A matriz pura e os compósitos contendo duas variedades de fibras de babaçu foram processados em misturador interno Haake Rheomix 3000. A taxa de degradação durante o processamento foi estimada analisando os resultados obtidos durante a última etapa de processamento do fundido. A incorporação de fibra vegetal aumentou a viscosidade dos compósitos fundidos, que depende do tipo e teor de carga, sendo o efeito maior para compósitos com epicarpo de babaçu. A incorporação de babaçu aumentou discretamente a taxa de degradação. Os resultados por DSC mostraram que o babaçu promoveu a cristalização da PCL, deslocando o pico de cristalização para temperaturas mais elevadas e elevou a taxa de conversão. A cristalinidade aumentou discretamente com o teor de carga, dependendo moderadamente do tipo de carga. As análises termogravimétricas (TGA) mostraram que a presença de carga diminuiu moderadamente a estabilidade térmica do material, porém a temperatura de decomposição é virtualmente independente do tipo e teor de carga. As imagens obtidas por microscopia óptica (MO) revelaram partículas maiores e a presença de aglomerados em compósitos com maior teor de carga. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou a fraca adesão carga/matriz, e pequenas partículas redondas percebidas como fundo nas imagens foram atribuídas à presença de grânulos de amido.

Palavras-chave: Policaprolactona. Babaçu. Compósitos. Reologia. Análise Térmica.

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYCAPROLACTONE (PCL) AND BABASSU COMPOUNDS

ABSTRACT

The present work aims to extend the application of the polycaprolactone polymer (PCL), by the development of polycaprolactone/babassu composites and to evaluate the effect of the processing conditions on the rheological, thermal and morphological properties of these composites as a function of the type and content of filler. The pure matrix and composites were processed in the Haake Rheomix 3000 internal mixer. The rate of degradation during processing was estimated by analyzing the results obtained during the last melt processing step. The incorporation of vegetable fiber increased the viscosity of the molten composites, which depends on the type and content of the filler, being the greater effect for composites with babassu epicarp. The incorporation of babassu has discreetly increased the rate of degradation. The results by DSC showed that babassu promoted the crystallization of PCL, shifting the crystallization peak to higher temperatures and increasing the conversion rate. The crystallinity increased with the filler content, depending moderately on the type of filler. The thermogravimetric analysis (TGA) showed that the presence of load moderately reduced the thermal stability of the material, but the decomposition temperature is virtually independent of the type and content of the load. The images obtained by optical microscopy (OM) revealed larger particles and the presence of agglomerates in composites with higher filler content. Scanning electron microscopy (SEM) showed poor polymer/filler adhesion.

Keywords: Polycaprolactone. Babassu. Compounds. Rheology. Thermal analysis.

PUBLICAÇÕES

REUL, L. T. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Características Reológicas e Térmicas de Compósitos Policaprolactona/Babaçu. **REMAP** (aceito), 2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da policaprolactona.	21
Figura 2 - Estrutura química da celulose.	23
Figura 3 - Composição e tamanho médio de frutos do babaçu (% em peso). Fonte: (Carrazza <i>et al.</i> , 2012).	24
Figura 4 - Farinha de mesocarpo de babaçu micronizada (a) fibra de epicarpo de babaçu (b). Fonte: (Almeida <i>et al.</i> , 2016).	30
Figura 5 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.	41
Figura 6 - Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu no intervalo de 10-15 min.	42
Figura 7 - Temperatura e torque em função do tempo para a PCL para temperaturas T entre 100°C e 200°C.	44
Figura 8 – Gráfico de $\ln Z$ em função de $T - T_0$ para temperaturas T entre 100 e 200°C e $T_0 = 150^\circ\text{C}$	44
Figura 9 - Temperatura (T) e torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C.	45
Figura 10 – Gráfico de $\ln Z^*$ em função de $\ln N$ para as velocidades de rotações dos rotores a 30, 60 e 120 rpm.	46
Figura 11 - Torque ajustado a 150°C em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu no intervalo de 10-15 min.	47
Figura 12 - Torque ajustado médio a 150°C no intervalo 10-15 minutos para a PCL pura e compósitos PCL/babaçu.	49
Figura 13 - Torque ajustado médio no intervalo 10-15 minutos para os compósitos PCL/mesocarpo.	50
Figura 14 - Fluxo de calor versus tempo para a PCL pura processada por 15 minutos. Curva (“exo up”) obtida aquecendo até 100°C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.	51
Figura 15 - Gráficos da fração cristalizada (cristalinidade relativa) versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.	52
Figura 16 - Gráficos da taxa de cristalização versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.	52

Figura 17 - Temperatura pico de cristalização (a), taxa máxima (b) e cristalinidade (c) para a matriz pura e os compósitos PCL/babaçu em função do tipo e teor de carga.	53
Figura 18 - Gráficos da fração fundida versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.....	54
Figura 19 - Gráficos da taxa de fusão versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.....	54
Figura 20 - Temperatura pico de fusão (a), taxa máxima (b) e cristalinidade (c) para a matriz pura e os compósitos PCL/babaçu em função do tipo e teor de carga.....	55
Figura 21 - Massa versus temperatura para a matriz (PCL) e os compósitos PCL/Meso (a) e PCL/Epi (b).....	56
Figura 22 - Perda de massa inicial para a matriz e os compósitos.	57
Figura 23 - Perda de massa nos três estágios de decomposição para a matriz e os compósitos.	58
Figura 24 - Temperatura média nos diferentes estágios de decomposição para a matriz e os compósitos.....	58
Figura 25 - Micrografias de PCL/10% babaçu (4×): mesocarpo (a) e epicarpo (b). ..	60
Figura 26 - Micrografias de PCL/20% babaçu (4×): mesocarpo (a) e epicarpo (b). ..	60
Figura 27 - Micrografias de PCL/30% babaçu (4×): mesocarpo (a) e epicarpo (b). ..	60
Figura 28 - Histograma da distribuição de tamanho de partícula para os compósitos com 20% de carga.	61
Figura 29 - Diâmetro médio (em volume) das partículas nos compósitos PCL/babaçu.	62
Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/10% Meso com ampliações de 500x e 2000x, respectivamente.....	63
Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/20% Meso com ampliações de 500x e 1000x, respectivamente.....	63
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/30% Meso com ampliações de 1000x e 2000x, respectivamente.....	64
Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/10% Epi com ampliações de 100x e 200x, respectivamente.....	64
Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/20% Epi com ampliação de 100x.	64

Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/30% Epi com ampliações de 1000x e 2000x, respectivamente.....	65
Figura 36 - Curvas DSC para o compósito PCL/10% Meso.....	73
Figura 37 - Curvas DSC para o compósito PCL/10% Epi.	74
Figura 38 - Curvas DSC para o compósito PCL/20% Meso.....	75
Figura 39 - Curvas DSC para o compósito PCL/20% Epi.	76
Figura 40 - Curvas DSC para o compósito PCL/30% Meso.....	77
Figura 41 - Curvas DSC para o compósito PCL/30% Epi.	78
Figura 42 - Curva termogravimétrica da PCL.....	78
Figura 43 - Curvas termogravimétricas para os compósitos PCL/Meso contendo 10%, 20% e 30% de mesocarpo de babaçu.....	79
Figura 44 - Curvas termogravimétricas para os compósitos PCL/Epi contendo 10%, 20% e 30% de epicarpo de babaçu.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades das fibras vegetais e fibras de vidro.	27
Tabela 2 - Dados fornecidos pelo fabricante para a PCL.....	30
Tabela 3 - Massa dos materiais processados no misturador interno.	31
Tabela 4 - Parâmetros de processamento terminais (10-15 min).....	48
Tabela 5 - Reprodutibilidade dos parâmetros de processamento terminais para os compósitos PCL/mesocarpo de babaçu.....	50
Tabela 6 - Parâmetros de cristalização (C1) da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.	53
Tabela 7 - Parâmetros de fusão (F2) da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.	55
Tabela 8 - Estágios de perda de massa: PCL e compósitos PCL/babaçu.	59
Tabela 9 – Dimensões das partículas de carga	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
β	Coeficiente de temperatura da viscosidade
c	Taxa de cristalização ou fusão
CAGR	Compound Annual Growth Rate
c_{max}	Taxa máxima de fusão ou cristalização
C1	Primeira cristalização a partir do fundido
CO ₂	Dióxido de carbono
D	Diâmetro de partícula equivalente
D_{max}	Diâmetro máximo das partículas
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
D_w	Diâmetro de peso médio
epi	Epicarpo
f	Fator de preenchimento
F1	Fusão durante o aquecimento inicial
F2	Fusão durante o reaquecimento
M	Massa molar
m_0	Massa inicial
m_1	Massa inicial
m_2	Massa final
M_w	Massa molar média ponderal
meso	Mesocarpo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
n	Índice de pseudoplasticidade
η	Viscosidade do fundido
N	Velocidade de rotação dos rotores
PCL	Policaprolactona
PEG	Polietilenoglicol
PGA	Ácido poliglicólico
PHA	Polihidroxicanoatos
PLA	Poli (ácido láctico)
PVC	Policloreto de vinila

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
V_f	Volume livre da câmara de processamento
Z^*	Torque ajustado à temperatura de referência
Z	Torque transmitido nos eixos
$\overline{Z^*}$	Torque ajustado médio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Polímeros Biodegradáveis.....	20
2.1.1 Policaprolactona (PCL)	21
2.2 Fibras Vegetais	22
2.2.1 Babaçu	23
2.3 Materiais Compósitos	25
2.3.1 Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais	26
2.4 Processamento de Compósitos com Fibras Vegetais	27
2.5 Processamento de Polímeros	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Materiais.....	30
3.1.1 Matriz Polimérica.....	30
3.1.2 Cargas.....	30
3.2 Metodologia.....	31
3.2.1 Preparação das Amostras.....	31
3.2.2 Preparação dos Corpos de Prova	32
3.2.3 Preparação dos Filmes	32
3.2.4 Caracterização	32
3.2.4.1 Reometria de Torque	32
3.2.4.2 Degradação Durante o Processamento	35
3.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	37
3.2.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	38
3.2.4.5 Microscopia Óptica (MO)	39
3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41

4.1. Preparação dos Compósitos	41
4.2 Caracterização Reológica da Matriz.....	43
4.2.1. Determinação do coeficiente de temperatura da viscosidade β ...	43
4.2.2. Determinação do índice de pseudoplasticidade n	45
4.3 Degradação Durante o Processamento	46
4.4 Reprodutibilidade.....	49
4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	51
4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	56
4.7 Microscopia Óptica (MO).....	59
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
5. CONCLUSÕES.....	66
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
APÊNDICE	73

1 INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos sintéticos têm recebido especial atenção por originarem várias questões que devem ser analisadas, principalmente a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem, o que acaba por gerar um grande acúmulo deste tipo de material nos mais diversos lugares (Marinelli *et al.*, 2008). Uma das soluções para diminuir o tempo em que os resíduos poliméricos permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente é a substituição por outros materiais ambientalmente menos agressivos, como os polímeros biodegradáveis (Avella *et al.*, 2000).

A policaprolactona (PCL) é um polímero sintético, derivado do petróleo, biodegradável, biocompatível e hidrofóbico. A resistência e a rigidez do polímero são aumentadas consideravelmente como resultado do reforço com fibras vegetais com a superfície tratada (Mohanty *et al.*, 2005; Perez *et al.*, 2008; Martins, 2011).

Conhecida por sua flexibilidade e biodegradabilidade, a PCL é amplamente utilizada como plastificante sólido de policloreto de vinila (PVC) ou para aplicações de poliuretano, como polióis. Encontram-se algumas aplicações baseadas no seu caráter biodegradável na biomedicina, por exemplo, como matriz em sistemas de liberação controlada para fármacos. Por possuir degradação lenta *in vivo* é bastante adequada para dispositivos de liberação controlada (Chandra e Rustgi, 1998; Wu, 2010; Avérous e Pollet, 2012).

No Brasil existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, dentre elas se encontra a fibra do babaçu. Esta diversidade sugere a utilização destas fibras em várias aplicações e permite a realização de pesquisas visando obter materiais com as propriedades desejadas. As fibras vegetais são denominadas fibras lignocelulósicas, onde a celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais componentes químicos (Annunciado, 2005).

O uso de fibras lignocelulósicas em compósitos poliméricos tem sido bastante promissor, pois estas exibem excelentes propriedades mecânicas, redução do impacto ambiental dos compósitos e melhora da biodegradabilidade (Campos *et al.*, 2011).

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica Arecaceae, presente em diversos países da América Latina. Sua importância está relacionada ao seu grande

número de produtos e subprodutos: alimentação humana e animal, artesanato, cobertura de casas, cosméticos, combustível, entre outros. Mais recentemente, o uso do mesocarpo tem tido grande importância devido a seu alto teor nutricional (Carrazza *et al.*, 2012; González-Pérez *et al.*, 2012).

Este trabalho tem como objetivo ampliar o espectro de aplicação da PCL através do desenvolvimento de compósitos policaprolactona/babaçu, e avaliar o efeito das condições de processamento nas propriedades reológicas, térmicas e morfológicas destes compósitos em função do tipo e teor de carga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros Biodegradáveis

Uma das soluções para diminuir o tempo em que os resíduos poliméricos permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente é a substituição de materiais plásticos convencionais por outros materiais menos agressivos ao meio ambiente, como os polímeros biodegradáveis. Diversos setores industriais vêm desenvolvendo e introduzindo no mercado novos materiais plásticos menos poluentes como, por exemplo, os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis (Avella *et al.*, 2000).

De acordo com a *American Standard for Testing and Materials* (norma ASTM D 883), polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a biodegradação resulta da ação de micro-organismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, derivam desse processo gás carbônico (CO₂), gás metano (CH₄), componentes microbianos e outros produtos (Rosa *et al.*, 2002; Špitalský *et al.*, 2006).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em naturais ou sintéticos. As proteínas ou polissacáridos, por exemplo, alginato, quitosana, agarose e colágeno ou derivados à base de amido que sofrem degradação enzimática são polímeros biodegradáveis naturais. Os polímeros sintéticos biodegradáveis podem conter ligações hidrolisáveis tais como ésteres, amida, ureia, uretano ou anidrido na estrutura polimérica que se hidrolisa facilmente. Exemplos de tais polímeros sintéticos incluem poliésteres, tais como poli (ácido láctico) [PLA], ácido poliglicólico (PGA) e a policaprolactona (PCL); Polianidridos; polietilenoglicol (PEG) e seus derivados; álcool polivinílico; polipéptido e poliamida; polihidroxicanoatos (PHA), etc. (Patel e Chakraborty, 2013).

Biopolímeros são polímeros sintetizados a partir de uma fonte de carbono renovável - geralmente um carboidrato derivado de plantações comerciais de larga escala como cana de açúcar, milho, batata e trigo, ou de um óleo vegetal extraído da soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa, e classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. Nem todos os biopolímeros são biodegradáveis, porém, como são oriundos de fontes renováveis, em geral, acabam por poluir menos o meio ambiente durante sua obtenção (Astm, 1997).

A biodegradação ocorre quando micro-organismos vivos rompem as cadeias poliméricas consumindo o polímero como fonte de alimento. Uma classe importante de polímeros biodegradáveis é a dos poliésteres, que apresentam em sua estrutura ligações ésteres hidrolisáveis e facilmente atacadas por fungos (Lemes, 2005).

O estudo e desenvolvimento de compósitos poliméricos à base de polímeros biodegradáveis, que sejam relativamente estáveis durante o processamento, consiste numa das formas de ampliar suas aplicações e contribuir para o uso desses produtos plásticos ambientalmente mais corretos (Baltieri *et al.*, 2003).

2.1.1 Policaprolactona (PCL)

A policaprolactona (PCL) é um poliéster sintético, alifático linear, biodegradável, biocompatível, hidrofóbico e derivado do petróleo. Possui temperatura de transição vítrea de $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ponto de fusão de $58\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ dependendo do grau de cristalinidade, que por sua vez é ditada pela massa molar (normalmente $3.000\text{-}100.000\text{ g/mol}^{-1}$) (Mohanty *et al.*, 2005; Perez *et al.*, 2008; Martins, 2011). A Figura 1 mostra a estrutura química da policaprolactona.

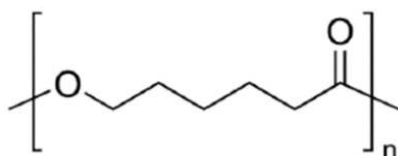


Figura 1 - Estrutura química da policaprolactona.

A PCL é conhecida por sua flexibilidade e biodegradabilidade. É amplamente utilizada como plastificante sólido de policloreto de vinila (PVC) ou para aplicações de poliuretano, como polióis. Encontram-se algumas aplicações baseadas no seu carácter biodegradável na biomedicina, como por exemplo, como matriz em sistemas de liberação controlada para fármacos (Chandra e Rustgi, 1998; Wu, 2010; Avérous e Pollet, 2012).

Segundo a QYResearchReports (2016), que atua como fonte de dados de pesquisas de mercado em ramos como energia, produtos químicos, maquinário e materiais, o mercado global da policaprolactona está sendo impulsionado pela

crescente demanda por este material por parte das indústrias de automóveis e de dispositivos médicos, entre outras, em menor escala.

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

2.2 Fibras Vegetais

As fibras naturais são classificadas de acordo com sua diversidade e características inerentes à sua origem, podendo ser animal, vegetal ou mineral. Existe uma grande variedade de fibras vegetais no Brasil com diferentes propriedades. Esta diversidade permite a utilização destas fibras em várias aplicações e aumenta a importância para a realização de pesquisas (Annunciado, 2005).

A estrutura e composição química das fibras vegetais variam muito, depende da fonte e do processamento. No entanto, algumas generalizações são possíveis. As fibras vegetais são complexas, tridimensionais, constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Estes polímeros contendo hidroxilas estão distribuídos por toda a parede da fibra (Xanthos, 2010).

A celulose (Figura 2) é um polímero linear, de moléculas de D-glicose com um grau de polimerização (n) em torno de 10.000, altamente cristalino (60 a 90%), com unidades estruturais unidas por ligações β -1,4 glicosídicas. A celulose está presente nas paredes celulares na forma de microfibrilas (faces de 30 a 100 macromoléculas helicoidais paralelas de celulose), estabilizadas por ligações do tipo ponte de hidrogênio intra e intermoleculares (cada unidade estrutural da celulose possui três grupos hidroxila). Pode ser considerada o principal componente da estrutura da fibra que proporciona força, rigidez e estabilidade estrutural (Bismarck *et al.*, 2005; Xanthos, 2010).

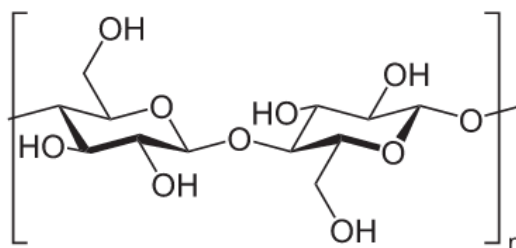


Figura 2 - Estrutura química da celulose.

As hemiceluloses são polímeros amorfos, ramificados, formados por unidades de monossacarídeos com 5 e 6 átomos de carbono, de estrutura química variada e massa molar bem menor do que a celulose (n na ordem de 50 a 300), mas que ainda contribuem como componente estrutural. As hemiceluloses são altamente hidrofílicas e solúveis em ácidos e bases (Bledzki *et al.*, 2002; Xanthos, 2010).

A lignina é um polímero reticulado e irregular de natureza aromática, amorpho, hidrofóbico e de elevada massa molar, formado principalmente por unidades de 4-hidroxi-3-metoxi fenilpropano. A lignina resiste ao ataque bacteriano e é insolúvel em meio ácido, mas é solúvel em álcalis quentes e facilmente oxidável. É menos polar do que a celulose e atua como um adesivo químico dentro e entre as fibras que, por isso, recebem o nome de “lignocelulósica” (Xanthos, 2010).

As principais vantagens do uso de fibras vegetais são: (a) serem materiais renováveis e de disponibilidade ilimitada; (b) serem menos abrasivas do 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 atualmente empregados (Marinelli *et al.*, 2008; Mei e Oliveira, 2017).

Além de serem utilizadas na indústria têxtil, fibras vegetais são empregadas como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas e como material absorvente de metais pesados no tratamento de resíduos industriais, entre outras aplicações (Annunciado, 2005).

2.2.1 Babaçu

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica Arecaceae, presente em diversos países da América Latina. A palmeira pode medir entre 10-30 metros de

altura, com 7 a 22 folhas medindo de 4 a 8 metros de comprimento cada uma. Seus frutos (cocos) são muito apreciados, tanto pelo homem como pela fauna silvestre. Cada safra pode ter entre 3 e 5 cachos, e cada cacho pode produzir de 300 a 500 cocos. Quando o fruto do babaçu fica maduro apresenta coloração marrom, desprende-se da palmeira e cai no solo. A época de frutificação do babaçu ocorre durante o ano todo, sendo que o pico da produção ocorre nos meses de agosto a janeiro (Vivacqua Filho, 1968; Soler *et al.*, 2007; Da Silva, 2008). A Figura 3 apresenta a composição e tamanho médio de frutos do babaçu (% em peso).



Figura 3 - Composição e tamanho médio de frutos do babaçu (% em peso). Fonte: (Carrazza *et al.*, 2012).

Existem muitas espécies de babaçu, mas as mais conhecidas e que tem o uso mais difundido são *Attalea phalerata* e *Attalea speciosa*. Nessas regiões, o babaçu é encontrado principalmente em formações conhecidas como babaçuais que cobrem cerca de 196 mil km² no território brasileiro, com ocorrência concentrada nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí. Todas as variedades de babaçu são importantes, por seus aspectos ecológicos, sociais, econômicos, ambientais, etc. (Carrazza *et al.*, 2012).

A importância do babaçu está relacionada ao seu grande número de produtos e subprodutos. São pelo menos nove opções de uso: alimentação humana e animal, artesanato, cobertura de casas, cosméticos, combustível, entre outros.

Mais recentemente, o uso do mesocarpo tem tido grande importância devido a seu alto teor nutricional (Carrazza *et al.*, 2012; González-Pérez *et al.*, 2012).

A cadeia produtiva do babaçu é uma das mais representativas do extrativismo vegetal no Brasil, em razão da área de abrangência da palmeira babaçu (13 a 18 milhões de hectares em 279 municípios, situados em 11 Estados), bem como das inúmeras potencialidades e atividades econômicas que podem ser desenvolvidas a partir dela e de sua importância para famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência associada à sua exploração (Carrazza *et al.*, 2012).

2.3 Materiais Compósitos

Pode-se dizer que um compósito é um material heterogêneo (multifásico) que consiste de dois ou mais materiais, intrinsecamente insolúveis, com formas e constituições diferentes. Os constituintes (fases) têm que estar presentes em proporções consideráveis, sendo misturados proximamente e combinados de tal forma que o material produzido apresente propriedades diferentes as dos constituintes isolados ou um conjunto de propriedades mais indicadas a um determinado uso. As fases estão separadas, numa escala microscópica, por uma interface, responsável pela transferência de carga da matriz para as fibras (Mano e Mendes, 1999).

Em termos gerais, um material compósito, ou material conjugado, consiste de (Mano e Mendes, 1999):

- (a) Reforço ou constituinte estrutural: É a fase descontínua (fibrosa ou particulada), com pelo menos uma dimensão reduzida (1-500 μm). Pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não-tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com os fragmentos achatados (como flocos) ou com fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino.
- (b) Matriz: É a fase contínua, geralmente presente em maior quantidade, podendo ser polimérica, metálica ou cerâmica. Os materiais poliméricos em geral são os mais comumente utilizados, e em compósitos estruturais ou semi-estruturais, os termorrígidos dominam atualmente.

Os materiais compósitos podem ser classificados quanto a sua natureza química e física (cerâmicos, metálicos e poliméricos), como também em relação ao

tipo de reforço utilizado (particulados, fibrosos, laminados e híbridos) (Ferrante, 2002).

As características-chave para o sucesso dos compósitos referem-se à sua elevada resistência e módulo específicos (i.e. resistência/densidade e módulo/densidade, respectivamente), à anisotropia (reforço em direções preferenciais) e à heterogeneidade. Outras vantagens incluem a alta resistência à corrosão (particularmente com matrizes poliméricas), a grande flexibilidade na manufatura (para consolidação de estruturas em uma única peça), excelentes propriedades térmicas, tais como, baixo coeficiente de expansão térmica e resistência ao calor, e bons resultados em termos de acabamento. As propriedades dos compósitos dependem não somente das propriedades dos constituintes, mas também da geometria (forma e tamanho), orientação e distribuição das fases e da fração volumétrica (razão entre o volume ocupado por uma fase e volume total do compósito) (Abmaco, 2010).

2.3.1 Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais

O desenvolvimento na área de compósitos reforçados com fibras naturais teve um grande crescimento nos últimos anos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos” compósitos reforçados com fibras naturais têm-se mostrado uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, como de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (XU et al., 2008). A Tabela 1 mostra as principais vantagens das fibras vegetais quando comparadas às fibras de vidro.

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades das fibras vegetais e fibras de vidro.

Propriedades	Fibras Vegetais	Fibras de Vidro
Densidade	Baixa	Alta
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Consumo de energia para a produção	Baixo	Alto
Custo	Baixo	Alto
Abrasividade aos equipamentos	Não	Sim
Risco à saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável

Fonte: Adaptado de (Mulinari, 2009).

Além disso, compósitos de matriz biodegradável reforçados por fibras vegetais podem ser compostados ao final de sua utilização, representando uma nova fonte de renda para a população local (Marinelli *et al.*, 2008).

2.4 Processamento de Compósitos com Fibras Vegetais

O processamento de compostos termoplásticos modificados com fibras vegetais é bastante complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas. Estas fibras apresentam a tendência em absorver umidade que pode formar vapores durante o processamento, o que torna fundamental sua secagem adequada antes da moldagem e/ou a utilização de degasagem durante o processo de extrusão. A presença de água absorvida pode agravar a degradação térmica do material celulósico durante o processamento. A liberação de substâncias voláteis ocorre a partir 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 (Annunciado, 2005; Marinelli *et al.*, 2008).

2.5 Processamento de Polímeros

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. Conseqüentemente, rara vez 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; Rubinstein e Colby, 2003; Gedde, 2013).

Os polímeros, nas amostras de materiais sólidos na 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, 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 zonas de baixa intensidade (Han, 2007; Tadmor e Gogos, 2013; 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.

Por uma parte, os resultados destes testes não podem ser associados apenas à composição da amostra. Não representam características intrínsecas do material, mas do material processado de uma determinada forma. Muitas propriedades – nem todas – dependem criticamente da microestrutura. Propriedades

mecânicas e de barreira são particularmente sensíveis a detalhes da conformação das cadeias poliméricas (Progelhof e Throne, 1992; Elias, 2009; Ehrenstein, 2012). 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 em que sempre sejam acompanhados pelo detalhe das condições do teste e das manipulações do produto antes do teste: o teste é parte do processamento.

Por outra parte, a ocasional falta de uniformidade das amostras resulta em alguns casos na variabilidade dos resultados obtidos em testes de caracterização, além da incerteza atribuída 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 cargas vegetais, 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 nos experimentos 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.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Matriz Polimérica

A matriz polimérica utilizada foi a Policaprolactona (PCL) de nome comercial Capa™ 6500, fornecida pela Perstorp (Suécia), na forma de grânulos. Algumas das principais características desse material estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados fornecidos pelo fabricante para a PCL.

Pureza	>99,5%
Ponto de fusão	58-60°C
Cristalinidade	35-40%
Densidade	1,145 g/cm ³ (25°C)
Índice de Fluidez	1,9 ± 0,3 (ASTM D 1238,190°C/2,16 kg)

3.1.2 Cargas

As cargas utilizadas foram a farinha obtida do mesocarpo do coco do babaçu (codificação: meso) e fibra obtida do epicarpo do coco do babaçu (codificação: epi), ambas fornecidas pela empresa Florestas Brasileiras SA, de Itapecuru-Mirim, Maranhão. A Figura 4 mostra o aspecto das cargas utilizadas.

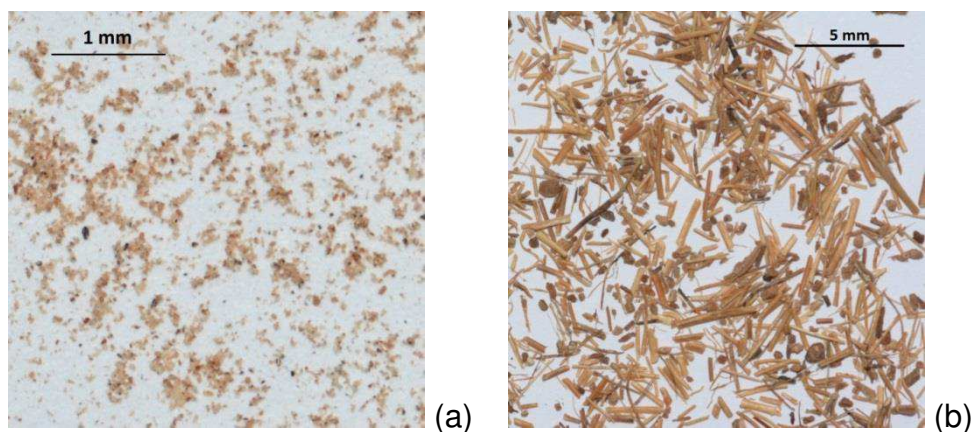


Figura 4 - Farinha de mesocarpo de babaçu micronizada (a) fibra de epicarpo de babaçu (b).
Fonte: (Almeida *et al.*, 2016).

As densidades das cargas foram medidas (em triplicata) em picnômetro de hexano, obtendo-se os valores de $1,11 \pm 0,06$ e $0,55 \pm 0,02$ g/cm³ para mesocarpo e epicarpo, respectivamente.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das Amostras

Além da PCL pura, foram preparados compósitos de PCL com 10, 20 e 30% de mesocarpo e 10, 20 e 30% de epicarpo, no misturador interno *Haake Rheomix* 3000 com rotores contrarrotacionais de alta intensidade do tipo *roller*, com a câmara de mistura apresentando volume livre de 310 cm³. A parede da câmara foi mantida a 150°C e a velocidade nominal dos rotores em 60 rpm. O tempo de processamento foi de 15 minutos e fator de preenchimento da câmara de mistura 70%, aproximadamente, estimado à temperatura ambiente. Nos compósitos, os insumos foram alimentados de uma única vez, como recebidos, no início do teste com polímero e carga pré-misturados. Após a preparação dos compósitos o material foi triturado em um moinho de facas. A massa das amostras processadas de PCL e dos compósitos PCL/carga vegetal estão na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa dos materiais processados no misturador interno.

Amostra	m (g)	$m_{\text{babaçu}}$ (g)	m_{PCL} (g)
PCL	225,0	0	225,0
PCL/10%Meso	225,0	22,5	202,5
PCL/20%Meso	225,0	45,0	180,0
PCL/30%Meso	225,0	67,5	157,5
PCL/10%Epi	225,0	22,5	202,5
PCL/20%Epi	225,0	45,0	180,0
PCL/30%Epi	225,0	67,5	157,5

O processo de mistura foi realizado no Laboratório de Processamento de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG/PB.

3.2.2 Preparação dos Corpos de Prova

Corpos de prova de impacto dos compósitos foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica da marca Marconi MA 098 aquecida a uma temperatura de 100°C. O molde consiste de uma placa de aço de 200×200×3 mm, contendo 6 cavidades vazadas na forma de corpos de prova de tração do tipo IV e 4 cavidades na forma de corpos de prova de impacto, segundo as normas ASTM D 638 e D 256. A operação de moldagem contempla uma etapa de pré-prensagem com aproximação das placas aquecidas da prensa por 1,5 minutos para aquecimento do material, seguida de aplicação e alívio de pressão rápidos para melhor compactação dos grânulos, seguida da aplicação de uma pressão de 750 kPa por 3 minutos antes do molde ser retirado da prensa. O sistema foi deixado resfriar em temperatura ambiente.

3.2.3 Preparação dos Filmes

Filmes dos compósitos, de 0,1 mm de espessura aproximadamente, foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica Marconi MA 098 aquecida a uma temperatura de 100°C e com os mesmos procedimentos descritos na seção 3.2.2. O sistema foi deixado resfriar em temperatura ambiente.

3.2.4 Caracterização

3.2.4.1 Reometria de Torque

A metodologia utilizada na caracterização por reometria de torque descrita nesta seção está baseada nos modelos desenvolvidos por Canedo e Alves (2015) Alves *et al.* (2016) e aplicados para o estudo de polímeros aditivados, blendas e compósitos de matriz polimérica (Costa *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2016; Duarte *et*

al., 2016; Tavares *et al.*, 2016; Falcão *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2017; Marinho *et al.*, 2017).

Os parâmetros reológicos dos compósitos nas condições de processamento (índice de pseudoplasticidade, coeficiente de temperatura da viscosidade) foram determinados no misturador interno de laboratório utilizado para a preparação das amostras (seção 3.2.1).

Para um polímero fundido, termicamente estável nas condições do estágio final de processamento no misturador interno, em que a relação entre tensão e taxa de cisalhamento pode ser expressa pela lei da potência com consistência m_0 (medida à temperatura de referência T^*) e índice de pseudoplasticidade n , a relação entre o torque Z , a temperatura T e a velocidade de rotação dos rotores N (todos, em princípio, funções do tempo) é (Alves *et al.*, 2016):

$$Z = B_n(\kappa) f V_F N^n m_0 \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (1)$$

onde $B_n(\kappa)$ é um coeficiente numérico, f é o fator de preenchimento, V_F é o volume livre da câmara de processamento e β é o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade.

Durante o último estágio de processamento do material no misturador interno de laboratório, quando o polímero pode ser considerado substancialmente fundido, o torque Z registrado no equipamento está relacionado com a temperatura T no interior da câmara de processamento, ambas variáveis em função do tempo, e a velocidade de rotação dos rotores N através da expressão:

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

onde A é uma constante de proporcionalidade. Para minimizar as flutuações do torque e da temperatura no estágio terminal de processamento é conveniente utilizar valores médios num pequeno intervalo de tempo, resultando:

$$\bar{Z} = A_1 \exp\{-\beta(\bar{T} - T^*)\} \quad (3a)$$

ou

$$\ln \bar{Z} = \ln A_1 - \beta(\bar{T} - T^*) \quad (3b)$$

onde $A_1 = A N^n$, constante para testes conduzidos à mesma velocidade de rotação dos rotores. É possível eliminar a dependência do torque com a temperatura evidenciada na Eq.(3), definindo o torque ajustado Z^* à temperatura de referência T^* :

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

O misturador interno de laboratório não é um instrumento de alta precisão e não permite estimar o valor absoluto da viscosidade de um polímero fundido, blenda ou compósito com precisão suficiente. Porém, é adequado para estudos comparativos, onde é necessário estimar a viscosidade de um sistema ou conjunto de condições de processamento em relação à de outro sistema ou conjunto de condições. A análise dos resultados de torque-temperatura-tempo fornecido pelo misturador nestes tipos de aplicações é conhecida como “reometria de torque” e o misturador interno de laboratório é chamado de “reômetro de torque”. Cabe assinalar que as taxas de cisalhamento médias na câmara de processamento do misturador se limitam ao intervalo 10-100 s⁻¹.

A expressão (2) permite avaliar os coeficientes β e n a partir de valores de temperatura e torque ao final do processamento em duas séries de experimentos: (a) testes a velocidade de rotação dos rotores N constante e diferentes temperaturas da parede da câmara de processamento T_0 , e (b) testes a temperatura da parede da câmara de processamento T_0 constante e diferentes velocidades de rotação dos rotores N . A configuração do equipamento (modelo, tipo de rotores, volume livre) e o fator de preenchimento se mantêm constantes em todos os casos.

Cinco testes foram realizados em diferentes temperaturas da parede da câmara de processamento (100, 125, 150, 175 e 200°C) para obtenção do coeficiente de temperatura da viscosidade β da PCL e outros três testes foram realizados em diferentes velocidades de rotação dos rotores (30, 60 e 120 rpm) mantendo a parede da câmara a 150°C para obtenção do índice de pseudoplasticidade n da PCL.

Para testes realizados em diferentes velocidades de rotação dos rotores e temperatura da parede da câmara de processamento T_0 constante, o índice de pseudoplasticidade n é estimado pela regressão linear de $\ln \overline{Z^*}$ versus $\ln N$. A

configuração do equipamento (modelo, tipo de rotores, volume livre) e o fator de preenchimento se mantêm constante em todos os casos. Para testes realizados à mesma velocidade de rotação dos rotores, com diferentes temperaturas da parede da câmara, observa-se que a temperatura de processamento varia significativamente com a velocidade dos rotores. A situação é diferente do caso anterior: a temperatura $T = T(t)$ é uma *variável de processo*, mas a velocidade dos rotores N é uma *condição operacional* que pode ser mantida constante em valor escolhido. Por esse motivo, a Eq.(2) foi reordenada em termos do torque ajustado Z^* , definido na Eq.(4), à temperatura de referência $T^* = T_0$:

$$Z^* = AN^n \quad (5)$$

Para minimizar as flutuações do torque e da temperatura no estágio final de processamento é conveniente utilizar valores médios num pequeno intervalo de tempo, resultando:

$$\overline{Z^*} = \overline{Z \exp\{\beta(T - T_0)\}} = AN^n \quad (6a)$$

ou

$$\ln \overline{Z^*} = \ln A + n \ln N \quad (6b)$$

Uma regressão linear de $\ln \overline{Z^*}$ versus $\ln N$ permite determinar o coeficiente n . Observe que o coeficiente de temperatura β é utilizado na avaliação do torque ajustado. Portanto, a determinação de β e n precisam ser conduzidas nessa ordem.

3.2.4.2 Degradação Durante o Processamento

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

$$Z \propto \eta \quad (7)$$

A viscosidade do fundido é uma propriedade muito 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 quase todos os termoplásticos conhecidos 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 :

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (8)$$

(Alves *et al.*, 2016; Canedo, 2017). 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 a variação da massa molar da matriz. O efeito da temperatura na viscosidade e no torque pode ser eliminado utilizando a Eq.(4).

A taxa de degradação durante o processamento foi estimada analisando os resultados obtidos durante a última etapa de processamento do fundido, em função da composição. O torque ajustado é – em princípio - independente da temperatura; em testes realizados à velocidade de rotação dos rotores constante, sua variação no tempo pode ser atribuída à variação da massa molar da matriz polimérica. Uma queda do torque, portanto, é associada à degradação incipiente do polímero durante o processamento, característica que tem sido explorada em pesquisas recentes (Almeida *et al.*, 2016; Falcão *et al.*, 2017; Marinho *et al.*, 2017).

Seguindo a metodologia discutida em Canedo (2017), a taxa de variação do torque ajustado no intervalo de tempo final de processamento, 10 a 15 min de processamento no caso presente, foi estimada pela regressão linear de Z^* versus t , e a taxa de diminuição do torque ajustado avaliada como:

$$R_z = \frac{1}{\bar{Z}^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (9)$$

onde \bar{Z}^* é o torque ajustado médio no intervalo Δt . Se o tempo é expresso em minutos, $100R_z$ é a “percentagem (%) de variação do torque ajustado por minuto de processamento”.

A queda da massa molar média ponderal M_w pode então ser estimada como (Canedo, 2017):

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} \approx \frac{1}{2,5 + n} R_Z \quad (10)$$

Se o tempo é expresso em minutos, $100R_M$ é a “percentagem (%) de variação da massa molar média ponderal por minuto de processamento”. Tanto R_M quanto R_Z são medidas da taxa de degradação durante o processamento do fundido, que serão analisadas em termos do tipo e teor de carga dos compósitos.

3.2.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Testes por DSC foram realizados no TA Instruments DSC Q20, em cadinho de alumínio fechado, com massa da amostra em torno de 5 mg, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Um programa de temperatura em três estágios foi utilizado: aquecimento de 25°C até 100°C; resfriamento até 0°C; reaquecimento até 100°C. A taxa padrão de 10°C/min foi aplicada na maioria dos casos, porém, testes com taxas entre 2,5 e 30°C/min foram utilizadas para avaliar seu efeito na fusão e, especialmente, na cristalização da PCL. Os ensaios por DSC foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG/PB.

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

A metodologia de análise dos dados empregada é discutida detalhadamente em Canedo *et al.* (2016), e foi amplamente testada (Wellen e Canedo, 2014; Wellen e Canedo, 2015; Wellen *et al.*, 2015; Ries *et al.*, 2016; Souza, 2016; Vitorino *et al.*, 2016; Wellen e Canedo, 2016; Jaques, Dos Santos Silva, *et al.*, 2017; Jaques, Silva, *et al.*, 2017).

A partir do gráfico de J versus t é determinado 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 (fração mássica cristalizada ou fundida) $x = x(t)$ é avaliada como:

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (11)$$

onde J é o fluxo de calor durante o evento, J_0 uma linha de base virtual, e

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (12)$$

é o calor latente total trocado entre a amostra e a vizinhança durante o evento de mudança de fase. A taxa de cristalização ou fusão $c = c(t)$ é:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (13)$$

Parâmetros característicos de cada evento foram estimados. O calor latente de cristalização por unidade de massa ou entalpia específica de cristalização:

$$\Delta H = \frac{E_0}{(1 - w_{\text{babaçu}}) m_S} \quad (14)$$

onde m_S é a massa da amostra e $w_{\text{babaçu}}$ a fração mássica de carga no compósito; a cristalinidade do material exibida durante o evento é:

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (15)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão da matriz 100% cristalina. Para a PCL o valor $\Delta H_m^0 = 145$ J/g foi utilizado (Mandelkern e Alamo, 2007; Van Krevelen e Te Nijenhuis, 2009).

3.2.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas da PCL e dos compósitos foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 100 mL/min) com massa aproximada das amostras de 12 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min de 25 a 700°C. A estabilidade

térmica dos sistemas (estágios de perda de massa em função da temperatura) foi estudada em função da composição e das condições de processamento.

O instrumento fornece a massa m (mg) em função da temperatura T (°C) à uma taxa de aquecimento constante ϕ . Os resultados experimentais foram analisados manualmente no 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 são 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:

$$\Delta m = m_1^* - m_2^* \quad (16)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (17)$$

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

$$R = \frac{\phi \Delta m}{T_2 - T_1} \quad (18)$$

parâmetro rara vez 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.

3.2.4.5 Microscopia Óptica (MO)

As micrografias de filmes prensados dos compósitos foram obtidas em um microscópio Leica Microsystems 750, em modo de transmissão, com magnificações de 4× e 10× e foram usadas para caracterizar quantitativamente o grau de dispersão (tamanho de partícula e distribuição) com a ajuda do software comercial Pixcavator 5.1, da Intelligent Perception, em função do tipo e teor de carga.

O diâmetro de partícula equivalente D foi definido como o diâmetro de uma esfera cuja projeção no plano da imagem tem a mesma área que a partícula. Então,

os diâmetros médios em volume \bar{D}_v e os diâmetros médios em área superficial \bar{D}_a foram calculados como:

$$\bar{D}_v = \frac{\sum D \cdot \frac{1}{6} \pi D^3}{\sum \frac{1}{6} \pi D^3} = \frac{\sum D^4}{\sum D^3} \quad (19)$$

$$\bar{D}_a = \frac{\sum D \cdot \pi D^2}{\sum \pi D^2} = \frac{\sum D^3}{\sum D^2} \quad (20)$$

com o somatório estendido sobre todas as partículas capturadas pelo software em um conjunto de imagens.

3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A distribuição de partículas e a adesão carga/matriz da superfície de fratura dos compósitos foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550. Corpos de prova para impacto foram fraturados em nitrogênio líquido, fixados no porta amostra com fita de carbono e metalizados com uma fina camada de ouro em um tempo de aproximadamente 3 minutos e corrente de 10mA. Foram obtidas micrografias na região de fratura com diferentes magnificações. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação dos Compósitos

Foram preparadas amostras no misturador interno de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.2.1. As amostras obtidas foram codificadas como: PCL, PCL/10%Meso, PCL/20%Meso, PCL/30%Meso, PCL/10%Epi, PCL/20%Epi e PCL/30%Epi. PCL corresponde a policaprolactona pura processada nas mesmas condições dos compósitos, “meso” ao mesocarpo de babaçu (pó) e “epi” ao epicarpo de babaçu (fibra).

O software do misturador forneceu os dados de temperatura e torque versus tempo, a intervalos de 1 segundo. Na Figura 5 são apresentadas as curvas de temperatura e torque versus tempo para a PCL e os compósitos.

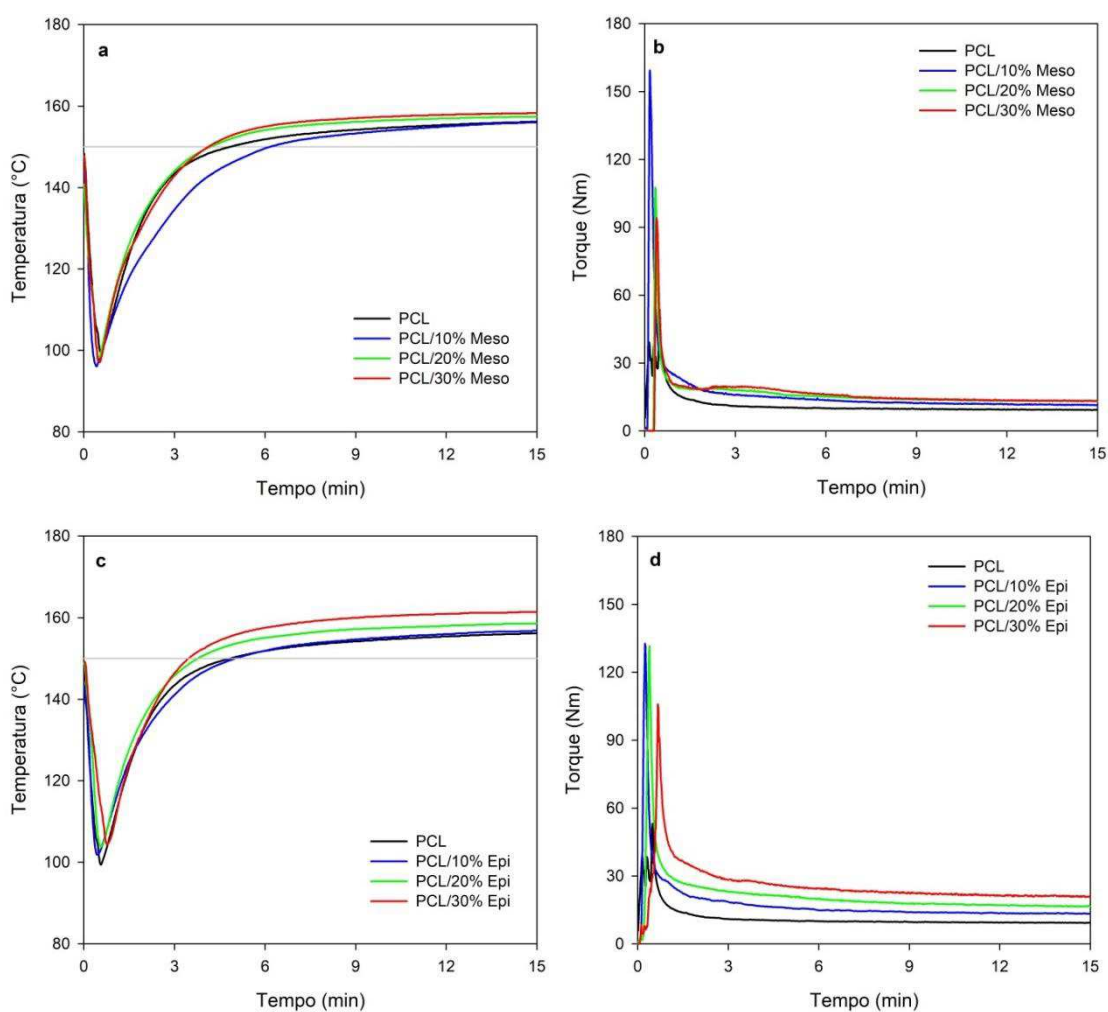


Figura 5 – Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.

A temperatura em função do tempo sofre uma queda, associada à introdução dos insumos à temperatura ambiente, e atinge uma considerável estabilidade após 8 minutos de processamento até o tempo de final de processamento adotado (15 minutos). O torque aumenta no início do processamento devido à dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, atinge um pico e decresce quando o polímero funde (ou amolece) e o mecanismo de dissipação de energia mecânica é dominado pelo atrito viscoso na matriz fundida. O torque decresce com o tempo atingindo um platô aproximadamente estável a partir de 8 minutos de processamento. A partir de 5 minutos de processamento pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido.

A Figura 6 (uma ampliação da Figura 5) mostra a evolução da temperatura e do torque no intervalo 10-15 minutos de processamento para todas as amostras testadas.

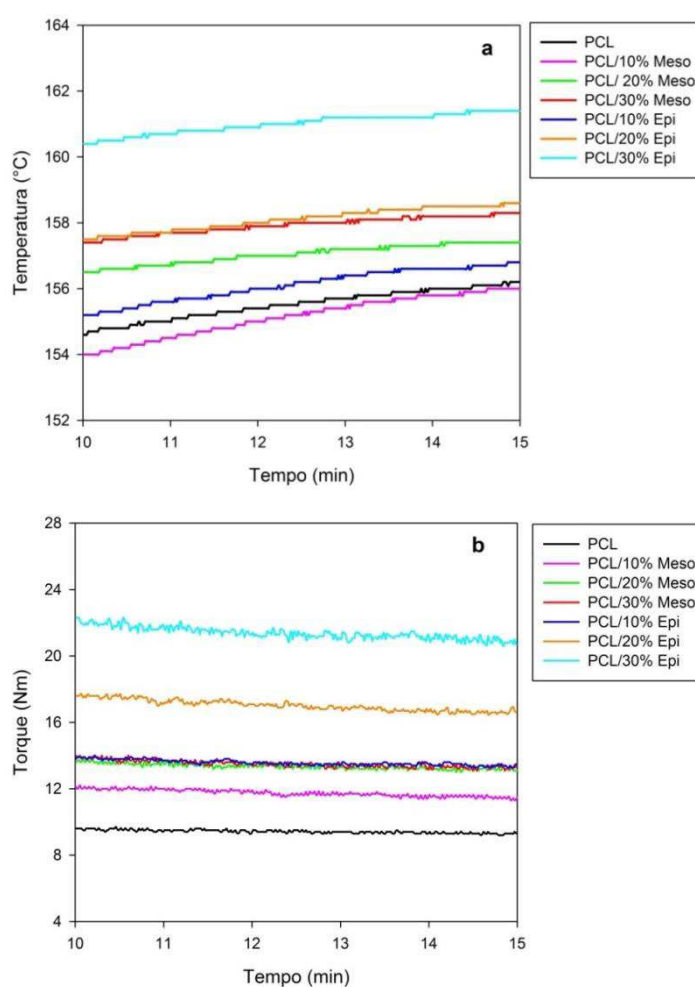


Figura 6 - Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu no intervalo de 10-15 min.

Nos últimos 5 minutos de processamento observa-se um pequeno aumento da temperatura, especialmente nos compósitos (1,0 a 4,0°C). Pode-se notar que a temperatura é maior para os compósitos com epicarpo do que os compósitos com mesocarpo. Verifica-se também que a temperatura aumenta à medida que a quantidade de carga aumenta. Com relação ao torque observa-se um pequeno aumento (14 a 20%) com o teor de carga, mas ocorre uma pequena queda do torque em função do tempo (esse efeito é mais bem percebido no compósito PCL/30%Epi). Pode-se afirmar também que o torque é maior para as composições com epicarpo do que as composições com mesocarpo, e que o torque aumenta com o aumento da quantidade de carga. Resultando que o efeito do teor de carga com epicarpo é bem maior do que o efeito do teor de carga com mesocarpo, nos dois gráficos.

4.2 Caracterização Reológica da Matriz

Os parâmetros reológicos (coeficiente de temperatura da viscosidade β , índice de pseudoplasticidade n) da PCL foram avaliados de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.4.1.

4.2.1. Determinação do coeficiente de temperatura da viscosidade β

Foram processadas bateladas com PCL pura no Haake Rheomix 3000 com rotores tipo roller, operado a 60 rpm e diferentes valores de temperatura da parede da câmara, durante 15 minutos; em bateladas de 225 g (fator de preenchimento \approx 0,65 à temperatura ambiente). A Figura 7 apresenta os gráficos de temperatura (T) e torque (Z) em função do tempo obtidos para temperaturas entre 100°C e 200°C. A temperatura de referência escolhida foi $T_0=150^\circ\text{C}$.

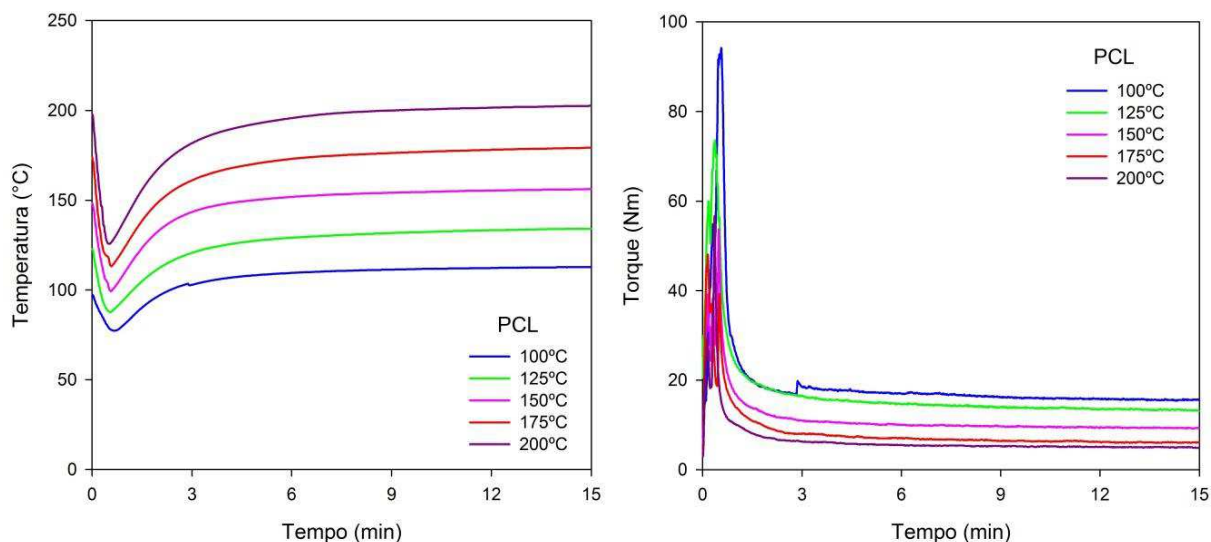


Figura 7 - Temperatura e torque em função do tempo para a PCL para temperaturas T entre 100°C e 200°C .

A Figura 8 apresenta o gráfico de $\ln Z$ em função de $T-T_0$ para temperaturas T entre 100 e 200°C e $T_0=150^{\circ}\text{C}$.

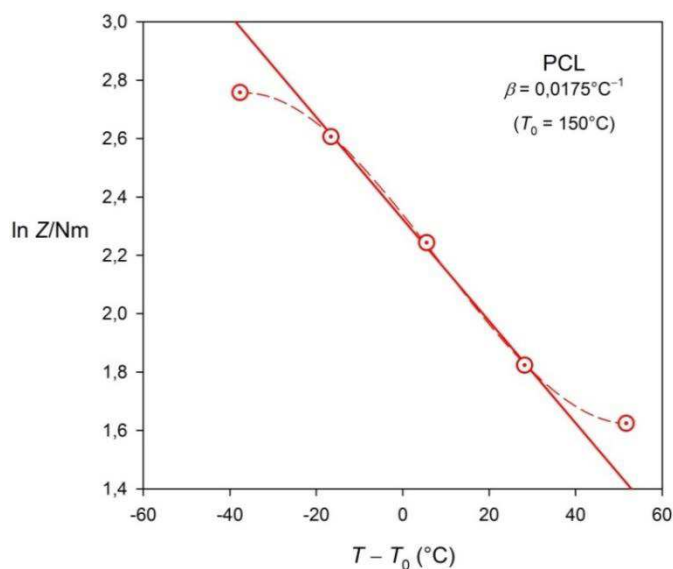


Figura 8 – Gráfico de $\ln Z$ em função de $T-T_0$ para temperaturas T entre 100 e 200°C e $T_0=150^{\circ}\text{C}$.

Os gráficos de temperatura e torque em função do tempo comprovam que ambos são virtualmente constantes no intervalo de tempo 10-15 minutos, independentes do tempo. A temperatura varia entre $0,03$ a $0,07^{\circ}\text{C}$ e o torque entre $0,001$ e $0,003$ Nm ($0,04$ a $0,14\%$) nesse intervalo de tempo, e as incertezas correspondem a um nível de confiança de 95%.

O gráfico de $\ln Z$ versus $T-T_0$ é aproximadamente linear no intervalo de temperaturas de processamento 130 a 180°C (temperaturas da parede entre 125°C e 175°C). Fora desse intervalo ($T < 130^\circ\text{C}$ ou $T > 180^\circ\text{C}$) o gráfico não é linear e o modelo da exponencial simples não é aplicável. A regressão linear com os três pontos centrais resulta no valor $\beta = 0,0175^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor pode ser utilizado no intervalo citado (130-180°C).

4.2.2. Determinação do índice de pseudoplasticidade n

Foram realizados testes com a PCL pura no misturador interno Haake Rheomix 3000 com rotores tipo roller, à temperatura da parede constante $T_0 = 150^\circ\text{C}$ e 3 velocidades diferentes de rotação dos rotores (30, 60 e 120 rpm), durante 15 minutos; em bateladas de 225 g (fator de preenchimento $\approx 0,65$ à temperatura ambiente). A Figura 9 apresenta os gráficos de temperatura (T) e torque (Z) obtidos para as velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm.

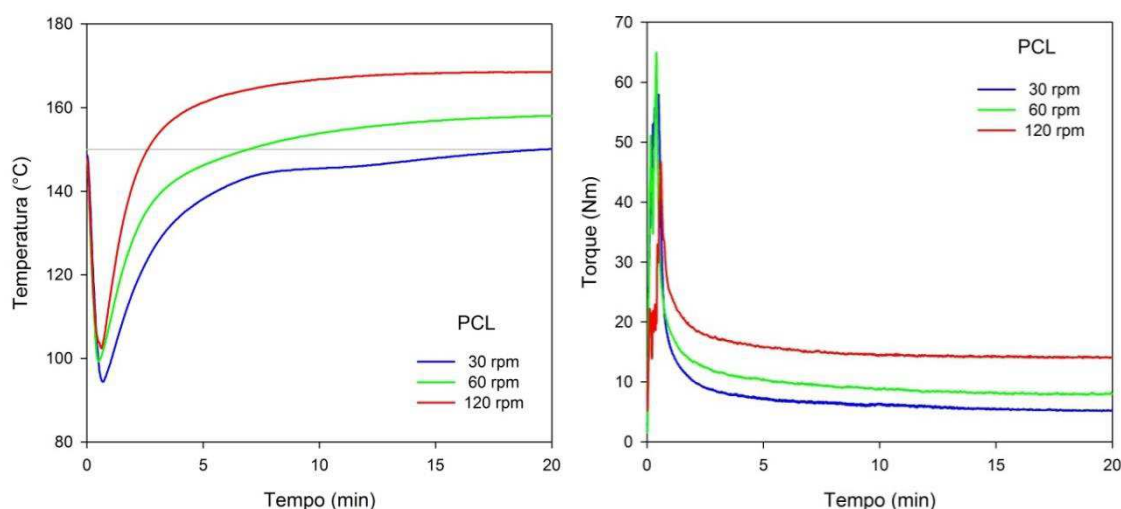


Figura 9 - Temperatura (T) e torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C.

A Figura 10 mostra o gráfico da Eq.(6b), com a linha correspondente à regressão linear. Vale ressaltar que o índice de pseudoplasticidade obtido é um valor local, válido apenas no intervalo de taxas de cisalhamento médias predominantes na câmara de processamento do misturador ($10-100 \text{ s}^{-1}$).

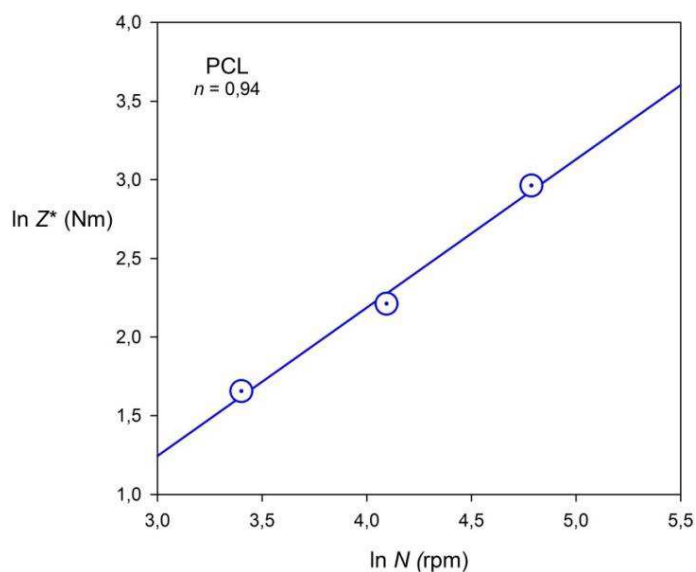


Figura 10 – Gráfico de $\ln Z^*$ em função de $\ln N$ para as velocidades de rotações dos rotores a 30, 60 e 120 rpm.

Primeiramente foi avaliado o torque ajustado de acordo com a Eq. (4) para uma temperatura de referência $T^*=150^\circ\text{C}$ no intervalo de tempo de 15-20 minutos, utilizando o coeficiente β determinado na primeira etapa. A partir do torque ajustado médio foi avaliado o índice de pseudoplasticidade pela regressão linear de $\ln Z^*$ versus $\ln N$. Obtendo-se assim o valor $n = 0,94$ e podendo-se dizer que a PCL se comporta praticamente como um fluido Newtoniano.

4.3 Degradação Durante o Processamento

A degradação durante o processamento (taxa de variação relativa do torque ajustado R_Z , taxa de variação relativa da massa molar média ponderada R_M) da PCL foi avaliada de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.4.2. Um procedimento semelhante tem sido utilizado para o estudo da degradação e recuperação durante o processamento de termoplásticos aditivados, blendas e compósitos (Costa *et al.*, 2015; Almeida *et al.*, 2016; Marinho *et al.*, 2017).

A Figura 11 apresenta o torque ajustado a 150°C – avaliado de acordo com a Eq.(5) – em função do tempo nos últimos 5 minutos de processamento.

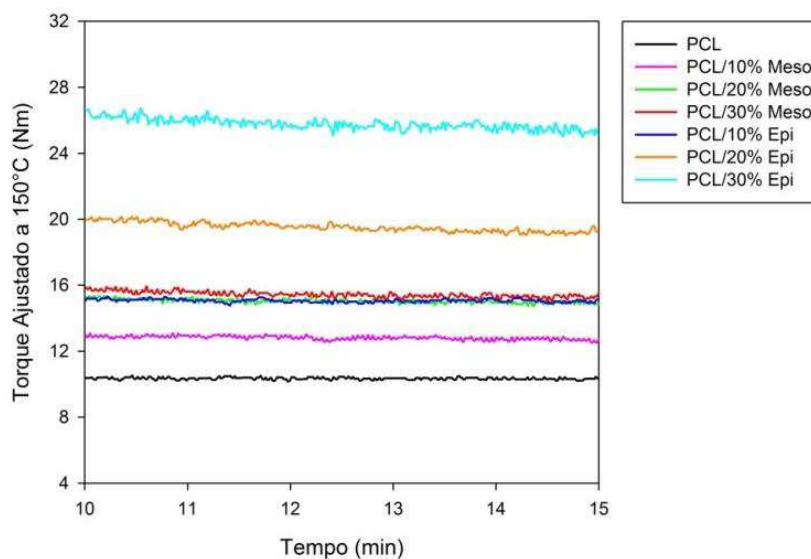


Figura 11 - Torque ajustado a 150°C em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu no intervalo de 10-15 min.

Observa-se que o torque ajustado – função da massa molar – é virtualmente constante, independente do tempo, em quase todos os casos. Em especial, nos compósitos PCL/20% Epi e PCL/30% Epi o torque ajustado diminui, mas muito discretamente nesse intervalo de tempo (10-15 minutos). Para quantificar os fenômenos observados foram avaliados vários parâmetros (Tabela 4) correspondentes ao estágio final de processamento, incluindo a temperatura e o torque ajustado médios no intervalo, \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. (9) e (10), respectivamente.

Tabela 4 - Parâmetros de processamento terminais (10-15 min).

Amostra	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)	$-R_Z$ (min ⁻¹)	$-R_M$ (min ⁻¹)
PCL	155,5 ± 0,4	10,35 ± 0,06	0,010 ± 0,003	0,0010	0,0003
PCL/10%Meso	155,2 ± 0,6	12,83 ± 0,11	0,050 ± 0,003	0,0037	0,0011
PCL/20%Meso	157,0 ± 0,3	15,04 ± 0,12	0,050 ± 0,004	0,0036	0,0010
PCL/30%Meso	157,9 ± 0,2	15,48 ± 0,17	0,090 ± 0,004	0,0059	0,0017
PCL/10%Epi	156,1 ± 0,5	15,06 ± 0,09	0,020 ± 0,004	0,0012	0,0003
PCL/20%Epi	158,1 ± 0,3	19,54 ± 0,28	0,170 ± 0,005	0,0088	0,0026
PCL/30%Epi	161,0 ± 0,3	25,76 ± 0,33	0,170 ± 0,008	0,0067	0,0019

Os resultados da Tabela 4 mostram que a PCL e os compósitos são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento. O torque ajustado no polímero puro diminui 0,1% por minuto de processamento (no intervalo de 10 a 15 minutos). A incorporação de babaçu aumenta discretamente a taxa de degradação, que depende do tipo e teor de carga, atingindo valores de 0,6 a 0,7% na queda do torque ajustado por minuto de processamento.

A Figura 12 apresenta o torque ajustado médio no estágio final de processamento. Nas condições de processamento, o torque é diretamente proporcional à viscosidade, portanto a figura pode ser analisada em termos da viscosidade da suspensão da carga sólida (babaçu) na matriz fundida.

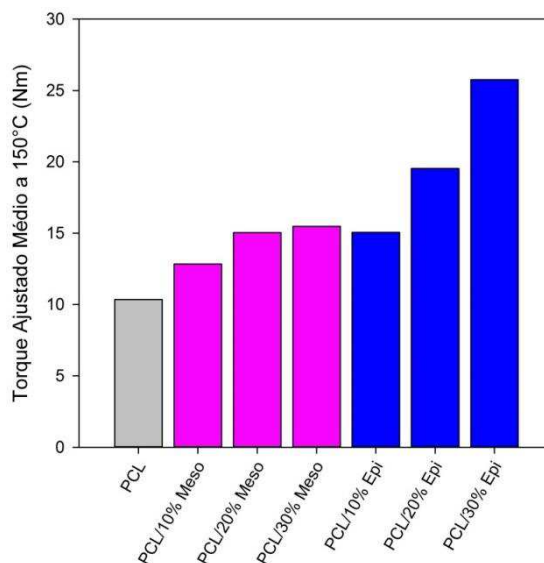


Figura 12 - Torque ajustado médio a 150°C no intervalo 10-15 minutos para a PCL pura e compósitos PCL/babaçu.

Em geral, a viscosidade das dispersões de partículas sólidas em matrizes fundidas estáveis é maior que a viscosidade da matriz pura e aumenta com o teor de carga. Observa-se na figura que:

- (a) A viscosidade da PCL pura é menor que a viscosidade dos compósitos;
- (b) A viscosidade dos compósitos de mesocarpo e epicarpo de babaçu aumenta com o teor de carga;
- (c) A viscosidade dos compósitos com a mesma quantidade de carga é maior para os compósitos de epicarpo do que os compósitos com mesocarpo.

4.4 Reprodutibilidade

Foram feitas triplicatas do compósito PCL/10%Meso e duplicatas dos compósitos PCL/20%Meso e PCL/30%Meso. Os resultados encontram-se na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Reprodutibilidade dos parâmetros de processamento terminais para os compósitos PCL/mesocarpo de babaçu.

Amostra	\bar{Z}^* (Nm)	$-R_z$ (min ⁻¹)
PCL/10% Meso (1)	13,60	0,0088
PCL/10% Meso (2)	12,83	13,08 ± 0,44
PCL/10% Meso (3)	12,82	0,0016
PCL/20% Meso (1)	15,04	0,0036
PCL/20% Meso (2)	15,01	15,03 ± 0,02
PCL/30% Meso (1)	15,48	0,0059
PCL/30% Meso (2)	16,81	16,45 ± 0,84
		0,0077

A Figura 13 apresenta o gráfico do torque ajustado médio a 150°C no intervalo de 10-15 minutos de processamento para os compósitos PCL/mesocarpo de babaçu.

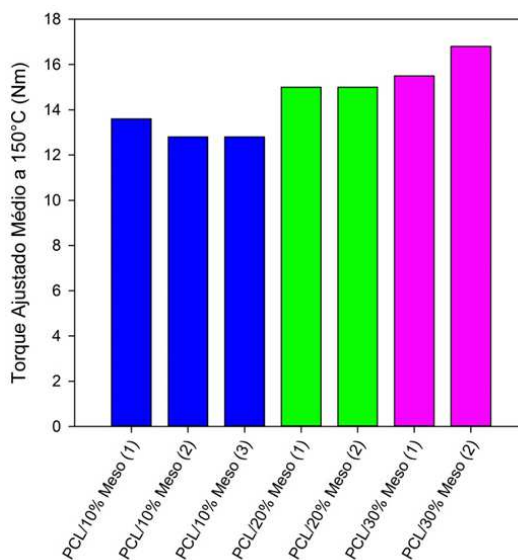


Figura 13 - Torque ajustado médio no intervalo 10-15 minutos para os compósitos PCL/mesocarpo.

A discrepância do torque é menor do que 5%, já a discrepância relativa da taxa de degradação é elevada, mas em termos absolutos é muito pequena. Portanto, a reprodutibilidade é aceitável.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 14 mostra a curva DSC (potência específica versus tempo) da amostra de PCL, processada no misturador durante 15 minutos, com aquecimento até 100°C.

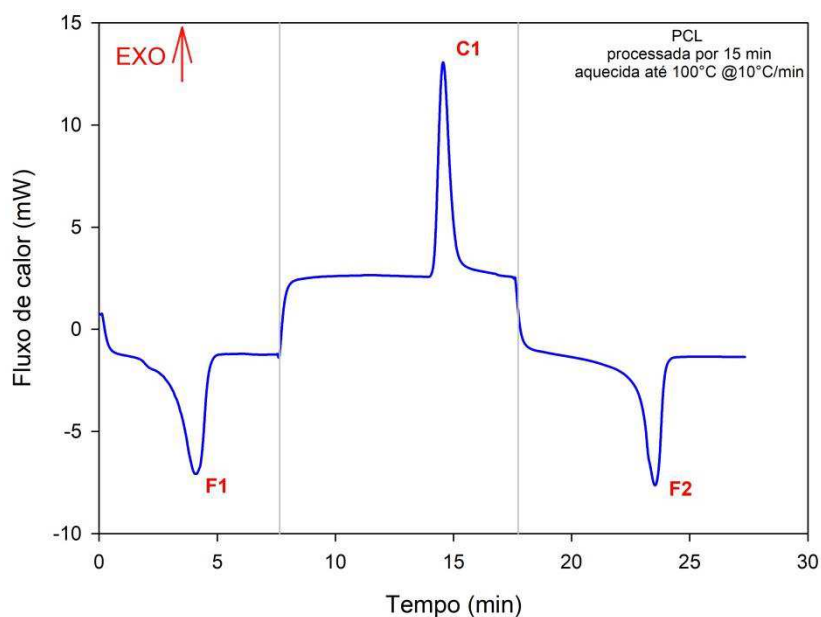


Figura 14 - Fluxo de calor versus tempo para a PCL pura processada por 15 minutos. Curva (“exo up”) obtida aquecendo até 100°C, com taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min.

Os três estágios térmicos são claramente identificáveis: primeiro aquecimento até 8 minutos, segundo aquecimento a partir de 18 minutos, e resfriamento entre os dois aquecimentos (8 a 18 min). Observam-se três eventos de mudança de fase: fusão (pico endotérmico durante o primeiro aquecimento, codificado como F1), cristalização a partir do fundido (pico exotérmico no resfriamento, codificado como C1) e fusão (pico endotérmico durante o reaquecimento, codificado como F2).

As Figuras 15 e 16 mostram os gráficos da fração cristalizada e da taxa de cristalização versus temperatura para a PCL pura e para os compósitos PCL/babaçu, respectivamente. O procedimento de cálculo gráfico, de acordo com o descrito na seção 3.2.4.3, se encontra no Apêndice.

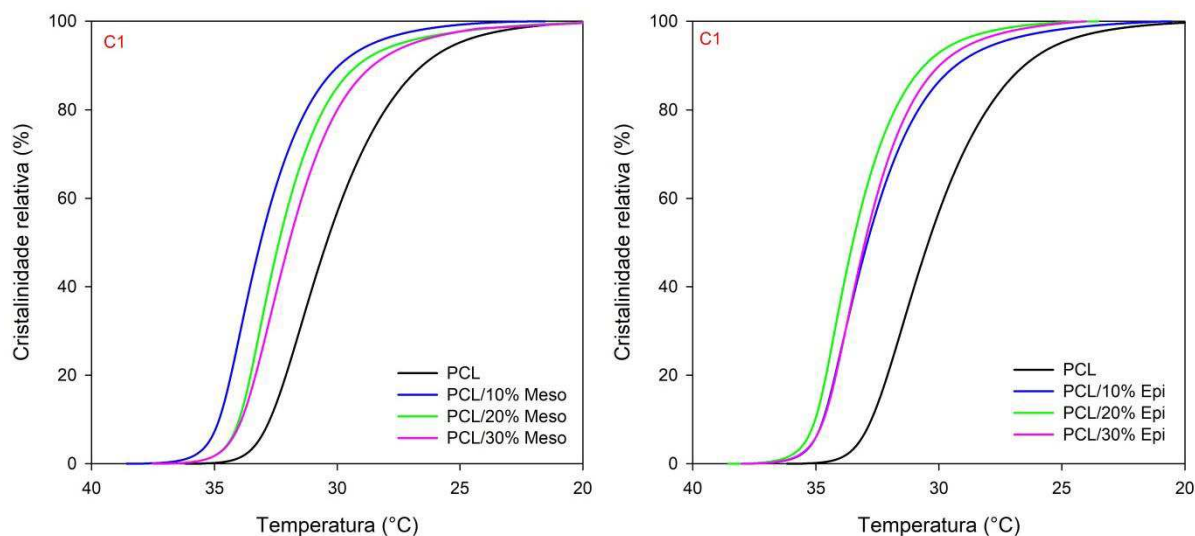


Figura 15 - Gráficos da fração cristalizada (cristalinidade relativa) versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.

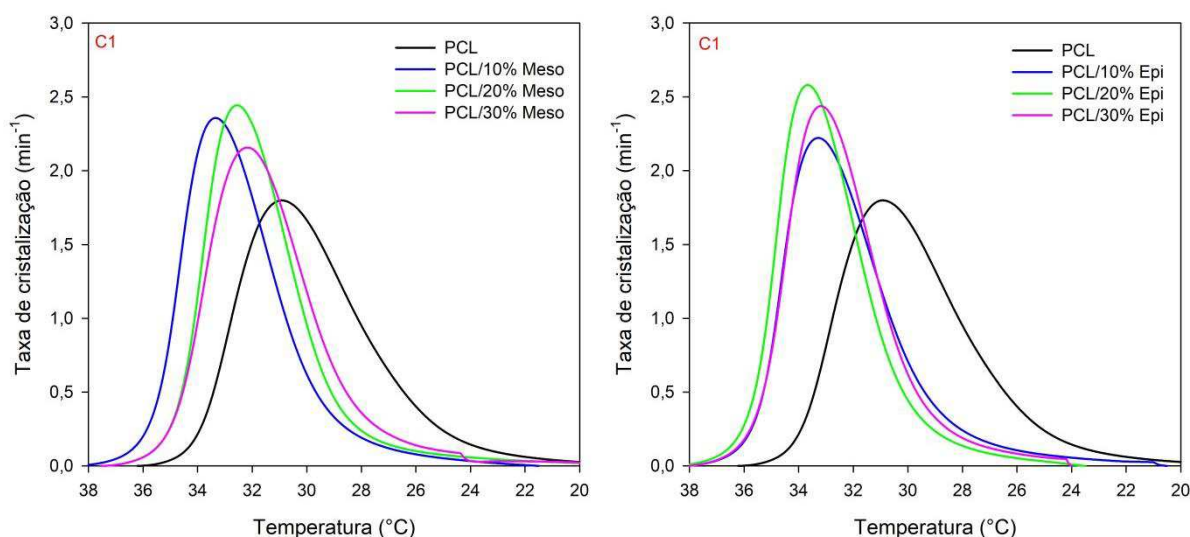


Figura 16 - Gráficos da taxa de cristalização versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.

Observa-se um deslocamento do pico de cristalização para maiores temperaturas (menores super-resfriamentos), assim como um moderado aumento da taxa de cristalização, para os compósitos comparando com a matriz pura. Porém o deslocamento não está relacionado diretamente com o teor de carga, especialmente no caso do compósito com epicarpo de babaçu. Este comportamento é esperado no caso de compósitos com cargas particuladas, e é tradicionalmente atribuído ao efeito nucleante das mesmas. Os resultados numéricos estão apresentados na Tabela 6 e graficamente na Figura 17.

Tabela 6 - Parâmetros de cristalização (C1) da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_c	C_{max}	$\tau_{1/2}$	ΔX_c
			(°C)		(min^{-1})	(min)	(%)
PCL	35,2	30,4	19,0	30,9	1,800	0,53	34,5
PCL/10% Meso	37,4	33,1	22,9	33,3	2,358	0,50	38,2
PCL/20% Meso	36,5	32,4	18,8	32,6	2,444	0,48	41,0
PCL/30% Meso	36,7	32,0	18,2	32,2	2,157	0,50	43,8
PCL/10% Epi	37,2	32,9	21,3	33,3	2,222	0,49	37,0
PCL/20% Epi	37,6	33,5	24,5	33,7	2,581	0,47	39,3
PCL/30% Epi	37,2	33,0	24,4	33,2	2,438	0,48	42,8

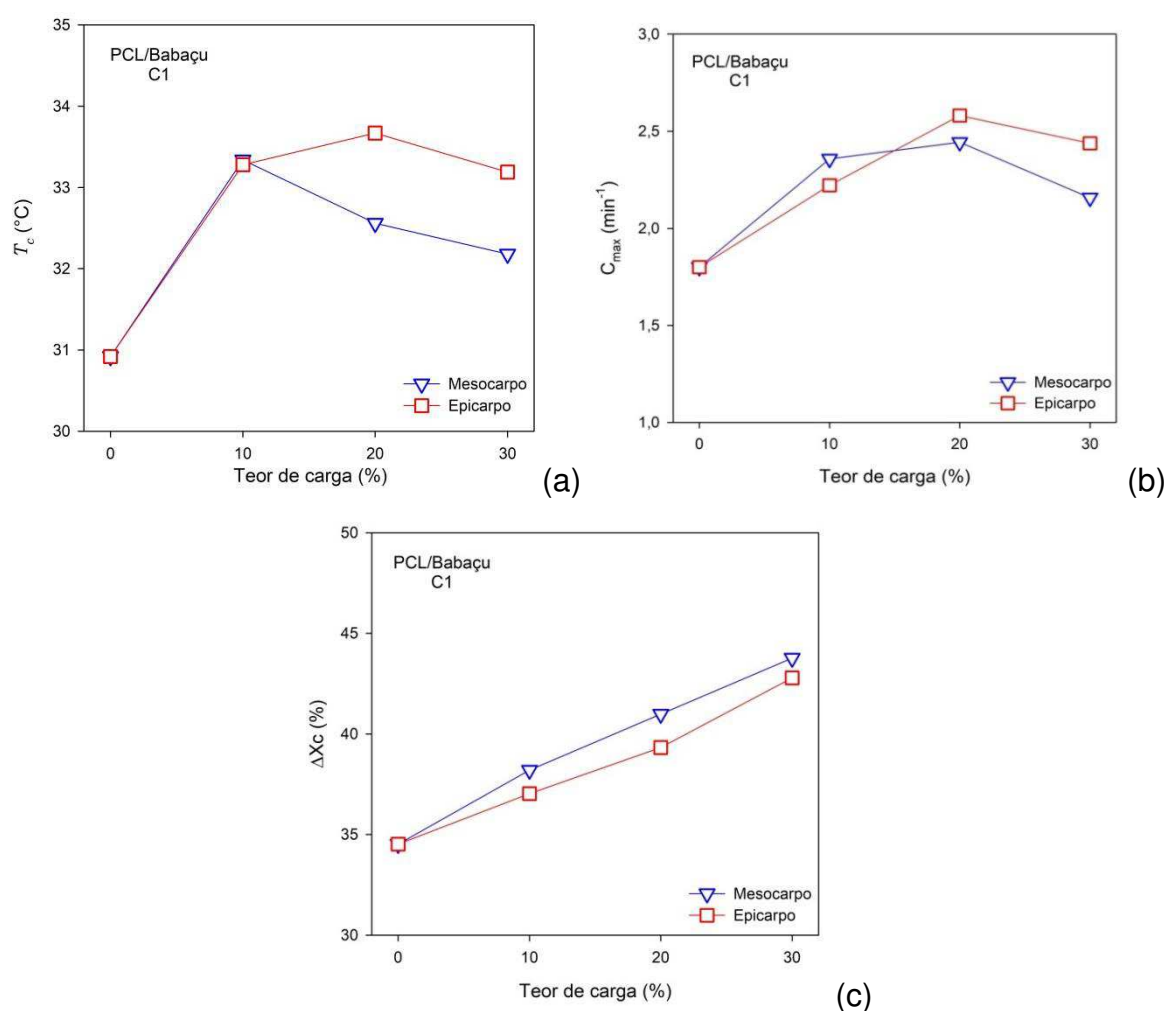


Figura 17 - Temperatura pico de cristalização (a), taxa máxima (b) e cristalinidade (c) para a matriz pura e os compósitos PCL/babaçu em função do tipo e teor de carga.

As Figuras 18 e 19 mostram os gráficos da fração fundida e da taxa de fusão versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu, respectivamente.

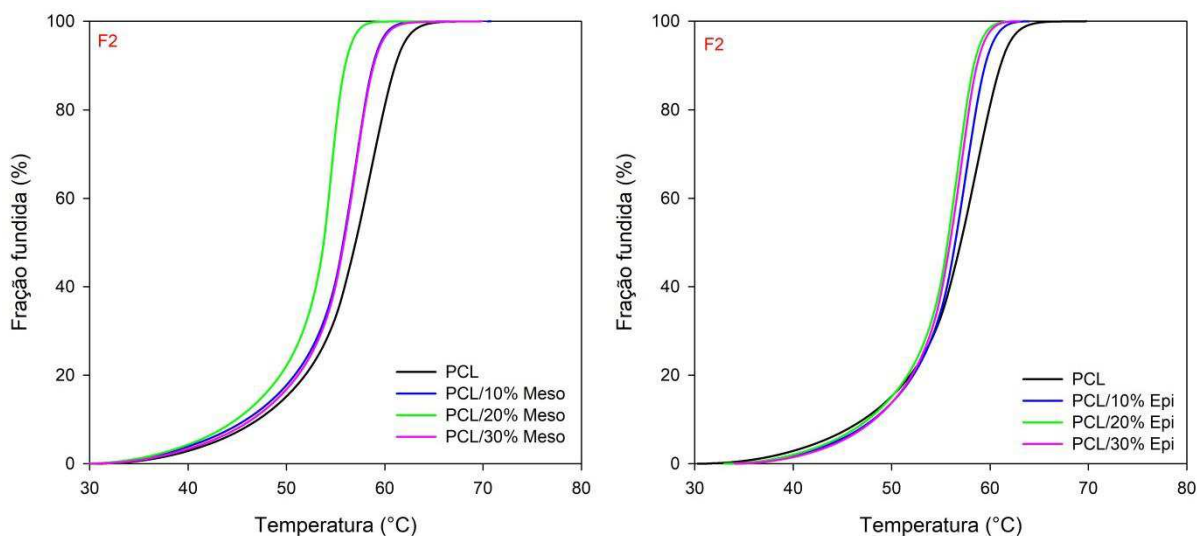


Figura 18 - Gráficos da fração fundida versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.

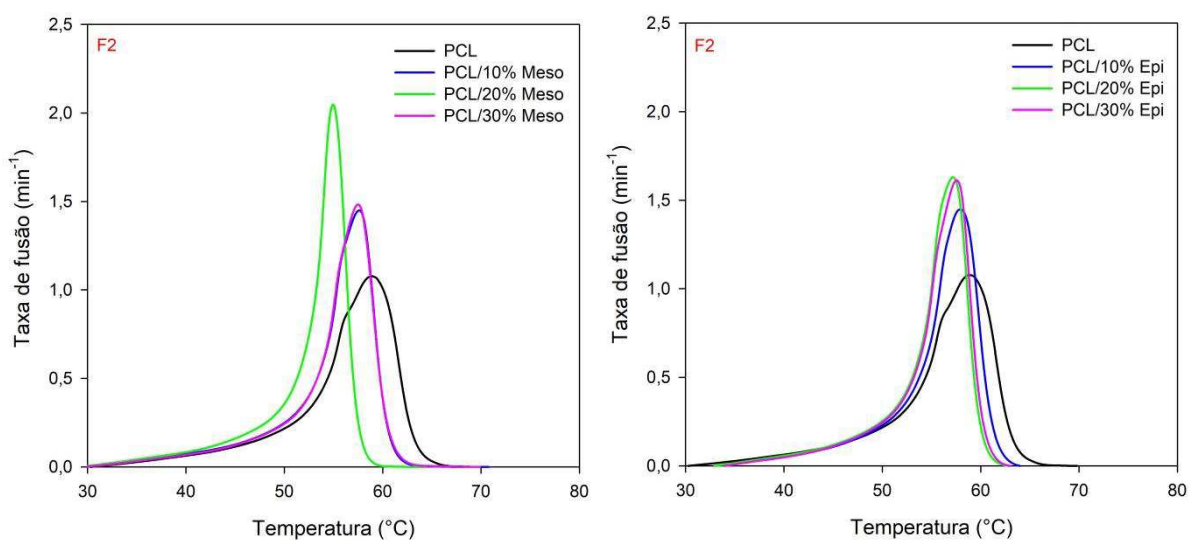


Figura 19 - Gráficos da taxa de fusão versus temperatura para a PCL pura e os compósitos PCL/babaçu.

Observa-se uma discreta diminuição da temperatura pico de fusão para os compósitos com mesocarpo de babaçu, porém a presença do epicarpo não afetou o processo de fusão. A fusão se manifesta com picos significativamente assimétricos. Os parâmetros do processo de fusão estão apresentados numericamente na Tabela 7 e graficamente na Figura 20.

Tabela 7 - Parâmetros de fusão (F2) da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.

Amostra	$T_{0,1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99,9\%}$	T_p	C_{max}	$t_{1/2}$	ΔX_c
	(°C)						
PCL	32,2	57,0	66,0	58,9	1,077	2,51	34,6
PCL/10% Meso	30,7	55,8	63,3	57,6	1,450	2,53	41,5
PCL/20% Meso	30,8	53,8	59,3	54,9	2,048	2,34	43,4
PCL/30% Meso	31,6	55,8	64,7	57,5	1,483	2,45	45,7
PCL/10% Epi	34,6	56,5	62,9	57,9	1,449	2,21	37,5
PCL/20% Epi	34,6	55,7	61,6	57,2	1,630	2,14	41,3
PCL/30% Epi	35,5	55,9	61,9	57,6	1,613	2,07	43,4

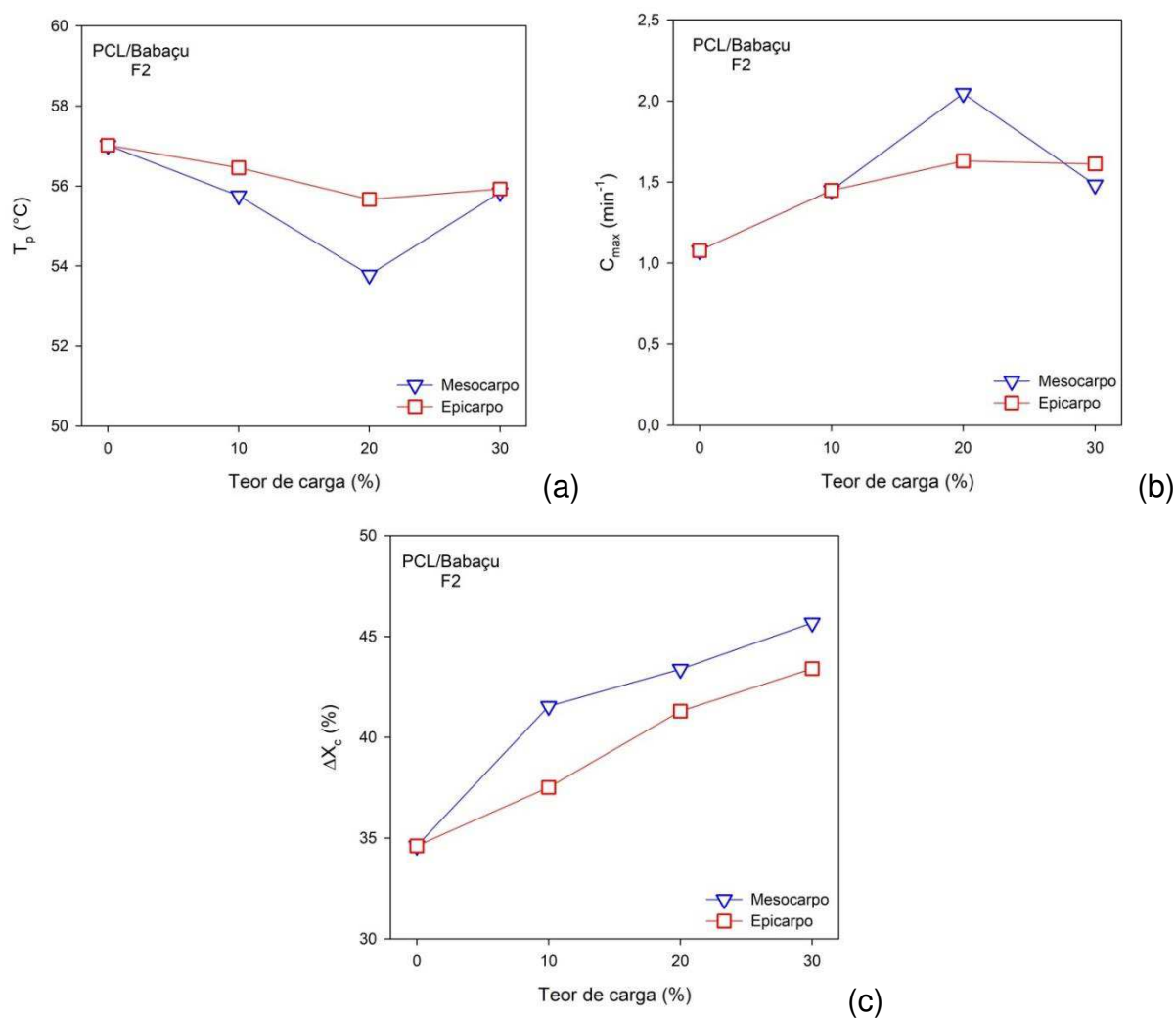


Figura 20 - Temperatura pico de fusão (a), taxa máxima (b) e cristalinidade (c) para a matriz pura e os compósitos PCL/babaçu em função do tipo e teor de carga.

4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 21 mostra a variação da massa relativa das amostras testadas (%) em função da temperatura, para a matriz de PCL pura e para os compósitos PCL/mesocarpo de babaçu e PCL/epicarpo de babaçu.

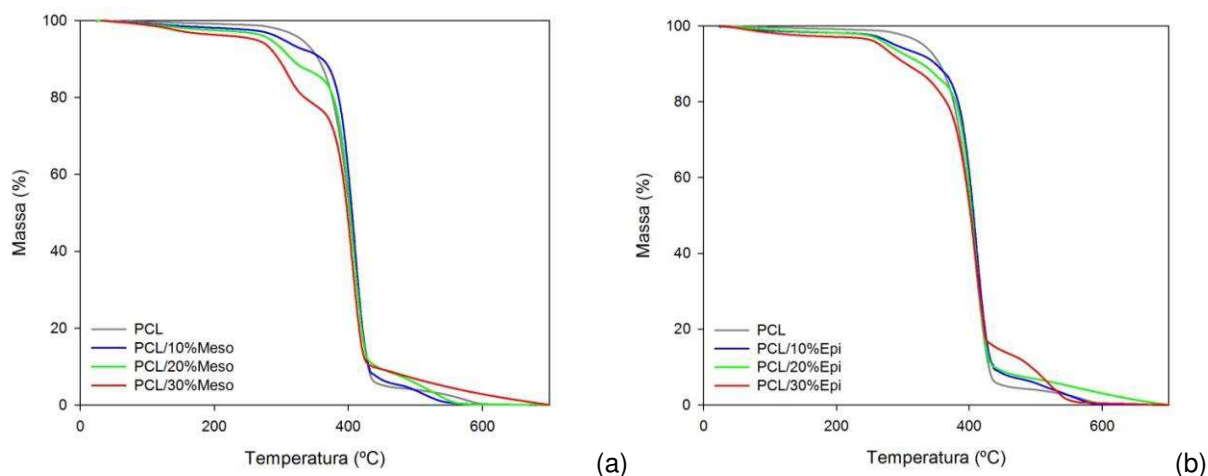


Figura 21 - Massa versus temperatura para a matriz (PCL) e os compósitos PCL/Meso (a) e PCL/Epi (b).

Observa-se uma perda de massa inicial entre a temperatura ambiente e (aproximadamente) 270°C na matriz e nos compósitos PCL/Meso, que varia entre 1,8 % (PCL) e 4,6 % (compósitos) aumentando com o teor de carga. Essa perda pode ser atribuída à vaporização da umidade e/ou substâncias voláteis retidas no material. Nos compósitos PCL/Epi a perda ocorre entre a temperatura ambiente e (aproximadamente) 250°C, e se limita em 2,1 % a 2,5 % da massa inicial. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 22 e numericamente na Tabela 8. O procedimento de cálculo gráfico, de acordo com o descrito na seção 3.2.4.4, se encontra no Apêndice.

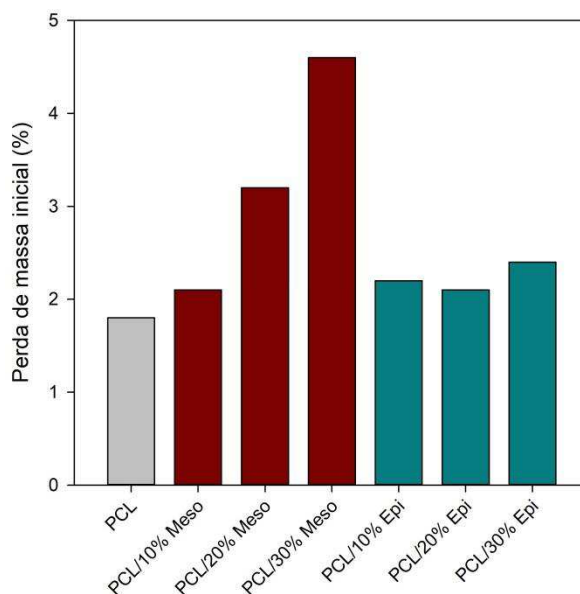


Figura 22 - Perda de massa inicial para a matriz e os compósitos.

Na matriz pura, observa-se a perda catastrófica de massa à temperatura em torno de 400°C, correspondente à decomposição total do polímero e sua transformação em produtos voláteis (Figura 21).

Nos compósitos, a perda de massa se desenvolve em três estágios bem diferenciados, sendo o segundo estágio equivalente ao observado na matriz pura e, portanto, atribuído principalmente à decomposição da PCL. O primeiro e terceiro estágio são atribuídos à decomposição da carga vegetal. A forma das curvas de massa versus temperatura na Figura 21 revelam processos complexos, provavelmente formados por subestágios; neste trabalho serão considerados apenas globalmente.

No primeiro estágio nos compósitos a perda de massa aumenta com o teor de carga entre 9 a 10% para compósitos com 10% de carga, até 24% (PCL/Meso) e 16% (PCL/Epi) para compósitos com 30% de carga. No segundo estágio (equivalente ao estágio único da matriz pura) a perda de massa diminui com o teor de carga de 80% (compósitos com 10% de carga) até 60 a 65 % (compósitos com 30% de carga); a dependência com o tipo de carga é mínima. Já no terceiro estágio a perda de massa é mais irregular e depende pouco do tipo e teor de carga. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 23 e numericamente na Tabela 8.

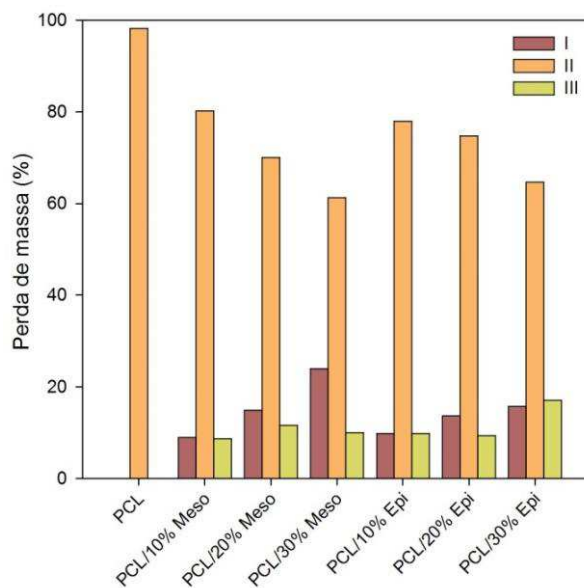


Figura 23 - Perda de massa nos três estágios de decomposição para a matriz e os compósitos.

A temperatura média em que ocorrem os três estágios de decomposição (320°C, 400°C, 510°C) também é virtualmente independente do tipo e teor da carga, como pode ser apreciado graficamente na Figura 24 e numericamente na Tabela 8.

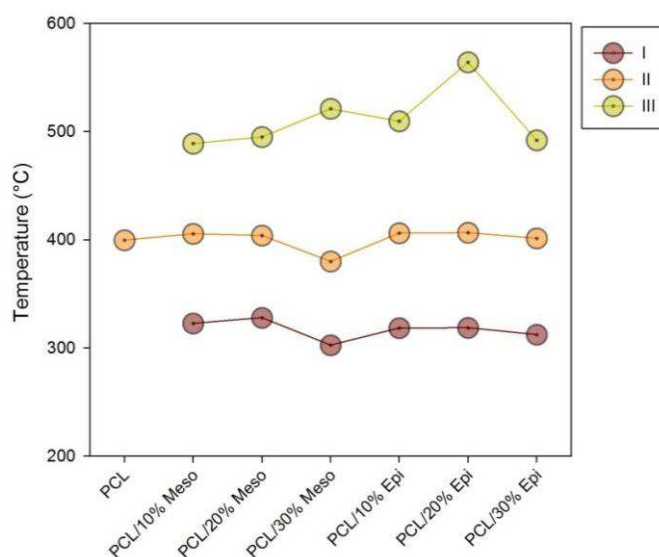


Figura 24 - Temperatura média nos diferentes estágios de decomposição para a matriz e os compósitos.

Os três estágios de perda de massa nos compósitos apresentam taxas bastante diferentes, o primeiro estágio a $1,2 \pm 0,5$ %/min (lento), o segundo a $17,0 \pm 3,5$ %/min (rápido) e o terceiro a $0,7 \pm 0,3$ %/min (muito lento).

Tabela 8 - Estágios de perda de massa: PCL e compósitos PCL/babaçu.

Amostra	Perda Inicial (%)	Estágio	$T_{1/2}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)
PCL	1,8	II	399,7	98,2	15,25
		I	322,7	9,0	0,75
PCL/10%Meso	2,1	II	405,5	80,2	17,59
		III	488,9	8,7	0,72
PCL/20%Meso	3,2	I	327,9	15,0	1,34
		II	404,0	70,1	17,57
		III	494,9	11,7	0,82
PCL/30%Meso	4,6	I	302,6	24,0	1,99
		II	380,1	61,3	17,98
		III	521,1	10,1	0,41
PCL/10%Epi	2,2	I	318,4	9,9	0,76
		II	406,1	78,0	17,03
		III	509,6	9,9	0,61
PCL/20%Epi	2,1	I	318,6	13,7	1,03
		II	406,6	74,8	17,60
		III	563,9	9,4	0,35
PCL/30%Epi	2,4	I	312,3	15,8	1,20
		II	401,3	64,7	13,88
		III	491,9	17,1	1,27

4.7 Microscopia Óptica (MO)

As Figuras 25-27 apresentam micrografias dos compósitos de PCL com carga de 10%, 20% e 30% de mesocarpo e epicarpo de babaçu, com ampliação de 4x.

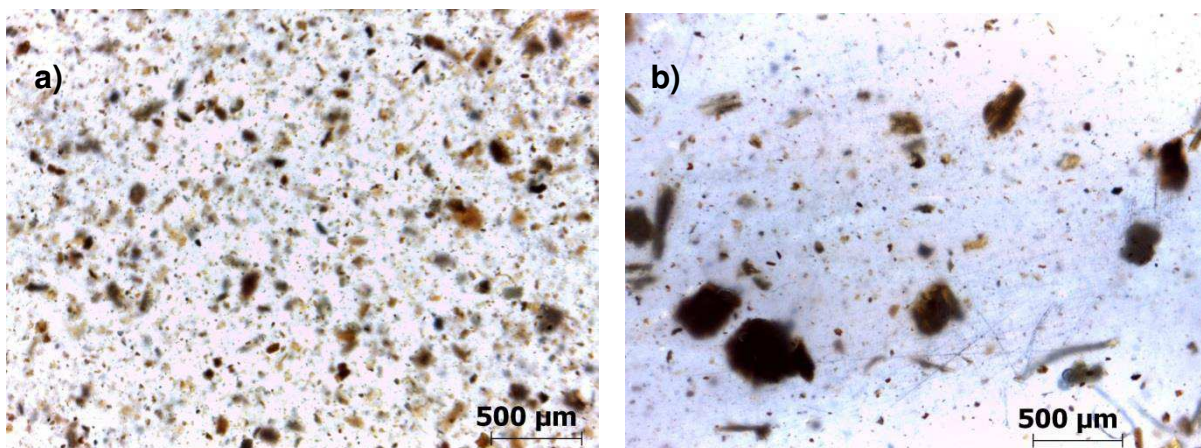


Figura 25 - Micrografias de PCL/10% babaçu (4×): mesocarpo (a) e epicarpo (b).

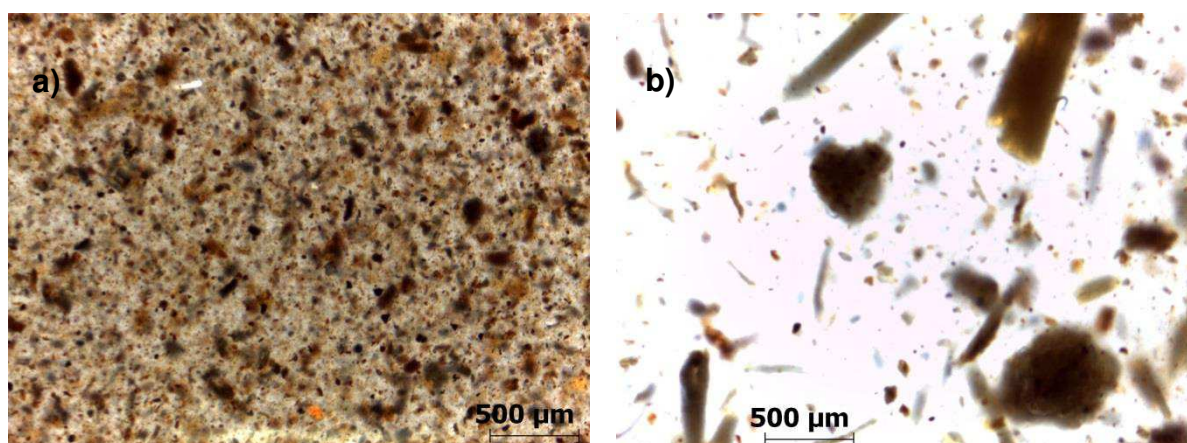


Figura 26 - Micrografias de PCL/20% babaçu (4×): mesocarpo (a) e epicarpo (b).

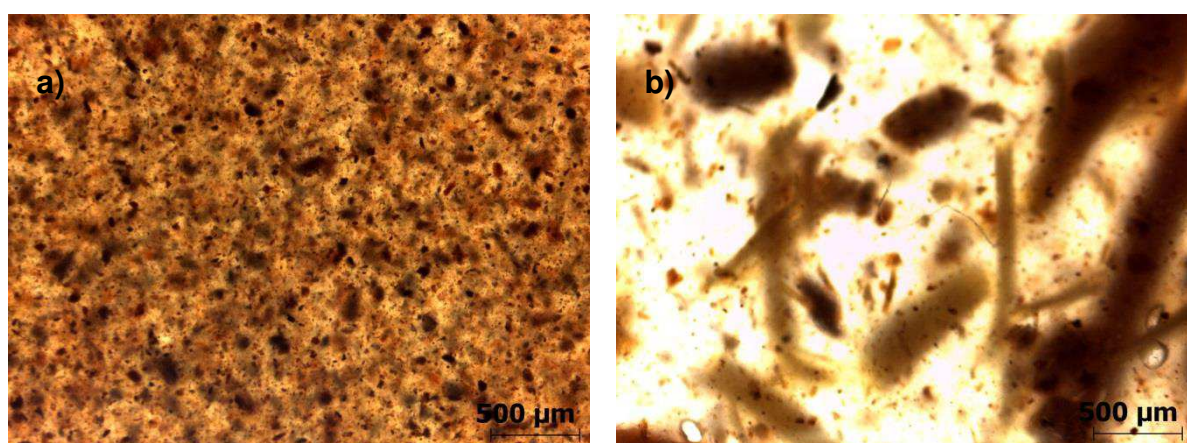


Figura 27 - Micrografias de PCL/30% babaçu (4×): mesocarpo (a) e epicarpo (b).

Observa-se uma boa dispersão das partículas de tamanho relativamente uniforme de mesocarpo na matriz polimérica, não tendo sido encontrados

aglomerados mesmo com os maiores teores de mesocarpo e, como esperado, verifica-se o aumento da densidade com o teor de carga. Já nos compósitos com epicarpo, observa-se a natureza heterogênea da carga. As imagens são visualmente dominadas por uma população de partículas de maior tamanho e pequenas partículas ao fundo. Pode-se verificar também que há um aumento no tamanho da partícula da fibra do epicarpo quando o teor de carga é maior.

A Figura 28 ilustra a distribuição do tamanho de partículas para os compósitos com 20% de mesocarpo e epicarpo.

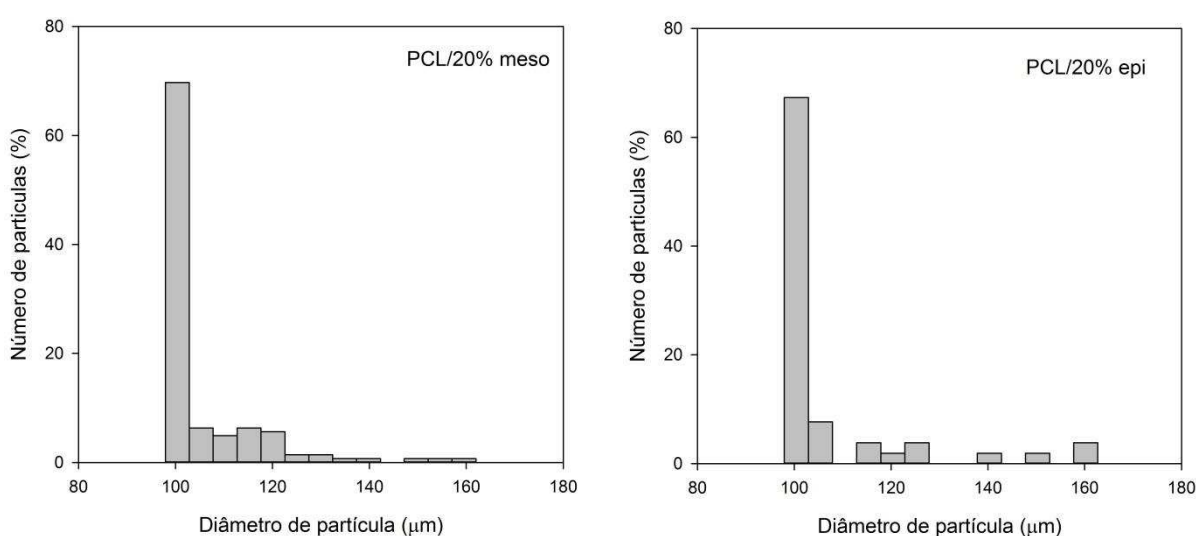


Figura 28 - Histograma da distribuição de tamanho de partícula para os compósitos com 20% de carga.

Os histogramas mostram que a distribuição do tamanho de partículas é muito estreita, tanto para os compósitos de mesocarpo quanto para os compósitos de epicarpo, com a grande maioria (em número) das partículas de diâmetro equivalente em torno de 100 μm. Observa-se também a presença de um reduzido número de partículas maiores, em torno de 160 μm nas amostras com carga de epicarpo de babaçu.

A Tabela 9 apresenta os valores médios dos diâmetros em volume e área superficial \overline{D}_v e \overline{D}_a , respectivamente, assim como a esfericidade f e a razão de aspecto g .

Tabela 9 – Dimensões das partículas de carga

Amostra	\overline{D}_v (μm)	\overline{D}_a (μm)	f	g
PCL/10% Meso	104 \pm 2	202 \pm 12	1,91 \pm 0,07	11 \pm 1
PCL/20% Meso	105 \pm 2	215 \pm 11	2,02 \pm 0,07	13 \pm 1
PCL/30% Meso	106 \pm 3	219 \pm 19	2,01 \pm 0,08	13 \pm 1
PCL/10% Epi	120 \pm 14	234 \pm 29	1,98 \pm 0,20	13 \pm 3
PCL/20% Epi	128 \pm 24	208 \pm 41	1,60 \pm 0,11	7 \pm 2
PCL/30% Epi	167 \pm 51	309 \pm 130	1,66 \pm 0,14	7 \pm 2

O diâmetro das partículas de mesocarpo não varia significativamente com o teor de carga, o que não pode ser dito para os compósitos com epicarpo, nos quais o diâmetro aumenta com o aumento do teor de carga. Em especial, nos compósitos com 30% de epicarpo há um grande aumento em comparação com os compósitos com 10 e 20% de epicarpo. O diâmetro médio da população de partículas maiores nos compósitos com epicarpo foi estimado (manualmente) em 280 \pm 58 μm , aproximadamente o dobro do diâmetro médio de toda a população avaliado automaticamente pelo software utilizado. A Figura 29 ilustra estas tendências em forma gráfica.

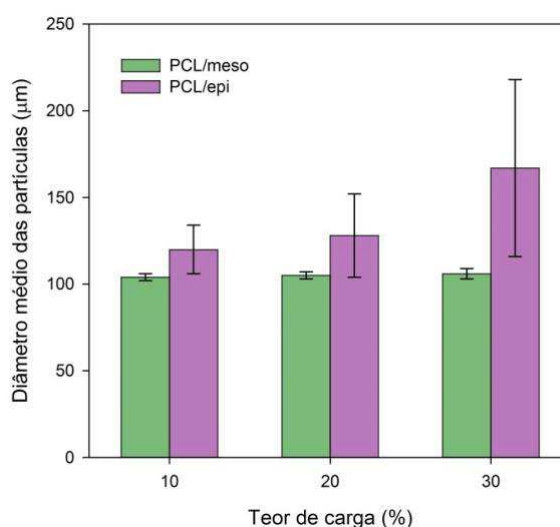


Figura 29 - Diâmetro médio (em volume) das partículas nos compósitos PCL/babaçu.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 30 a 35 mostram imagens obtidas por MEV de compósitos PCL/babaçu com aumentos que variam de 100× a 2000×.

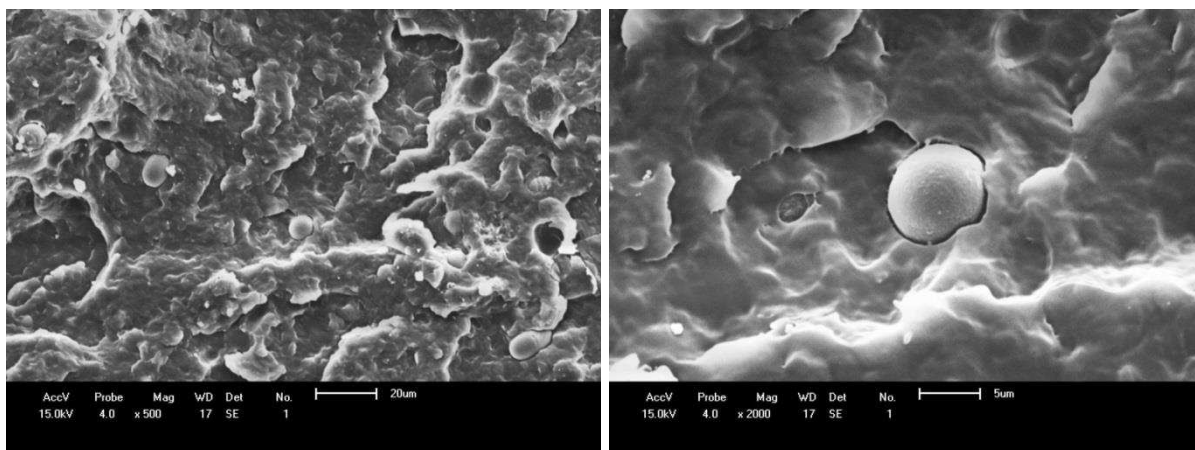


Figura 30 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/10% Meso com ampliações de 500x e 2000x, respectivamente.

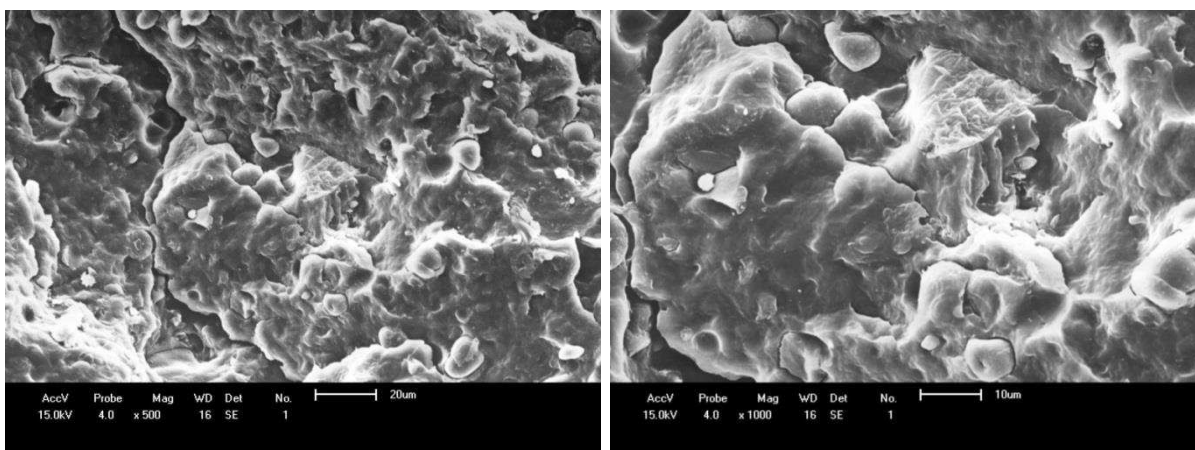


Figura 31 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/20% Meso com ampliações de 500x e 1000x, respectivamente.

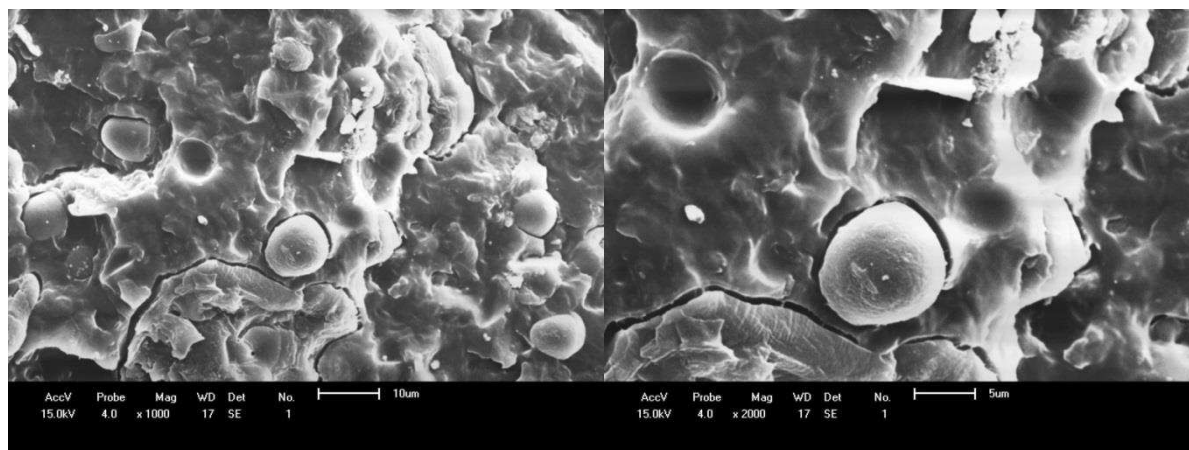


Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/30% Meso com ampliações de 1000x e 2000x, respectivamente.

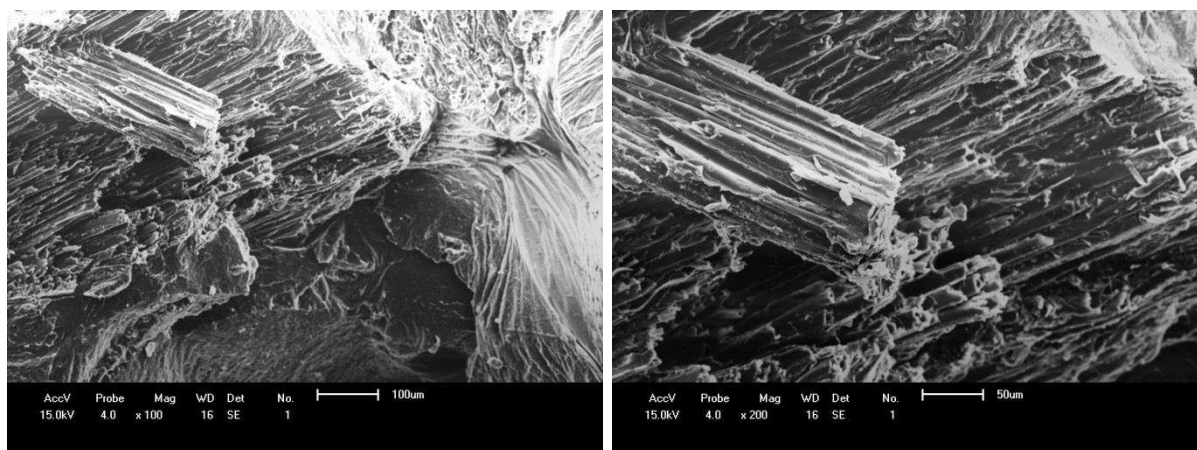


Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/10% Epi com ampliações de 100x e 200x, respectivamente.

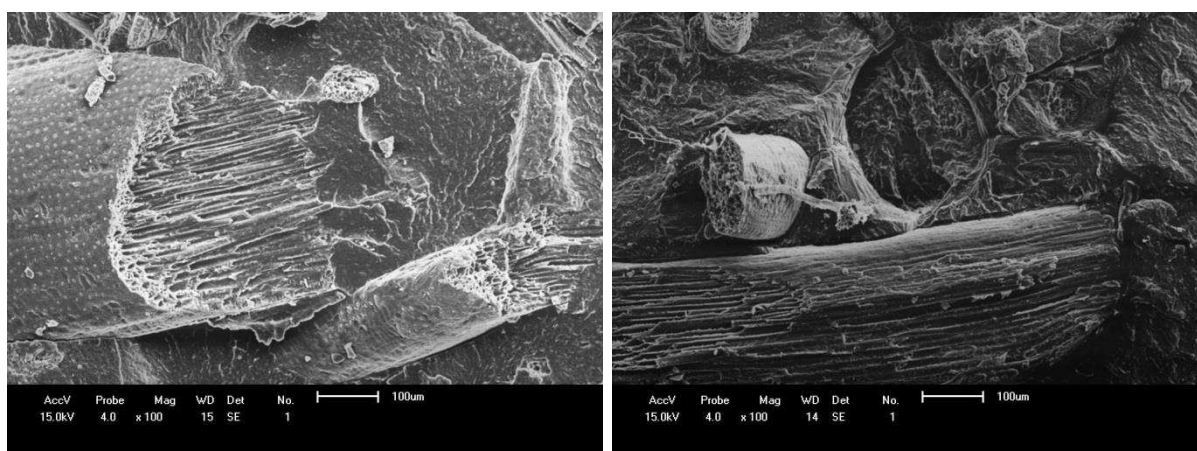


Figura 34 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/20% Epi com ampliação de 100x.

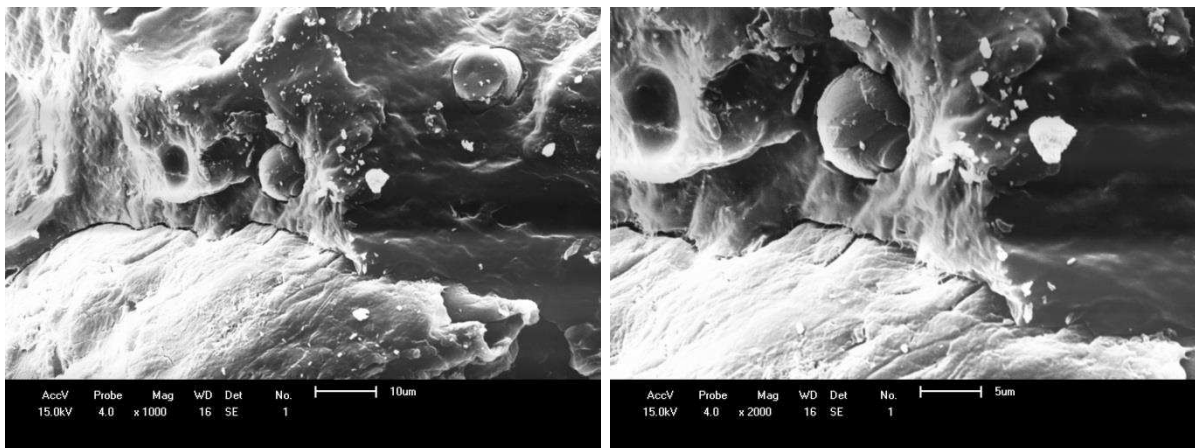


Figura 35 - Micrografias obtidas por MEV do compósito PCL/30% Epi com ampliações de 1000x e 2000x, respectivamente.

As Figuras 30-32 mostram várias partículas redondas e regulares com diâmetros de 5 a 8 μm e os vazios deixados por elas após a fratura da amostra. A adesão carga/matriz parece ser fraca. Outras partículas muito pequenas também presentes foram percebidas como um fundo nas imagens de microscopia óptica, mas não foram capturadas pelo software de análise de imagem. Podem ser grânulos de amido provenientes da carga, juntamente com o componente lignocelulósico. A Figura 35 mostra uma pequena partícula redonda similar e dois vazios, revelando que a população de partículas de fundo também está presente, talvez em menor quantidade, nesta carga.

As Figuras 33 e 34, com uma ampliação relativamente baixa, mostram a microestrutura da partícula de enchimento fibrosa e grande (100 a 300 μm de diâmetro) fraturada. As células vazias da carga são claramente visíveis. A adesão carga/matriz também parece ser fraca.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que a dependência da viscosidade da matriz com a temperatura (parâmetro β) é relativamente moderada para um poliéster. Como esperado, no intervalo de taxas de cisalhamento testadas, a matriz fundida se comporta reologicamente (parâmetro n) aproximadamente como um fluido newtoniano. A incorporação de fibra vegetal aumenta a viscosidade dos compósitos fundidos, que depende do tipo e teor de carga, sendo o efeito maior para compósitos com epicarpo de babaçu. Tanto a PCL como os compósitos testados degradam minimamente durante o processamento.

Os resultados por DSC mostraram que a presença de carga não afeta significativamente a temperatura e a taxa de fusão da PCL, porém, a cristalinidade aumentou discretamente com o teor de carga. Além disso, observou-se uma ligeira diminuição na temperatura de fusão da matriz após a adição das cargas (2-3 °C).

Ainda que a carga não afete a estabilidade térmica da matriz, a mesma degrada em temperaturas menores que o polímero, resultando em uma menor estabilidade térmica do compósito. A temperatura de decomposição é virtualmente independente do tipo e teor de carga.

As análises morfológicas revelaram uma boa dispersão da carga, com pequenos sinais de aglomeração, especialmente para o compósito com 30% de epicarpo. Revelaram ainda uma fraca adesão na interface carga/matriz para todos os compósitos. Pequenas partículas esféricas percebidas como imagens de fundo, mais abundantes nas amostras com mesocarpo, foram observadas e atribuídas à presença de grânulos de amido, provenientes da carga vegetal.

Portanto, concluímos que os compósitos de policaprolactona e babaçu podem ser utilizados em produtos de curto prazo de vida útil, biodegradáveis e de baixo custo. Além disso, trata-se de uma contribuição original à literatura dos compósitos de PCL/carga vegetal.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para dar continuidade à pesquisa do presente trabalho:

- Processar os compósitos em extrusora de dupla rosca, onde o tempo de residência é menor e o grau de mistura é significativamente maior, e caracterizar o produto obtido comparando com o material processado no misturador interno;
- Estudar o processo de absorção de água e sua dependência com o tipo e teor de carga;
- Avaliar a resistência dos compósitos ao impacto, característica de desempenho mecânico importante em várias aplicações;
- Estudar o efeito do envelhecimento térmico acelerado sobre as propriedades em geral;
- Estudar o efeito da incorporação das cargas na biodegradação da matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABMACO, A. B. D. M. C.-. *Perspectivas 2010: Compósito em usos no mercado externo*. 2010.

AGASSANT, J.-F.; AVENAS, P.; CARREAU, P. J.; VERGNES, B.; VINCENT, M. **Polymer Processing: Principles and Modeling**. Carl Hanser, 2017.

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

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

ANNUNCIADO, T. R. **Estudo da Chorisia speciosa e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**. 2005. Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná (UFPR).

ASTM, A. S. F. T. A. M.-. In: *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia: ASTM, 1997. v. 08.02, 1997.

AVELLA, M.; ROTA, G. L.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; ADOCCO, P.; ELEGIR, G. Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 829–836, 2000.

AVÉROUS, L.; POLLET, E. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Green Energy and Technology. **Springer, London**, v. 10, n. 1007, p. 978-1, 2012.

BALTIERI, R. C.; MEI, I.; LUCIA, H.; BARTOLI, J. Study of the influence of plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate) compounds. *Macromolecular Symposia*, 2003. p.33-44, 2003.

BISMARCK, A.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. Plant Fibers as Reinforcement for Green Composites. AK Mohanty, M. Misra, LT Drzal, Editors. *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*. In: (Ed.): Boca Raton (FL), CRC Press, 2005. p.51-123.

BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V.; FARUK, O. **Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers**. iSmithers Rapra, 2002.

CAMPOS, A. D.; TEODORO, K. B.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 217-222, 2011.

CANEDO, E. L. **Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório**. 2ª Edição. Campina Grande: 2017.

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

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.

CARRAZZA, L.; ÁVILA, J.; SILVA, M. **Aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu (Attalea spp.)**: Brasília, 68 p. 2012.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in polymer science**, v. 23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M.; 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.

DA SILVA, M. R. **Distribuição do babaçu e sua relação com os fatores geoambientais na bacia do Rio Cocal, Estado do Tocantins**. 2008. Universidade de Brasília

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. Structure and rheology of molten polymers. **Hanser, Munich**, 2006.

DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. 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**. Hanser, 2012.

ELIAS, H.-G. **Macromolecules: Applications of Polymers, Volume 4**. Wiley-VCH, 2009.

FALCÃO, G. A.; VITORINO, M. B.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 11, p. 4423-4436, 2017.

FERRANTE, M. Seleção de materiais. **São Carlos: EDUFSCar**, 2002.

GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. Springer, 2013.

GONZÁLEZ-PÉREZ, S. E.; COELHO-FERREIRA, M.; ROBERT, P. D.; GARCÉS, C. L. L. Conhecimento e usos do babaçu (*Attalea speciosa* Mart. e *Attalea eichleri* [Drude] AJ Hend.) entre os Mebêngôkre-Kayapó da Terra Indígena Las Casas, estado do Pará, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 26, n. 2, p. 295-308, 2012.

HAN, C. D. **Rheology and Processing of Polymeric Materials**. Oxford University Press on Demand, 2007.

JQUES, N. G.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; RIES, A.; CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R. Nonisothermal crystallization studies of PBT/ZnO compounds. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 2017.

JQUES, N. G.; SILVA, I. D. D. S.; NETO, B.; DA CRUZ, M.; 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, n. 4, 2017.

LEMES, A. **Desenvolvimento de novos compósitos biodegradáveis baseados em poli (3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e lignosulfonatos**. 2005. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP.

LIMA, P. S.; BRITO, R. S.; SANTOS, B. F.; TAVARES, A. A.; AGRAWAL, P.; ANDRADE, D. L.; WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 4, p. 775-787, 2017.

MANDELKERN, L.; ALAMO, R. Thermodynamic quantities governing melting. **Physical properties of polymers handbook**, p. 165-186, 2007.

MANO, E.; MENDES, L. Introdução a Polímeros Edgard Blücher. **São Paulo**, 1999.

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

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

MARTINS, J. D. S. **Membranas compósitas de policaprolactona/hidroxiapatite para aplicação estomatológica**. 2011. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Biomédica, Faculdade de Ciências e Tecnologia.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Characterization of composite polymeric biodegradable using Poly (ϵ -caprolactone) and coffee grounds. **Polímeros**, n. AHEAD, 2017.

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

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose**

do bagaço de cana de açúcar. 2009. 111f Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - São Paulo.

PATEL, B.; CHAKRABORTY, S. Biodegradable polymers: emerging excipients for the pharmaceutical and medical device industries. **vol**, v. 4, p. 126-157, 2013.

PEREZ, C.; ALVAREZ, V.; VAZQUEZ, A. Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 480, n. 1, p. 259-265, 2008.

PROGELHOF, R. C.; THRONE, J. L. **Polymer Engineering Principles. Properties, Processes, and Tests for Design.** Hanser, 1992.

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

RIES, A.; CANEDO, E. L.; MONTEIRO, A. E.; DE ALMEIDA, Y. M.; WELLEN, R. M. Model-free non-isothermal crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate) filled with carbon black. **Polymer Testing**, v. 50, p. 241-246, 2016.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de poli- β -(hidroxibutirato), poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. **Polymer physics.** Oxford University Press New York, 2003.

SOLER, M. P.; VITALI, A. D. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 27, n. 4, p. 717-722, 2007.

SOUZA, J. C. D. **Estudo da cinética de cristalização do compósito poli (butileno-adipato-co-tereftalato)/fibra de coco.** 2016. (Dissertação de Mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco.

ŠPITALSKÝ, Z.; LACÍK, I.; LATHOVA, E.; JANIGOVA, I.; CHODAK, I. Controlled degradation of polyhydroxybutyrate via alcoholysis with ethylene glycol or glycerol. **Polymer degradation and stability**, v. 91, n. 4, p. 856-861, 2006.

STROBL, G. R. **The Physics of Polymers: Concepts for Understanding their Structures and Behavior.** Springer, 1997.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing.** John Wiley & Sons, 2013.

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

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Elsevier, 2009.

VITORINO, M. B.; CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal melt crystallization of PHB/babassu compounds. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 126, n. 2, p. 755-769, 2016.

VIVACQUA FILHO, A. Babaçu, aspectos sócios-econômicos e tecnológicos. **Brasília: Universidade de Brasília, 217p**, 1968.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. **Polymer Testing**, v. 40, p. 33-38, 2014.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Complex cold crystallisation peaks in PET/PS blends. **Polymer Testing**, v. 41, p. 26-32, 2015.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Evaluation of Pseudo-Avrami, Ozawa, and Mo models. **Journal of Materials Research**, v. 31, n. 6, p. 729-739, 2016.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; LIMA, C. A. V.; JÚNIOR, A.; CESAR, I.; ALMEIDA, Y. M. B. D.; RABELLO, M. S. The Effect of Polystyrene on the Crystallization of Poly (3-hydroxybutyrate). **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 235-239, 2015.

WU, C. S. Preparation and characterizations of polycaprolactone/green coconut fiber composites. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 2, p. 948-956, 2010.

XANTHOS, M. **Functional fillers for plastics**. John Wiley & Sons, 2010.

APÊNDICE

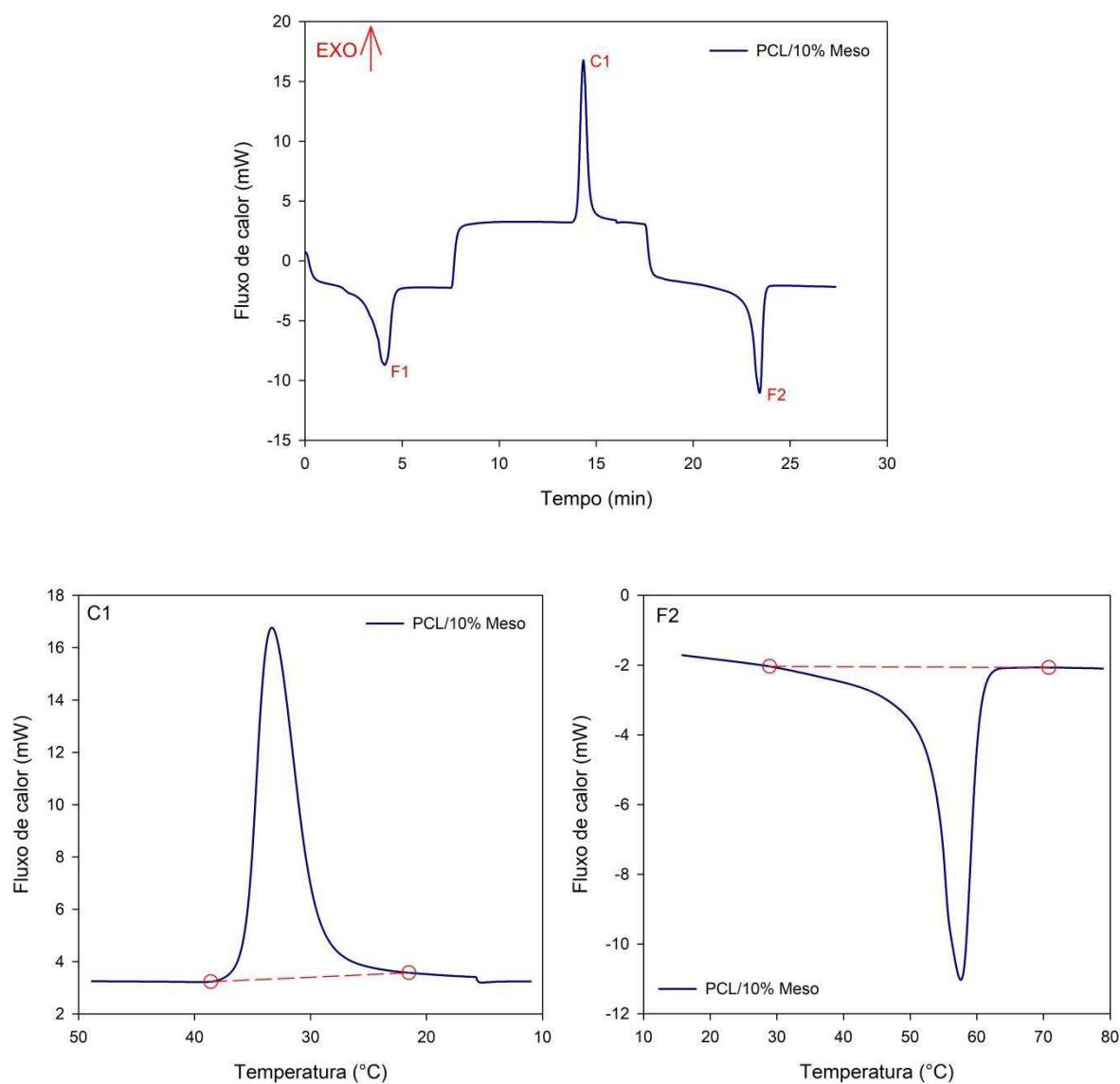


Figura 36 - Curvas DSC para o compósito PCL/10% Meso.

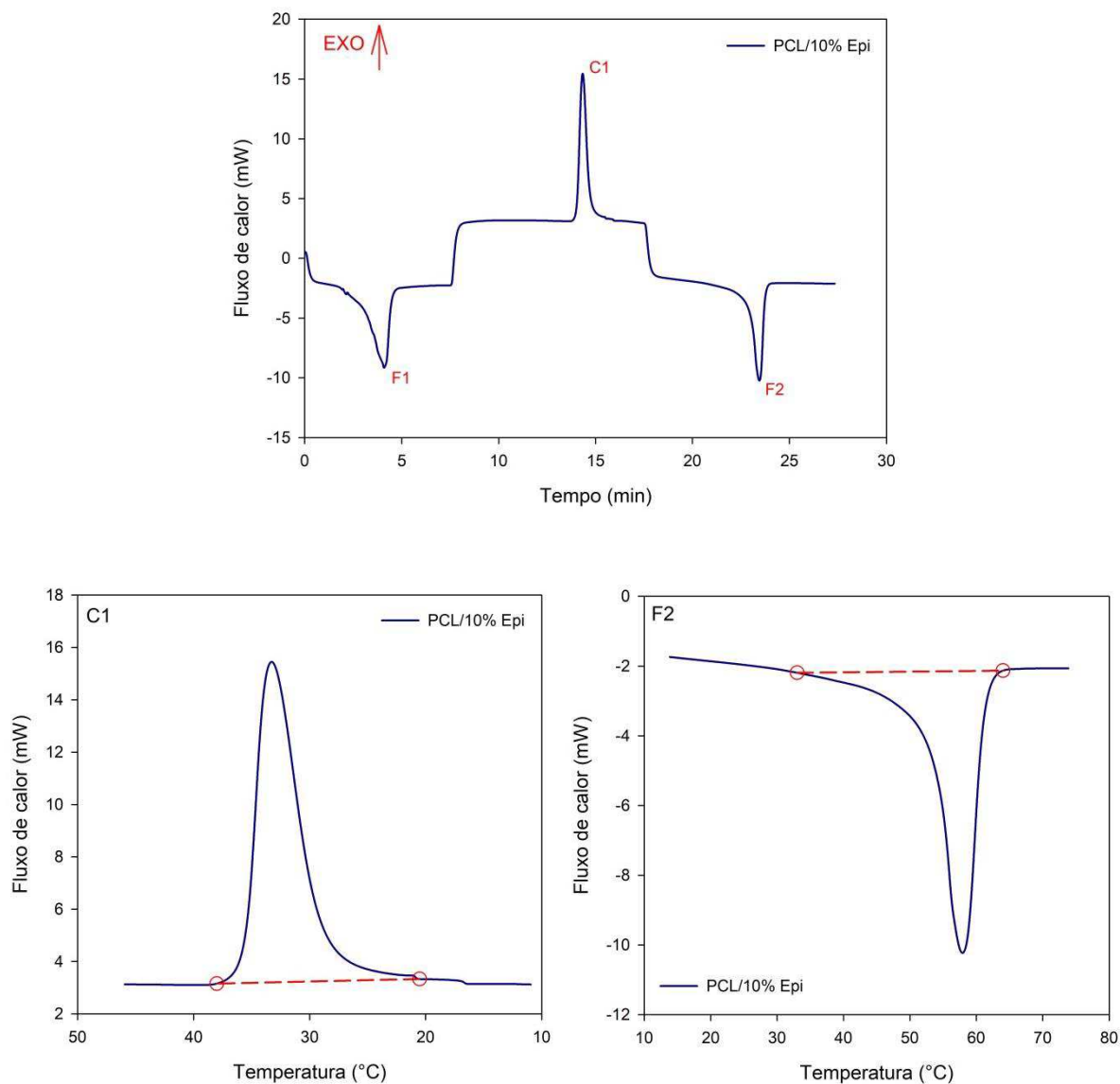


Figura 37 - Curvas DSC para o composto PCL/10% Epi.

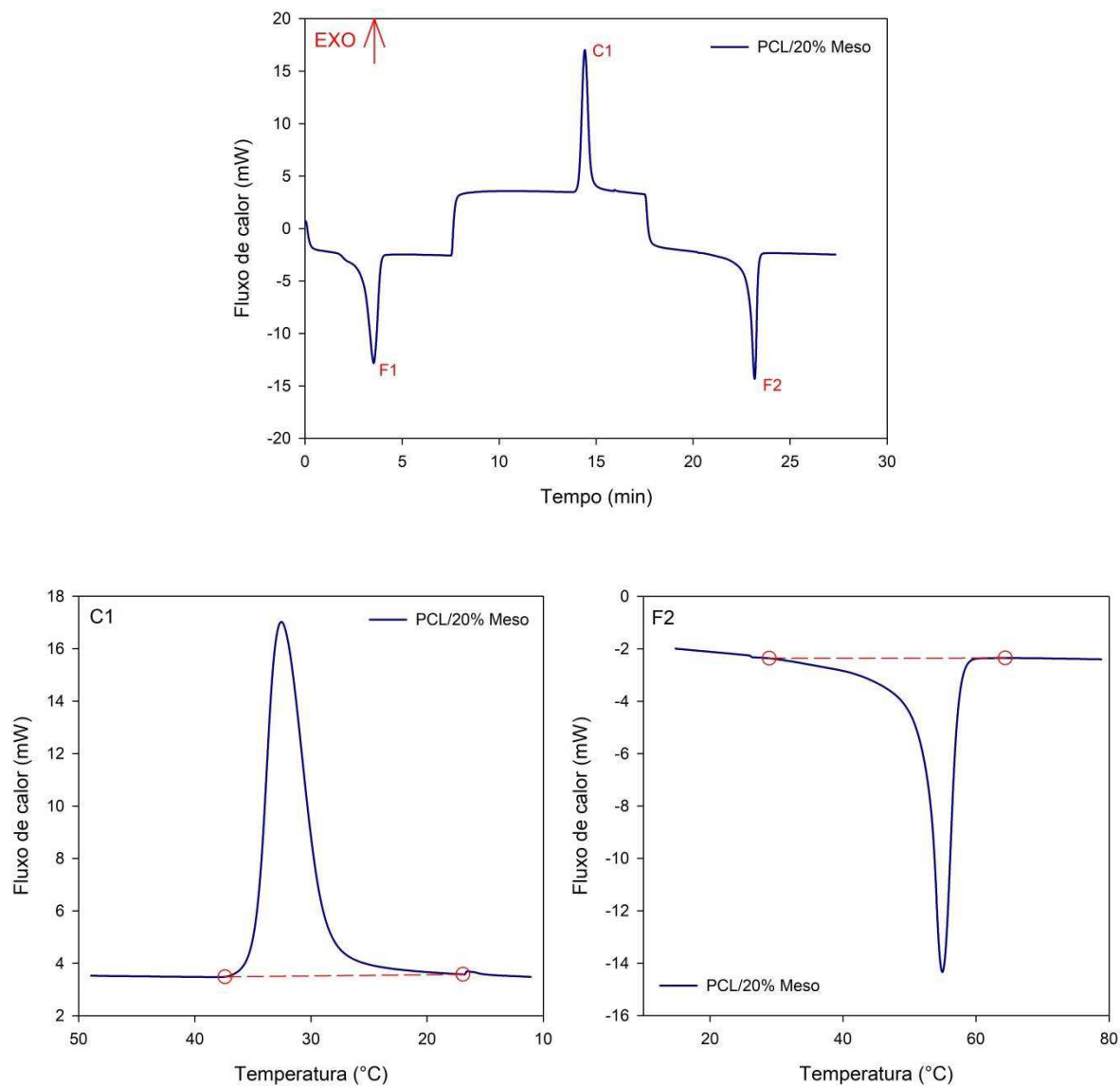


Figura 38 - Curvas DSC para o composto PCL/20% Meso.

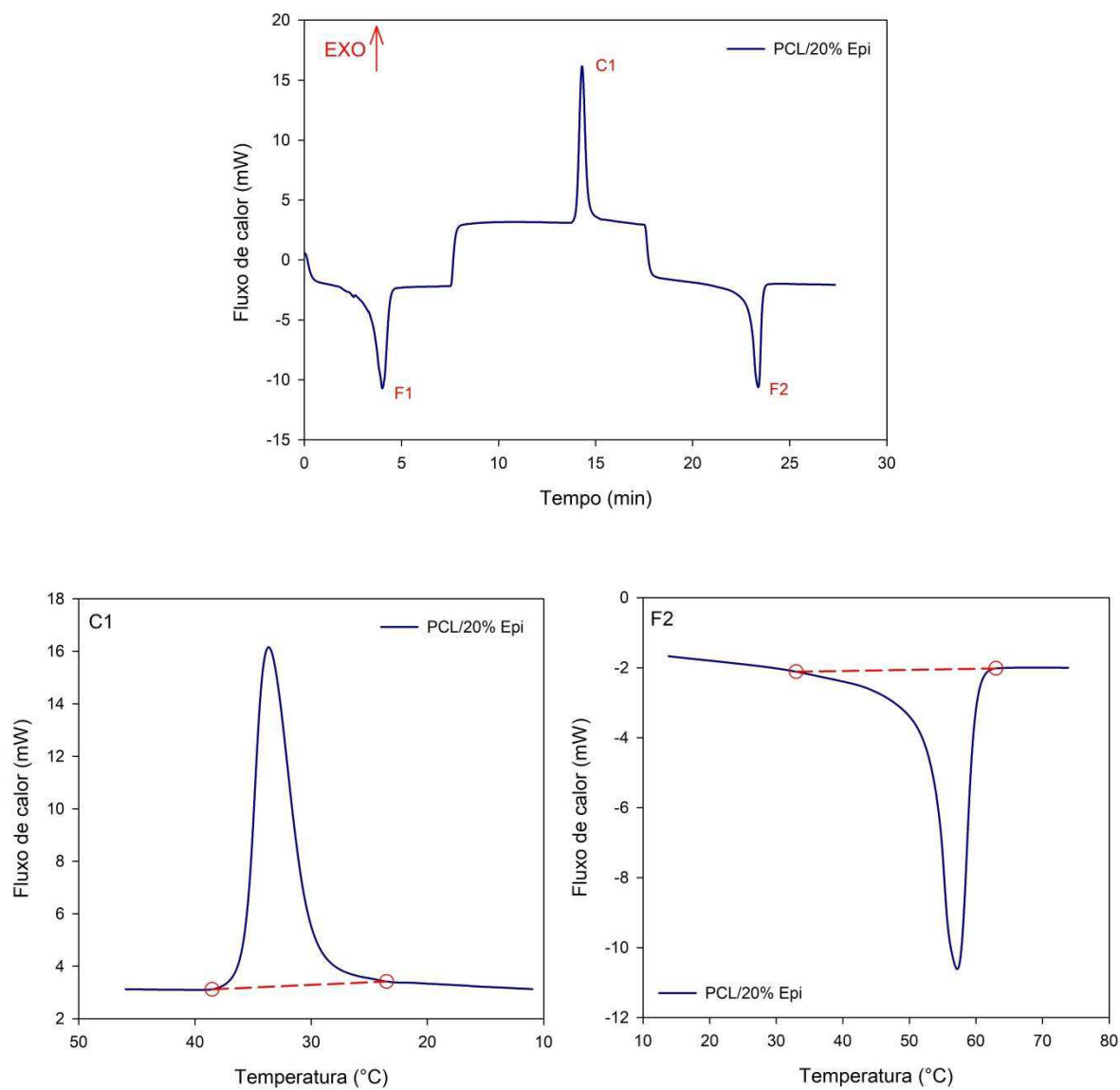


Figura 39 - Curvas DSC para o compósito PCL/20% Epi.

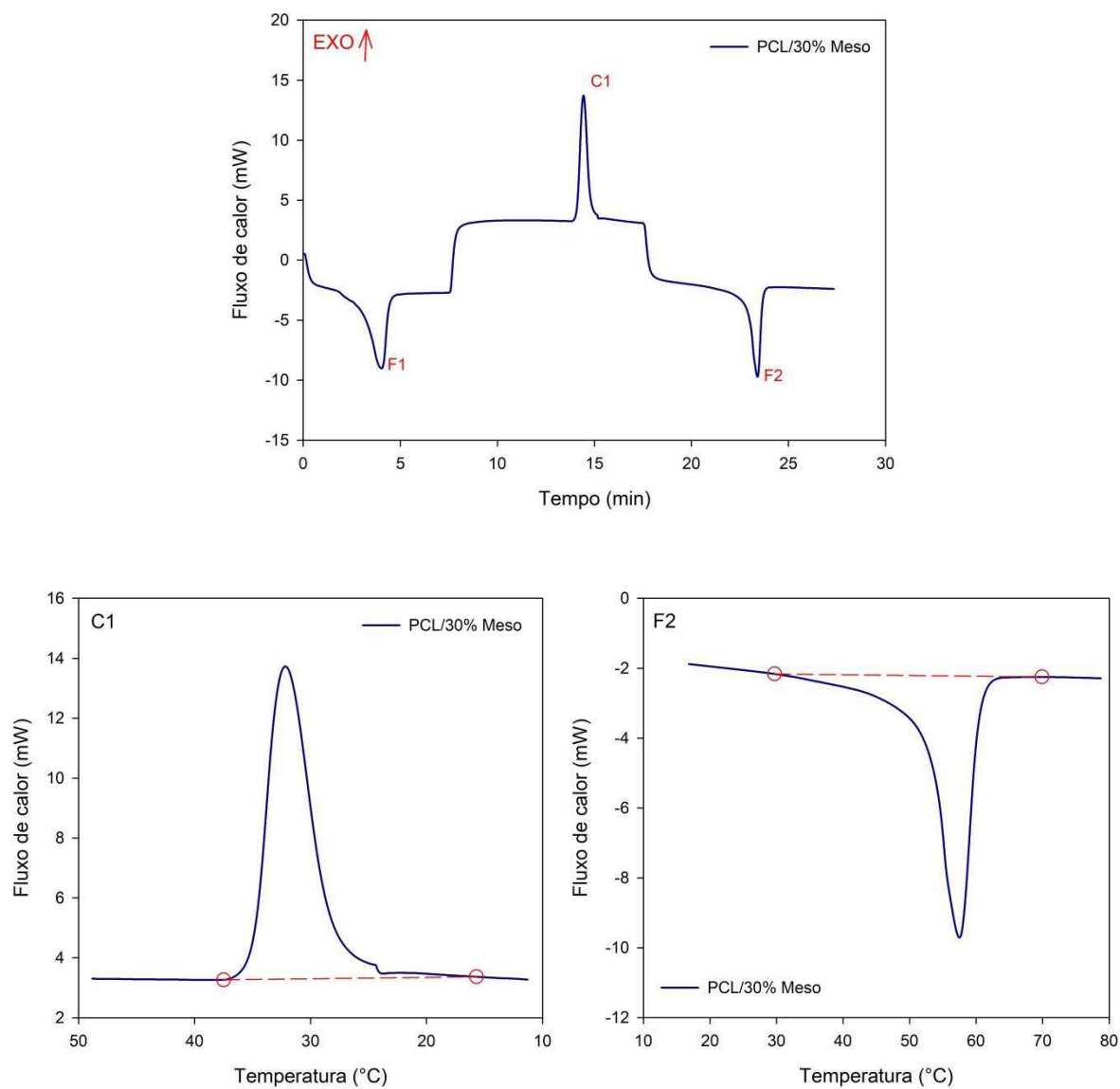


Figura 40 - Curvas DSC para o compósito PCL/30% Meso.

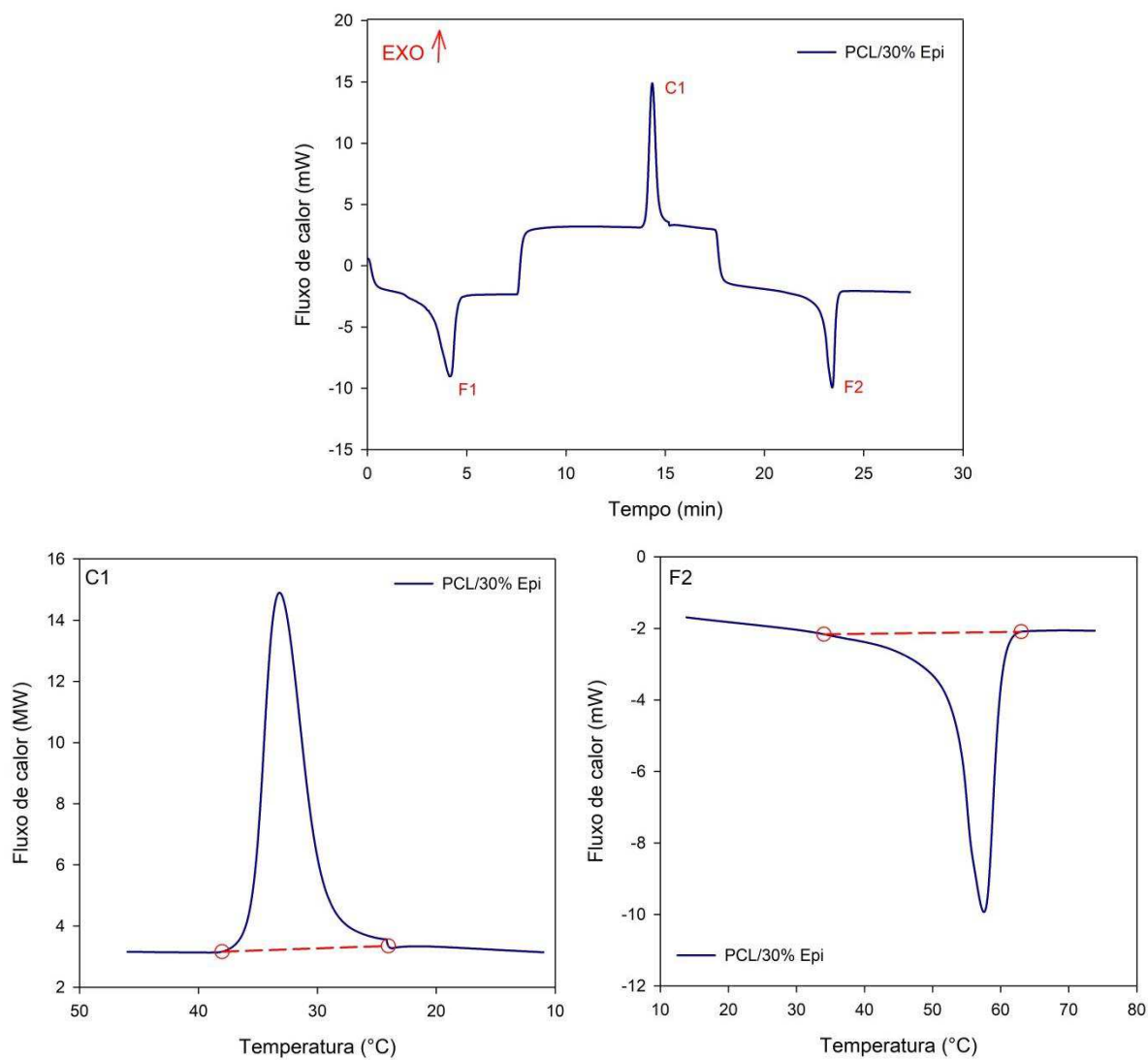


Figura 41 - Curvas DSC para o compósito PCL/30% Epi.

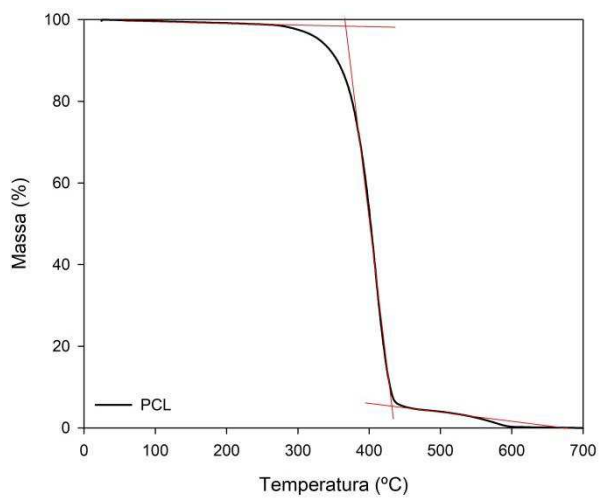


Figura 42 - Curva termogravimétrica da PCL.

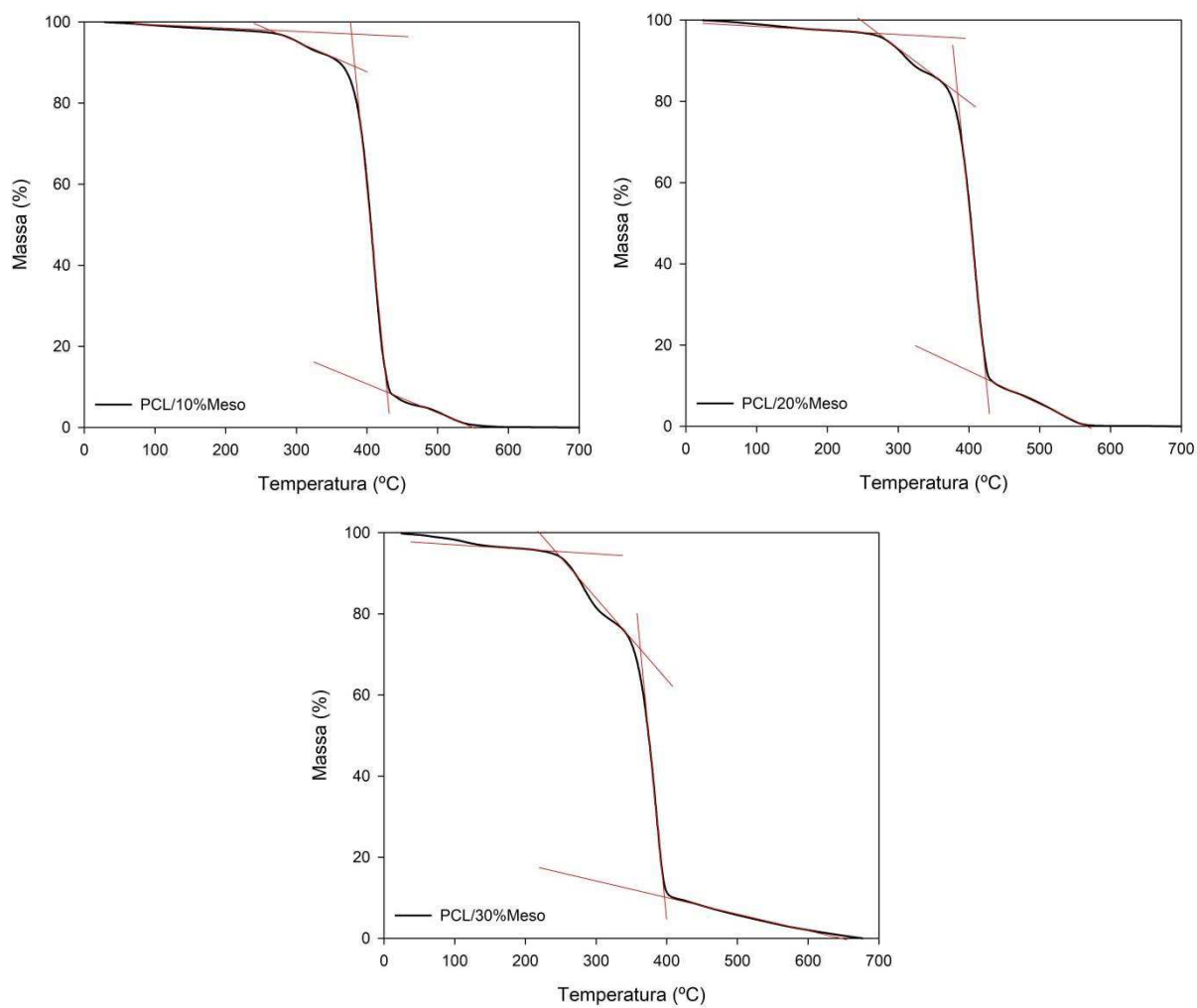


Figura 43 - Curvas termogravimétricas para os compósitos PCL/Meso contendo 10%, 20% e 30% de mesocarpo de babaçu.

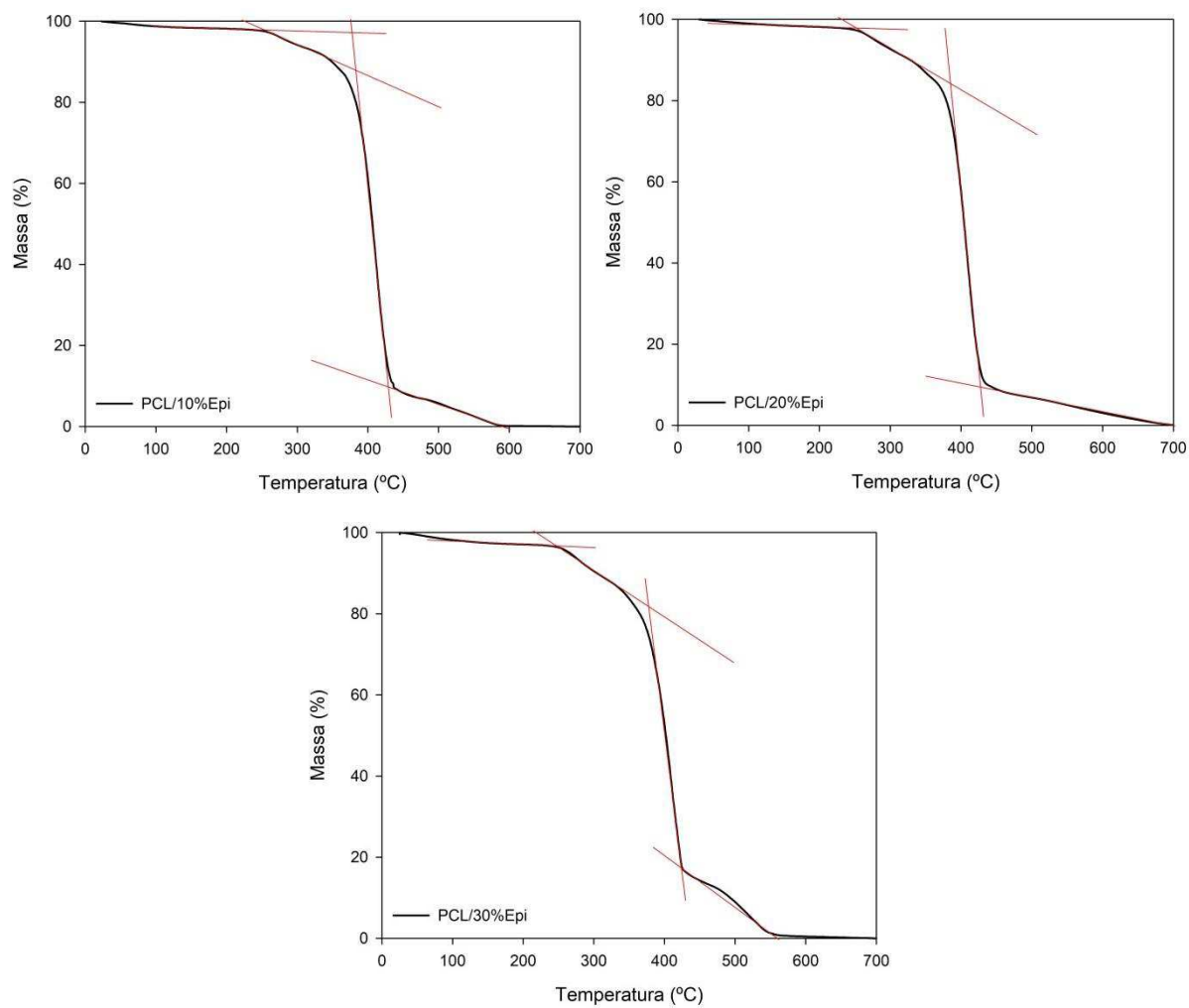


Figura 44 - Curvas termogravimétricas para os compósitos PCL/Epi contendo 10%, 20% e 30% de epicarpo de babaçu.