

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

Nº 241

P

P

E

Q

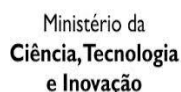


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da cinética de cristalização do compósito
poli(butileno-adipato-co-tereftalato)/fibra de coco**

Jokderlea Correa de Sousa

***Orientadores: Prof^a. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo***



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT

Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural e Biocombustíveis



Estudo da cinética de cristalização do compósito poli(butileno-adipato-co-tereftalato)/fibra de coco

Jokderlea Correa de Sousa
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadores

Prof^a Dra Yêda Medeiros Bastos de Almeida

Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

FEVEREIRO, 2016.

JOKDERLEA CORREA DE SOUSA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO COMPÓSITO
POLI(BUTILENO-ADIPATO-CO-TEREFTALATO)/FIBRA DE COCO**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Tecnologia de Petróleo e Gás Natural

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Yêda M. B. Almeida
Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo

Recife
2016

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

- S725e Sousa, Jokderlea Correa de.
Estudo da cinética de cristalização do compósito poli(butileno-adipato-co-tereftalato)/fibra de coco/ Jokderlea Correa de Sousa - Recife: O Autor, 2016.
78folhas. Il.; Abr.; Sig.; Simb. e Tab.
- Orientadora: Prof^a. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências, Anexos e Apêndices.
1. Engenharia Química. 2. Compósitos. 3. Cristalização. 4. Fibra de coco. 5. PBAT. I. Almeida, I. Almeida, Yêda Medeiros Bastos de. (Orientadora). II. Canedo, Eduardo Luis. III. Título.

UFPE

660.2CDD (22. ed.)

BCTG/2016 - 87

JOKDERLÉA CORRÊA DE SOUSA

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DO COMPÓSITO
POLI(BUTILENO-ADIPATO-CO-TEREFTALATO)/FIBRA DE COCO**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 25 de Fevereiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

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

Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo/UEMa-UFCG
(Co-Orientador)

Prof^ª. Dr^ª. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

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

Prof^ª. Dr^ª. Maria de Los Angeles Perez Palha/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Aos meus sobrinhos Hulda, Júlia, Ester e Bernardo, que só
pelo fato de existirem já tornam minha vida feliz.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, fonte de vida e graça;

À minha orientadora Prof^{ra}. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida pela oportunidade de trabalhar neste projeto, pela paciência, carinho e apoio para a conclusão deste trabalho;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo pela participação fundamental neste trabalho, pelas orientações e sugestões;

Aos alunos Albaniza Tavares, Diêgo Silva, João Emídio da Silva Neto e Maria do Bom Conselho, estudantes do Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEMat) da UFCG, pela disposição e assistência nos experimentos realizados;

Aos integrantes do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) e ao Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) pela fraternidade e pelo espaço cedido;

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

Aos meus pais Derneval e Huldiléa, pelas orações e incentivos. Aos meus irmãos Jokbed, Joktã e Joktânia, meus cunhados e sobrinhos, pelo carinho, paciência e amizade;

Aos meus amigos Sergiane Rafaela, Mércia Barbosa, Carolina Alves, Maressa Melo, Brígida Villar, Laís Alexandre, Nathalia Padilha, Natália Trindade, Levy Paiva e Anderson Santos, pela amizade, incentivo e companheirismo durante esta jornada;

Ao meu amor, Ricardo Batista, pelo incentivo, compreensão e paciência;

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudou-se compósitos poliméricos obtidos a partir de um poliéster biodegradável e fibra de coco (*Cocus nucifera*), uma fibra abundante na região Nordeste e para a qual não existem relatos na literatura de sua utilização em compósitos com o poli(butileno-adipato-co-tereftalato)(PBAT). O uso de fibra de coco nas formulações é uma alternativa para redução de custos, pois propõe uma substituição parcial do polímero a ser utilizado. Estudou-se a influência da fibra sobre as propriedades reológicas e térmicas dos compósitos. As fibras naturais foram secas e classificadas antes de sua utilização. Foi realizado um teste preliminar por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) com o PBAT onde foi definida a temperatura de fusão para o processamento no reômetro. Compósitos de PBAT e fibra de coco foram preparados com formulações de 10, 20, 30, 40 e 50% em massa de fibra em um misturador interno. Foi possível quantificar a dependência do torque com a velocidade de rotação dos rotores pelo índice de pseudoplasticidade através da lei da potência. A avaliação reológica dos compósitos obtidos mostrou a dependência do torque e da temperatura com a quantidade de fibra adicionada. Foi realizado um estudo sobre a cristalização dos compósitos com 10, 20 e 30% de fibra comparando com o polímero puro, submetido as mesmas condições de preparação. A análise dos resultados obtidos pelo DSC indicou que a adição de fibras nos compósitos alterou a temperatura de cristalização para valores mais elevados, sugerindo que as fibras podem ter um efeito nucleante. Os compósitos quando submetidos a variações nas velocidades de resfriamento, mostraram que o processo de cristalização se altera, deslocando os picos de cristalização para temperaturas menores, conforme aumentava a velocidade de arrefecimento. Foi construído o modelo cinético de Pseudo-Avrami para o compósito PBAT/10% fibra de coco, pois seus parâmetros de cristalização apresentaram desvios menores ou próximos de 10% em relação ao PBAT puro. Houve boa adequação dos modelos aos dados experimentais nas três taxas de resfriamento utilizadas.

Palavras-chave: Compósitos. Cristalização. Fibra de coco. PBAT.

Abstract

In this work, it was studied polymer composites made from a biodegradable polyester and natural coconut fibre (*Cocus nucifera*). Great abundance of this fibre can be found in the northeast areas of Brazil, and there are no reports in the literature of its use in polymer composites with poly (butylene-adipate-co-terephthalate). The use of coconut fiber in the formulations is an alternative for reducing costs, because it proposes a partial replacement for the polymer to be used. The study assessed the effects of the fibre on rheological and thermal properties of the biocomposites. Natural fibres were dried and classified before its utilization. Initially, the PBAT characterization was performed by differential scanning calorimetry in which were defined the melting temperature for processing in the rheometer. Composites of PBAT and coconut fibre were prepared with formulations containing 10, 20, 30, 40 and 50% in mass of fibre in the internal mixer. It was possible to quantify the dependence of torque with rotor speeds by the pseudoplasticity index through the power law. The rheological evaluation of the obtained composites showed the dependency on torque and temperature with the amount of fiber added. A study was conducted on composites crystallization of 10, 20 and 30% of fibre comparing it to the pure polymer submitted to the same conditions of preparation. Analysis of the results obtained by DSC indicated that the addition of fibres in the composite altered the crystallization temperature to higher values, suggesting that the fibres may have a nucleating effect. The composites when exposed to variations in the cooling rates, showed that the crystallization process is changed, displacing the crystallization peaks to lower temperatures as the cooling rate was increased. It was built the kinetic model of Pseudo-Avrami for the composite PBAT/10% coconut fibre, because its crystallization parameters showed lower error values or near 10% compared to pure PBAT. There was a good adjustment between models and experimental data in the three cooling rates utilized.

Keywords: Composites. Crystallization. Coconut/coir fibers. PBAT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Reação de formação do PBAT	17
Figura 2:	Seção de corte de um coco	20
Figura 3:	Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno	23
Figura 4:	Fluxo de calor em função do tempo para o PBAT	26
Figura 5:	Misturador interno Haake Rheomix 3000	34
Figura 6:	Fluxograma da preparação dos compósitos	35
Figura 7:	DSC Mettler Toledo	38
Figura 8:	Temperatura (a) e torque (b) no processamento das três amostras do compósito PBAT/30% fibra	39
Figura 9:	Detalhe do torque da Figura 7 (b) no intervalo de tempo terminal (12-15 min de processamento), para três amostras do compósito PBAT/30% fibra processadas nas mesmas condições	40
Figura 10:	Temperatura (a) e torque (b) versus tempo para amostras de PBAT puro processadas a diferentes velocidades de rotação dos rotores (indicadas)	41
Figura 11:	Detalhe da Figura 9. Temperatura (a) e torque (b) versus tempo no intervalo de tempo “terminal” (12-15 min de processamento), para amostras de PBAT puro processadas a diferentes velocidades de rotação dos rotores (indicadas).	42
Figura 12:	Torque médio ajustado à temperatura de referência $T_0 = 160^\circ\text{C}$ no intervalo de 12 a 15 min de processamento versus a velocidade nominal de rotação dos rotores. A linha reta corresponde à regressão linear dos dados	43
Figura 13:	Temperatura (a) e torque (b) versus tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/fibra de coco com diferentes teores de carga (indicadas) ..	44
Figura 14:	Torque <i>versus</i> tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/fibra de coco com diferentes teores de carga (indicadas)	45
Figura 15:	Razão de torques versus fração volumétrica de carga; linha de traços: modelo	47
Figura 16:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) versus temperatura para três amostras do compósito PBAT/30% fibra processadas nas mesmas condições. ..	49
Figura 17:	Curvas de cristalização para o PBAT puro e compósitos à taxa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$..	51

Figura 18:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) <i>versus</i> temperatura para o PBAT puro e os compósitos nas três composições indicadas, processados nas mesmas condições à taxa de 4 °C/min	51
Figura 19:	Curvas de cristalização para o PBAT puro e compósitos à taxa de 8 °C/min ..	53
Figura 20:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) <i>versus</i> temperatura para o PBAT puro e os compósitos nas três composições indicadas, processados nas mesmas condições à taxa de 8 °C/mi	53
Figura 21:	Curvas de cristalização para o PBAT puro e compósitos à taxa de 16 °C/min.	53
Figura 22:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) <i>versus</i> temperatura para o PBAT puro e os compósitos nas três composições indicadas, processados nas mesmas condições à taxa de 16°C/min	55
Figura 23:	Curvas de cristalização para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	56
Figura 24:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) <i>versus</i> temperatura para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	56
Figura 25:	Curvas de cristalização para o compósito PBAT/20% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	58
Figura 26:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) <i>versus</i> temperatura para o compósito PBAT/20% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	58
Figura 27:	Curvas de cristalização para o compósito PBAT/30% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	59
Figura 28:	Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) <i>versus</i> temperatura para o compósito PBAT/30% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	59
Figura 29:	Resultados experimentais (linha contínua) e resultados preditos pelo modelo de Pseudo-Avrami para fração cristalizada <i>versus</i> temperatura para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	61
Figura 30:	Erro absoluto <i>versus</i> fração cristalizada experimental para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Propriedades do Ecoflex® comparadas com LDPE	18
Tabela 2:	Resultados dos cálculos das massas dos compósitos PBAT/fibra de coco, onde w é fração mássica, m é massa e ρ a densidade do sistema	36
Tabela 3:	Valores médios de temperatura (T) e torque (Z) nos últimos três minutos de processamento para as três amostras de PBAT/30% de fibra	40
Tabela 4:	Valores médios de temperatura e torque nos últimos três minutos de processamento para as três diferentes velocidades de rotação	42
Tabela 5:	Valores médios de temperatura, torque e taxa de decréscimo do torque ajustado nos últimos cinco minutos de processamento	45
Tabela 6:	Valores calculados para fração volumétrica, torque ajustado e razão de torques nos últimos três minutos de processamento	47
Tabela 7:	Dados extraídos do programa integral para as três amostras analisadas	49
Tabela 8:	Dados referentes as amostras, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 4 °C/min	52
Tabela 9:	Dados referentes as amostras, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 8 °C/min	54
Tabela 10:	Dados referentes as amostras, extraídos do programa integral, para as amostras à taxa de 16 °C/min	55
Tabela 11:	Dados referentes ao compósito PBAT/10% fibra de coco	57
Tabela 12:	Dados referentes ao compósito PBAT/20% fibra de coco	58
Tabela 13:	Dados referentes ao compósito PBAT/30% fibra de coco	60
Tabela 14:	Parâmetros do modelo de Pseudo-Avrami	62

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PBAT	poli(butileno-adipato-co-tereftalato)
LDPE	polietileno de baixa densidade
PHA	poli(hidroxi-alcanoatos)
PHB	poli(hidroxi butirato)
PHBV	poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)
PBS	poli(sucinato de butileno)
PCL	poli(caprolactana)
PLA	poli(ácido lático)
PET	poli(tereftalato de etileno)
Z	torque [Nm]
Z*	torque ajustado (ou corrigido) [Nm]
\bar{Z}	torque médio [Nm]
\bar{T}	temperatura média [°C]
N	velocidade nominal de rotação dos rotores por minuto [rpm]
T ₀	temperatura de referência arbitrária [°C]
n	índice de pseudoplasticidade
k	constante de proporcionalidade
β'	coeficiente de temperatura da viscosidade [°C ⁻¹]
ρ _s	densidade da carga [g/cm ³]
ρ _p	densidade da matriz nas condições de processamento [g/cm ³]
ζ	razão dos torques
φ	fração volumétrica
w	teor ou fração mássica
φ _m e p	parâmetros que dependem da forma e tamanho das partículas
T _m	temperatura de fusão [°C]
T _c	temperatura de cristalização [°C]
ΔH	calor latente de mudança de fase [J/g]
m _s	massa da amostra [mg]
J(t)	fluxo de energia entre a amostra e a vizinhança [J]
ΔH _c	calor latente de cristalização [J/g]
ΔH _m	calor latente de fusão [J/g]
X	cristalinidade absoluta [%]
x	cristalinidade relativa [%]
τ	tempo medido desde o início do evento de cristalização não isotérmica [min]
K' = K'(φ)	parâmetro do modelo de Pseudo-Avrami
n	parâmetro do modelo de Pseudo-Avrami
DSC	calorimetria diferencial exploratória
f	fator de preenchimento [%]
V _F	volume livre da câmara de processamento [cm ³]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO	14
1.1.1	Objetivos específicos	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	15
2.1.1	PBAT	16
2.2	FIBRAS VEGETAIS	18
2.1.1	Fibra de coco	19
2.3	COMPÓSITOS	21
2.4	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	22
2.5	CRISTALIZAÇÃO DO PBAT EM COMPÓSITOS	25
2.5.1	Modelagem cinética: Pseudo-Avrami	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	MATERIAIS	33
3.2	MÉTODOS	33
3.2.1	Análise granulométrica	33
3.2.2	Estudo reprodutibilidade I	33
3.2.3	Estudo da velocidade dos rotores	34
3.2.4	Preparação dos compósitos	34
3.2.5	Estudo de reprodutibilidade II	36
3.2.6	Estudo da cinética de cristalização	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS	39
4.1.1	Reprodutibilidade I	39
4.1.2	Efeito da velocidade dos rotores	40
4.1.3	Efeito do teor de fibra	44
4.2	ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DO PBAT PURO E DOS COMPÓSITOS PBAT/FIBRA DE COCO	48
4.2.1	Reprodutibilidade II	48

4.2.2	Compósitos PBAT/fibra de coco	50
<i>4.2.2.1</i>	<i>Efeito do teor da fibra na cristalização do compósito PBAT/fibra de coco</i>	<i>50</i>
<i>4.2.2.2</i>	<i>Efeito da taxa na cristalização do compósitos PBAT/fibra de coco</i>	<i>56</i>
4.2.3	Modelagem cinética de Pseudo-Avrami	60
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	63
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE	74
	ANEXO	76

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais propriedades dos plásticos é a durabilidade. Isto permite que os mesmos possuam diversas áreas de aplicações, como embalagens para conservação de alimentos, produtos médicos, isolamento térmico, entre outros. No entanto, a má gestão com o descarte desses materiais após utilização é um problema significativo e tem gerados impactos negativos no meio ambiente (UNEP, 2015; OKADA, 2002).

Buscando soluções para esses problemas, o setor industrial de materiais plásticos em geral, tem procurado adotar políticas, ecologicamente, favoráveis como o uso racional dos recursos naturais, dando preferência a materiais de fontes renováveis na produção de polímeros e/ou desenvolvimento de produtos que são biodegradáveis. Um grande número de empresas tem investido neste mercado de novas aplicações e inovações. Segundo estudo realizado por Kaiser (2012), o consumo de polímeros biodegradáveis deve aumentar dos atuais 10-15% para 25-30% até 2020.

Um exemplo de polímero biodegradável que surgiu devido a essas novas demandas é o poli(butileno-adipato-co-tereftalato (PBAT). É produzido em larga escala pela BASF e possui uma diversidade de aplicações como embalagem, sacos de compostagem, filmes para agricultura, e revestimentos (YAMAMOTO *et al*, 2002).

No entanto, em algumas aplicações, verifica-se limitações quanto ao uso de determinados polímeros biodegradáveis, principalmente quando existe a necessidade de melhores propriedades térmicas e mecânicas. A fim de promover melhorias nessas propriedades, tem-se buscado utilizar tecnologias na manufatura de compósitos com fibras lignocelulósicas (SATYANARAYANA, 2010).

O desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes de polímeros biodegradáveis e reforços de fibras naturais é objeto de estudo recente e tem recebido boa aceitação (SISTI *et al.*, 2016; GURUNATHAN, MOHANTY e NAYAK, 2015; MIR *et al.*, 2013; VIEIRA, 2010). A inclusão de fibras naturais em matrizes poliméricas é uma das formas de se obter materiais com qualidades melhores, aumentando sua biodegradabilidade. Materiais celulósicos são utilizados como reforço pois apresentam propriedades como resistência à tração e módulo elástico,

características necessárias para alguns compósitos. Essas fibras não são abrasivas, possuem baixas densidades e apresentam menores custos em relação a fibras sintéticas (ALVES *et al.*, 2010).

O uso de fibra de coco como elemento de reforço é uma forma de reaproveitamento de um resíduo agrícola e os compósitos produzidos são ambientalmente viáveis e podem contribuir para a pesquisa acadêmica, a fim de enriquecer o conhecimento sobre estes materiais na forma de compósitos (PEREIRA, 2012).

Esta nova geração de compósitos biodegradáveis, contribuem para o desenvolvimento sustentável, gerando produtos ecologicamente corretos que são potenciais competidores em aplicações diversas, tais como, embalagens, partes automotivas, móveis e bens de consumo (SANYANG *et al.*, 2016; MOHANTY, MISRA e DRZAL, 2005).

1.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo estudar a influência da fibra de coco nas propriedades térmicas de compósitos poliméricos com matriz de poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) reforçados com essa fibra.

1.1.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar os compósitos PBAT/Fibra vegetal de coco.
- Caracterizar os compósitos PBAT/Fibra vegetal de coco, analisando a influência das diferentes composições nos parâmetros reológicos e no comportamento da cristalização.
- Estudar a modelagem macrocinética através do modelo de Pseudo-Avrami.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. POLÍMEROS BIODegradáveis

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), Norma D883 de 2000, os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação é resultado da ação de micro-organismos como bactérias, fungos e algas. Geralmente, tais polímeros são poliésteres que possuem ligações éster hidrolisáveis e, por esta razão, são facilmente atacados por micro-organismos através de hidrólise (ROSA e PARTANO FILHO, 2003).

Inicialmente, polímeros biodegradáveis foram propostos como uma alternativa de soluções, ambientalmente, favoráveis, buscando a redução dos resíduos gerados. No entanto, com o apelo ambiental nos últimos anos, esta classe de materiais tem gerado um número significativo de pesquisas e tem sido uma alternativa complementar a outros materiais utilizados, principalmente, para atender a demandas específicas, por exemplo, na indústria de embalagens, utensílios agrícolas, bens consumíveis, produtos higiênicos, entre outros (BASTIOLI, 2005).

No Brasil essa realidade não é diferente, pois além do crescimento da reciclagem em volume e qualidade dos produtos reciclados, um projeto cooperativo deu início a estudos para produção de plásticos biodegradáveis. O principal representante deste estudo é o poli(b-hidroxibutirato) (PHB), que tem propriedades físicas e mecânicas semelhante ao polímero sintético polipropileno (PP) (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Quando comparados com os polímeros convencionais, o mercado dos polímeros biodegradáveis é relativamente novo. O crescimento deste mercado é confirmado com o aumento dos números apresentados no setor em que estão inseridos estes materiais. A longo prazo, o consumo de polímeros biodegradáveis deve aumentar dos atuais 10-15% para 25-30% até 2030 (KAISER, 2014) e, com o consumo desses polímeros, ocorrerá uma redução do consumo de petróleo entre 15 a 20% até 2025 (BIOPLASTICS MARKET WORLDWIDE, 2015).

Uma das formas de classificar os polímeros biodegradáveis é através da fonte de obtenção. Segundo Avérous (2008), podem ser classificados a partir de quatro fontes, como: produtos de biomassa, de micro-organismos, da biotecnologia e de produtos petroquímicos. Os

poliésteres compõem os polímeros produzidos por três das quatro fontes citada e, são organizados em dois grupos: alifáticos e aromáticos.

Entre os poliésteres alifáticos de origem microbiana tem-se os poli(hidroxi alcanos) (PHA), como por exemplo o poli(hidroxibutirato) - PHB e o poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV. Como exemplo de polímeros de origem petroquímica, tem-se o poli(sucinato de butileno) - PBS e a poli(caprolactona) - PCL. Já o poli (ácido láctico) – PLA é um exemplo de polímero obtido pela rota biotecnológica. O poli(butileno-adipato-co-tereftalato) – PBAT é um exemplo de poliéster aromático.

Em geral, os poliésteres alifáticos possuem propriedades mecânicas inferiores aos poliésteres aromáticos, no entanto, são biodegradáveis (PELLICANO, 2008). Como exemplo de poliéster aromático biodegradável, tem –se o PBAT, um copolímero alifático-aromático.

2.1.1. PBAT

O poli(butileno-adipato-co-tereftalato) ou PBAT, conhecido comercialmente por Ecoflex® (BASF, 1995), é um copolímero obtido a partir de 1,4-butanodiol, ácido adípico, ácido tereftálico e estruturas modulares, estruturas estas que são de segredo industrial (YAMAMOTO *et al*, 2002). Sua composição é dada por 22, 2 mol% de ácido tereftálico, 27,8 mol% de ácido adípico e 50 mol% de 1,4-butanodiol e pequenas quantidades de diácidos e dióis (WITT *et al.*, 2001). A Figura 1 apresenta a reação de formação do PBAT, com “n” aproximadamente igual a “m”.

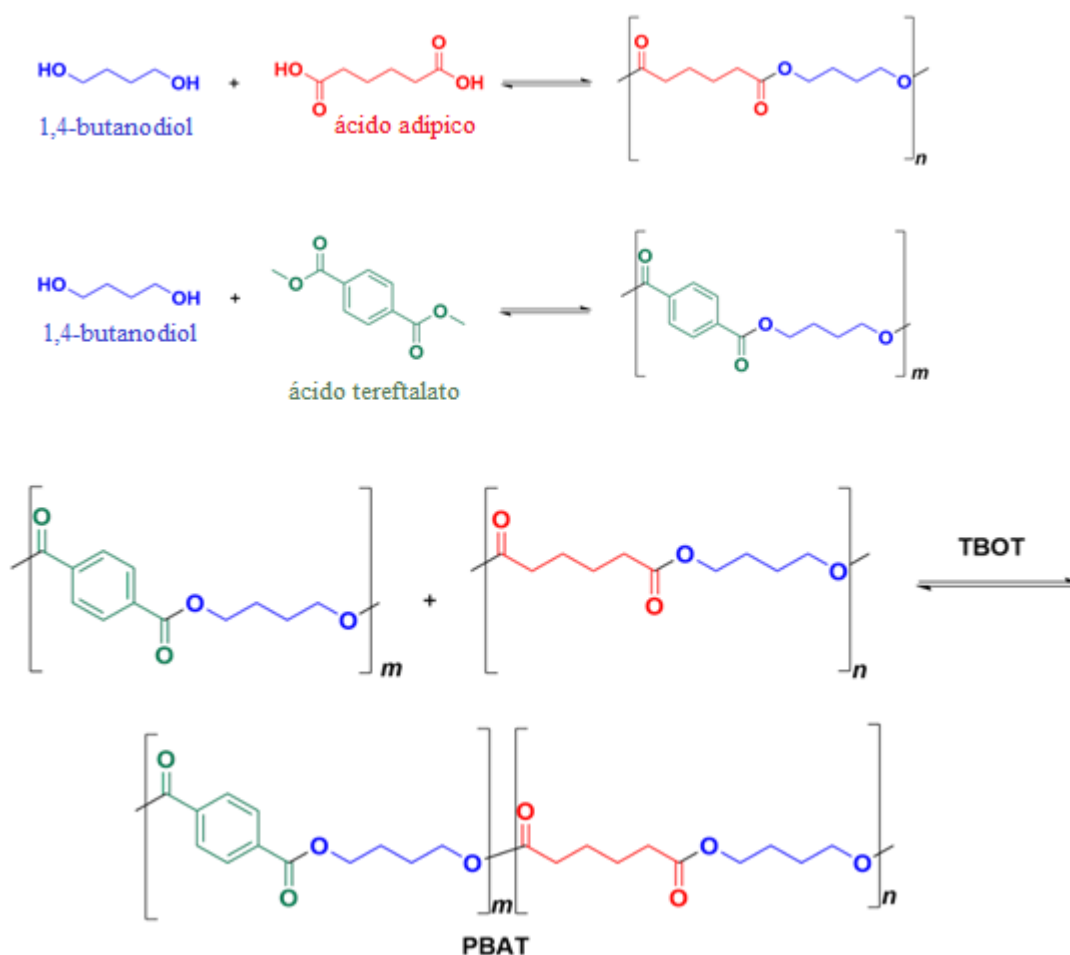


Figura 1: Reação de formação do PBAT.

Fonte: Adaptado de ZHAO *et al*, 2010.

O PBAT é um polímero que possui características de processamento semelhante ao polietileno de baixa densidade (LDPE) (Tabela 1), significando que é possível utilizar os mesmos equipamentos de fabricação de polietileno, como por exemplo as linhas de produção de filmes (YAMAMOTO *et al*, 2002). Para Witt *et al*. (2001), este copoliéster supera algumas desvantagens apresentadas por polímeros alifáticos pois combina propriedades mecânicas com biodegradabilidade.

Tabela 1. Propriedades do Ecoflex[®] comparadas com LDPE

Propriedade	(Ecoflex[®])	(LDPE)
Densidade mássica (ISO 1183) [g/cm³]	1,25-1,27	0,922-0,925
Índice de fluidez – 190°C, 2,16 kg (ISO 1113) [g/10min]	2,7-4,9	-
Volume fundido-MVR 190°C, 2,26 kg (ISO 1113) [ml/10 min]	2,5-4,5	0,6-0,9
Ponto fusão (DSC)[°C]	110-120	111
Ponto amolecimento Vicat (ISO 306) [°C]	80	96
Dureza Shore D (ISO 868)	32	48
Transparência (ASTM D 1003) [%]	82	89
Tensão ruptura (ISO 527) [N/mm²]	32/36	26/20
Alongamento (ISO 527) [%]	580/820	300/600
Taxa de permeação ao oxigênio [cm³/ (m²*d*bar)]	1600	2900
Taxa de permeação ao vapor de água [g/(m²*d)]	140	1,7

Fonte: Adaptado de YAMAMOTO *et al*, 2002.

Estudos de biodegradabilidade mostram que o PBAT é totalmente biodegradável no solo em 4 meses, enterrado entre 10 e 40 cm abaixo da superfície (WENG *et al.*, 2013; Al-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2012; WU, 2011).

As propriedades de permeabilidade seletiva e facilidade de degradação do Ecoflex[®] são consideradas nas possibilidades de uso, principalmente onde se necessita de um plástico que após descartado possa ser compostável, resistente ao rasgo, resistente à perfuração, capaz de receber impressão. O PBAT também possui alta permeabilidade ao vapor de água, o que contribui para a inibição de crescimento de fungos e possibilita seu uso em embalagens de alimentos

(YAMAMOTO *et al*, 2002; MÜLLER, KLEEGERG e DECKWER, 2001; MÜLLER *et al*, 1998).

2.2. FIBRA VEGETAL

De acordo com sua origem na natureza, as fibras naturais são classificadas em três grupos, podendo ser de procedência animal, vegetal e mineral. No Brasil, por sua diversidade, há uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas. Esta heterogeneidade de fibras permite várias aplicações e agrega importância para a realização de pesquisas que visam a utilização desses materiais em outras áreas (ANNUNCIADO, 2005).

Uma das classificações das fibras naturais vegetais é de acordo com a localização de onde foi retirada na planta, podendo ser de sementes, da casca, das folhas e das frutas. Elas são constituídas, essencialmente, por celulose (60-80%), hemicelulose (20-30%), lignina (5-20%) e outros constituintes (20%), os quais deste, em sua maioria são compostos orgânicos com diversas funções químicas. As propriedades de cada fibra dependem do teor e da proporção dos componentes constituintes, do tipo de fibra, da espécie de árvore, da qualidade das fibras, entre outras (GUTIÉRREZ, 2011; SOLER, VITALI e MUTO, 2007; BLEDZKI, FARUK e SPERBER, 2006).

Uma das principais vantagens para se utilizar as fibras naturais vegetais está na ampla disponibilidade destes materiais por serem de fontes renováveis. As fibras naturais podem ser utilizadas *in natura* ou após beneficiamento, possuem baixo custo e são menos abrasivas que as fibras artificiais, o que implica em um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento (BLEDZKI e GASSAN, 1999; D'ALMEIDA, CALADO e BARRETO, 2005)

As fibras naturais, como por exemplo munguba, juta, sisal, coco, entre outras, possuem um enorme potencial de aplicação em diversas áreas, como no setor automotivo, construção civil, têxtil, indústria aeroespacial, em telefones celulares e indústrias biomédicas. A vantagem de usá-las reside no fato de serem biodegradável, não-tóxicas, e por serem facilmente recicladas (DONG *et al*, 2014; NAYAK, MOHANTY e SAMAL, 2009).

Faruk *et al.* (2012) realizaram estudo para ampliar o uso de fibras naturais em compósitos poliméricos, buscando sempre a melhoria no desempenho destes materiais. A capacidade de reforço de uma fibra natural em um compósito polimérico depende de diferentes fatores; como: composição química, as dimensões das células, propriedades físicas e mecânicas da fibra, e, a interação entre a fibra e o polímero.

Embora as fibras vegetais possuam resistência à tração e módulo de elasticidade ligeiramente menores que a fibra de vidro, elas têm uma densidade menor, e isto se torna particularmente importante, pois o peso de uma estrutura constituída com estes materiais pode ser reduzido sem grandes perdas nas propriedades (MOHANTY, MISRA e DRZAL, 2005).

2.2.1. Fibra de coco

Caracterizada como uma fibra de fruto ou semente, a fibra de coco extraída da planta *Cocos nucifera* é uma das fibras naturais mais baratas e abundantes no Nordeste brasileiro e boa parte da produção nacional de água de coco, coco verde e maduro vem dessa região do Brasil. A massa do coco é formada de, aproximadamente, 30% de coco que é utilizado na indústria alimentícia, e 70% de casca. As fibras são retiradas entre as cascas internas e externas (mesocarpo) do fruto, como mostrado na Figura 2 (SATAPATHY e KOTHAPALLI, 2015; SENHORAS, 2003).



Figura 2: Seção de corte de um coco.

Fonte: Autor.

O crescimento do consumo de cocos, em geral, e a industrialização de água de coco tem por consequência o aumento das quantidades de resíduos sólidos gerados, formados em sua

maioria pelas cascas, as quais representam em torno de 70% da massa do fruto. Esses resíduos, podem levar mais de oito anos para sua completa degradação. Com tamanha produção, é necessário encontrar aplicações que visem ao reaproveitamento desta enorme quantidade de fibra, buscando a diminuição dos resíduos sólido e redução do impacto ambiental causado por esta atividade (JANG *et al*, 2012; MORAES, 2013; CARRIJO, LIZ e MAKISHIMA, 2002).

Esse material possui características atrativas para inovações, pois é uma fibra dura, o que lhe confere elevados índices de rigidez e dureza em razão do alto teor de lignina, entre 41 e 45%, durável e resistente, relativamente à prova d'água e tem alta resistência à abrasão (DONG *et al*, 2014; SENHORAS, 2003). Essas propriedades estão sendo cada vez mais estudadas como reforço em matrizes poliméricas (HUSSAIN, PANDURANGADU e PALANIKUAMR, 2011; SATAPATHY e KOTHAPALLI, 2015; DONG *et al*, 2014; ROY *et al*, 2014).

As cascas de coco vêm sendo aproveitadas por algumas indústrias automobilísticas e de beneficiamento de coco, como também instituições de pesquisas que buscam novas tecnologias que permitam encontrar novas aplicações para o resíduo do coco. É possível obter mais de trinta produtos através do beneficiamento da casca do coco, como por exemplo substrato agrícola, tubo de drenagem usado em irrigação, telas para contenção de erosão, confecção de cordas, estofamento de automóveis, tapetes, escovas, dentre outras (CARRIJO, LIZ e MAKISHIMA, 2002; TOLEDO FILHO *et al*, 2003; SENHORAS, 2003).

Várias pesquisas na área de materiais poliméricos e compósitos estão sendo realizadas a fim de buscar novas utilizações para as fibras vegetais, garantindo a preservação ambiental e sustentabilidade. Como por exemplo, a fibra de coco vem ganhado espaço atuando como reforço em matrizes poliméricas. Suas propriedades como rigidez, dureza e estabilidade térmica, contribuem para elevar tais índices em compósitos que necessitam dessas características (SILVA *et al*, 2009; ZINI e SCANDOLA, 2011; LOMELÍ-RAMÍREZ *et al*, 2014).

2.3. COMPÓSITOS

Compósitos são materiais formados pelo arranjo de dois ou mais materiais. São constituídos pela fase contínua (matriz) e a fase descontínua (a carga) envolta pela matriz, onde cada fase permanece com suas características individuais (CALLISTER, 2005).

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; GEORGE e THOMAS, 1997).

Com a finalidade de promover melhorias nas propriedades dos polímeros biodegradáveis, tem-se buscado utilizar tecnologias como a nanotecnologia e a manufatura de compósitos com fibras lignocelulósicas (SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009).

O desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes de polímeros biodegradáveis e reforços de fibras naturais é objeto de estudo recente e tem recebido boa aceitação, visto que as fibras naturais são materiais que ocorrem em grande quantidade na natureza, sendo considerados de fontes ilimitadas e de baixo custo como matéria-prima (VIEIRA, 2010).

As propriedades físicas e mecânicas de um compósito polimérico reforçado com fibras naturais dependem de fatores como: propriedades individuais dos materiais constituintes (matriz e carga), grau de dispersão, concentração e orientação da carga, geometria (forma e tamanho) da carga, razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro), bem como da natureza da região interfacial (CANEVAROLO JR, 2004).

Muitos estudos utilizando fibras naturais na produção de compósitos tendo como matriz um polímero biodegradável, mostram que, em geral, estes materiais apresentaram ganho de propriedades (SATYANARAYANA, 2010; MORREALE *et al.*, 2008; SINGH, MOHANTY e MISRA, 2010).

Tânase *et al.* (2015) estudaram a influencia da fibra de celulose no biocompósito com PHB. A presença da fibra proporcionou uma diminuição da viscosidade, facilitando o processamento, bem como diminuiu a temperatura de fusão, fazendo com que este material seja processado em temperaturas inferiores.

Wu (2011), em seus experimentos, analisou o compósito de PBAT com fibra de sisal nas formulações como 10, 20, 30 e 40% de fibra. Observou que, a partir de 20% de fibra de sisal nos compósitos, a resistência a tração manteve-se constante. Esse comportamento foi atribuído à melhor distribuição das fibras na matriz de PBAT. Outro fato observado foi que a biodegradabilidade dos compósitos aumentou com o teor de fibra. Após um período de 120 dias, o compósito com 40% de fibra teve uma perda de massa em torno de 40% maior que o PBAT puro.

Essabir *et al.* (2016) estudaram o compósito polipropileno (PP)/fibra de coco com um agente de acoplamento. Foi possível obter uma dispersão homogênea da carga no polímero. Os compósitos híbridos mostraram uma melhoria de 50% no módulo de Young e de 8% na resistência a tração quando utilizado agente de acoplamento. As análises térmicas mostraram que houve um aumento da temperatura de degradação do PP puro, o que conferiu uma melhor estabilidade térmica aos compósitos.

Bedin (2014) estudou o compósito com LDPE e fibra de coco *in natura* e modificada nas porcentagens de 10, 20 e 30% de fibra. Através do índice de fluidez dos compósitos, ele observou que a partir da porcentagem de 30% em peso de fibras modificadas, seria inviável o processamento do compósito. Os ensaios de tração indicaram um aumento em torno de 50% da rigidez do material com a inserção de fibra.

2.4. PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

O reômetro de torque é um equipamento que reproduz em menor escala o processamento de materiais poliméricos, podendo ser um misturador interno ou uma extrusora. Nestes equipamentos, a velocidade de rotação dos rotores é pré-determinada, sendo medidos o torque necessário para a fusão e homogeneização da mistura. O misturador interno, possuem uma limitação quanto a produção industrial, pois é operado em bateladas com pequenas quantidades. No entanto, são perfeitamente aplicáveis para estudos acadêmicos (FERRETO, 2006).

Durante o processamento, o misturador fornece registros do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento em função do tempo. O resultado do processamento no misturador é realizado em quatro estágios, os quais são ilustrados na Figura 3.

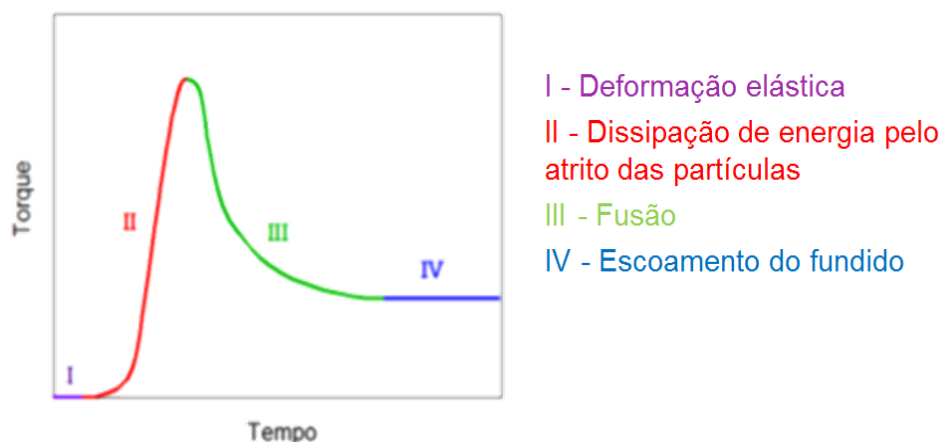


Figura 3: Gráfico exemplificativo de torque versus tempo obtido por um misturador interno.
Fonte: CANEDO e ALVES, 2015.

No estágio I, ocorre a deformação elástica das partículas, onde o torque é aproximadamente nulo. Muitas vezes, esse estágio não é observado, pois o misturador pode iniciar o registro apenas quando há mudança de torque significativa. No segundo estágio, há dissipação de energia pelo atrito entre as partículas de sólido presente e pela deformação plástica das partículas poliméricas, ocorrendo um aumento do torque. No terceiro estágio, acontece a fusão do polímero, fazendo com que o torque diminua. No estágio IV, ocorre a estabilização do torque pelo escoamento do fluido fundido (CANEDO e ALVES, 2015).

Durante o processamento dos polímeros, quando estes apresentam baixas taxas de cisalhamento, possuem um comportamento de um fluido Newtoniano. Quanto sua viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento devido ao desemaranhamento das cadeias poliméricas, ele é então modelado como um fluido pertencente à lei da potência (ZBOROWSKI SOBRINHO, 2011). De acordo com Canedo e Alves (2015), este fluido pode então ser representado pela Equação 1.

$$Z = kN^n \exp\{-\beta'(T - T_0)\} \quad (1)$$

sendo Z o torque produzido [Nm], k a constante de proporcionalidade (que depende do equipamento, do material e das outras condições de processamento), N a velocidade de rotação dos rotores [rpm], n o índice de pseudoplasticidade, T a temperatura medida [°C], T_0 a temperatura de referência arbitrária [°C] e, β' o coeficiente que mede a sensibilidade da viscosidade com a temperatura [°C⁻¹].

É possível eliminar a dependência com a temperatura evidenciada na Equação 1, definindo o torque ajustado (ou corrigido) Z^* , Equação 2, à temperatura de referência T_0 :

$$Z^* = Z \exp\{\beta'(T - T_0)\} \quad (2)$$

Substituindo a Equação 2 na Equação 1, obtém-se a Equação 3 que permite então encontrar a constante de proporcionalidade e o índice de pseudoplasticidade para um determinado polímero ou compósito através do torque e da velocidade de rotação que foi pré-determinada.

$$Z^* = kN^n \quad (3)$$

Canedo e Alves (2015) também propôs que, o torque ajustado terminal pode ser correlacionado com o teor de carga para materiais compósitos e blendas imiscíveis. A correlação se dá pela razão de torques (o torque ajustado terminal para o processamento dos compósitos em relação ao torque para o processamento da matriz nas mesmas condições) com a fração volumétrica da fase dispersa.

A fração volumétrica (ϕ) de fibra de coco é avaliada a partir do teor mássico w a partir da expressão obtida aplicando a “regra das misturas” (Equação 4).

$$\phi = \left(1 + \frac{1-w}{w} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_p} \right)^{-1} \quad (4)$$

sendo ρ_s a densidade cada carga e ρ_p a densidade da matriz nas condições de processamento. Correlacionando a razão dos torques (ζ) com a fração volumétrica (ϕ) em suspensões concentradas de cargas inertes resulta na Equação 5, um modelo semi-empírico de Krieger e Dougherty, testados experimentalmente (CANEDO E ALVES, 2015).

$$\zeta = \frac{\bar{Z}^*(\phi)}{\bar{Z}^*(0)} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-np} \quad (5)$$

em que n é o índice de pseudoplasticidade e os parâmetros ϕ_m e p dependem da forma e tamanho das partículas. O parâmetro ϕ_m é associado com a máxima fração admissível de carga.

2.5. CRISTALIZAÇÃO DO PBAT EM COMPÓSITOS

Os polímeros semicristalinos fundem-se em uma larga faixa de temperaturas devido à distribuição de tamanho das macromoléculas e das fases cristalinas presentes. A temperatura de fusão (T_m) é determinada, por convenção, no ponto em que a taxa de fusão é máxima (no máximo do pico de fusão). Entretanto, Menczel e Prime (2009) preferiram definir a temperatura de fusão no ponto final do pico de fusão, onde toda a cristalinidade desaparece. A temperatura de cristalização (T_c) é, formalmente, determinada no ponto máximo do pico de cristalização.

O pico de cristalização é formado quando ocorre o processo de cristalização de um polímero, no qual há a liberação de calor latente pela mudança de fase, gerando um pico exotérmico como apresentado na Figura 4 (EHRENSTEIN, RIEDEL e TRAWIEL, 2004).

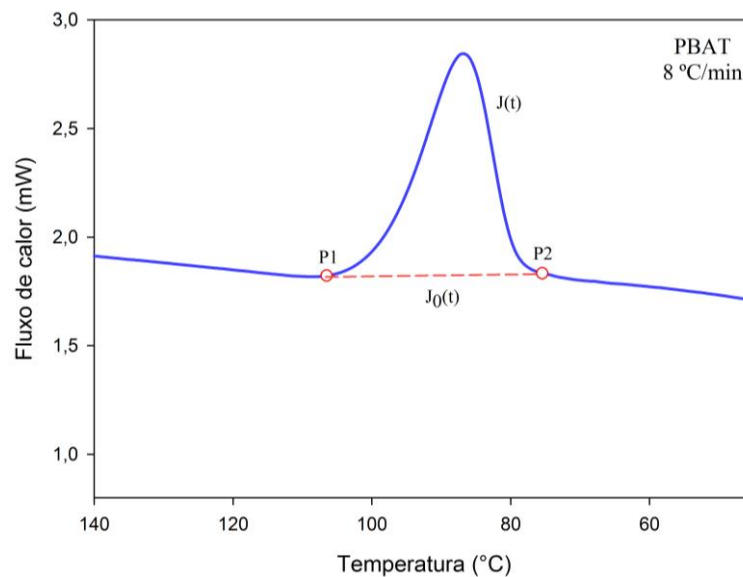


Figura 4: Fluxo de calor em função do tempo para o PBAT.

Fonte: Autor.

Observando a Figura 4, o calor latente de mudança de fase por unidade de massa pode ser estimado integrando, o fluxo de energia entre os pontos inicial (P1) e final (P2), através da Equação 6 (CIPRIANO, 2012).

$$\Delta H = \frac{1}{m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (6)$$

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

Quando se trata de compósitos poliméricos, pode ser conveniente expressar o calor latente por unidade de massa de polímero cristalizável. Nesse caso, substitui-se a massa de amostra pela massa de polímero através da fração mássica da carga (w), obtendo a Equação 7.

$$\Delta H = \frac{1}{(1-w)m_s} \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (7)$$

As equações 6 e 7 são válidas tanto para eventos exotérmicos de cristalização onde é obtido o calor latente de cristalização (ΔH_c), quanto para eventos endotérmicos de fusão onde é obtido o calor latente de fusão (ΔH_m).

Uma boa estimativa dos calores latentes de mudança de fase se consegue ao determinar o ponto inicial e final do evento através da linha de base virtual. Para definir o ponto inicial e final do pico, as linhas de base serão traçadas antes e depois do pico. O ponto inicial será escolhido como o menor tempo em que o sinal do fluxo de energia se separa da linha de base anterior (P1) e, o ponto final, o menor tempo que o sinal do fluxo de energia se confunde novamente com linha de base posterior (P2), como pode ser observado na Figura 4 (CANEDO, 2015).

Se as linhas de base antes e depois do pico divergirem, substancialmente, ou se o pico for bastante assimétrico é preciso determinar a chamada “linha de base sigmoide”, tangente à linha de base anterior no ponto inicial e à linha de base posterior no ponto final (MENCZEL e PRIME, 2009).

A cristalinidade absoluta X (%) de um polímero pode ser obtida pela Equação 8, a partir do calor latente de fusão ΔH :

$$X = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (8)$$

sendo que, ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino.

Para a cristalização a partir do fundido, durante o resfriamento da amostra, utiliza-se o um procedimento semelhante, levando em consideração a variação de ΔH_m^0 com a temperatura (Equação 9).

$$X' = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0(T_c)} * 100\% \quad (9)$$

O calor latente de fusão de um polímero 100% cristalino à temperatura de cristalização T_c < T_m pode ser obtido através da Equação 10.

$$\Delta H_m^0(T_c) = \Delta H_m^0(T_m) - \Delta \bar{C}_p \cdot (T_m - T_c) \quad (10)$$

sendo $\Delta \bar{C}_p$ a diferença entre os calores específicos do polímero 100% amorfo e 100% cristalino.

Taxas médias de cristalização podem ser definidas em termos da variação de cristalinidade relativa, através da Equação 11.

$$\bar{C}_{a-b} = \frac{x_b - x_a}{t_b - t_a} \quad (11)$$

em que, x_a é a cristalinidade relativa no tempo t_a e x_b é a cristalinidade relativa no tempo t_b . Outra medida da taxa de cristalização bastante utilizada na literatura é o tempo necessário para obter uma cristalinidade relativa de 50% (*crystallization half-time*) (Equação 12).

$$\tau_{1/2} = t_{50\%} - t_{0,1\%} \quad (12)$$

Muitos estudos estão sendo realizados sobre a cristalização para uma maior compreensão da atuação da carga nos compósitos. Pinheiro, Morales e Mei (2014) estudou as propriedades do compósito de PBAT/fibra de munguba, com propriedades semelhantes às de outras fibras naturais mais comumente utilizadas em compósitos. Para os dois tipos de fibra utilizadas (natural e tratada) o processo de cristalização foi iniciado em uma temperatura mais elevada, deslocando a temperatura do pico de cristalização para temperaturas mais altas em relação ao PBAT puro. A fibra utilizada como reforço na matriz polimérica provavelmente foi responsável por uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz polimérica, o que antecipou o processo de cristalização.

Um estudo realizado por Feng *et al.* (2014) mostrou a influência de nanoplaquetas de carbono em um compósito com PBAT. Para o PBAT puro, ocorreu a redução da temperatura de cristalização com aumento da velocidade de resfriamento. As amostras de compósitos também apresentaram temperaturas de cristalização mais elevada do que a do PBAT puro, sugerindo que a presença das nanoplaquetas tiveram um efeito nucleante. Entretanto, foram obtidos baixo grau de cristalinidade para todas as amostras, incluindo o PBAT (7-10%), indicando, que neste caso, não foram dependentes das velocidades de resfriamento e cargas de grafite. A cinética de cristalização total da PBAT puro e seus compósitos pôde ser bem descrita pelos modelos de Ozawa e Mo.

Yang e Qiu (2010) estudaram o compósito de PBAT com argila (C30B) com diferentes taxas de resfriamento, comparando com o PBAT puro nas mesmas condições. Com o incremento do teor de argila presente, a temperatura deslocou-se para uma faixa de temperaturas elevadas. Além disso, os valores da temperatura do pico de cristalização do PBAT puro e dos nano compósitos diminuíram com o aumento das taxas de arrefecimento, pois as amostras não possuíam tempo suficiente para cristalizar em velocidades de arrefecimento mais elevadas.

Azevedo (2013) estudou o compósito PBAT-amido/casca de arroz. As partículas de carga foram adequadamente molhadas pela matriz e a adesão carga/matriz foi boa, mesmo a casca de arroz utilizada sem tratamento prévio. Esta boa aderência se refletiu em melhoras nas propriedades mecânicas dos sistemas, como módulo elástico e resistência à tração. A casca de arroz também alterou as propriedades térmicas aumentando a temperatura de cristalização. Os ensaios de biodegradação também se mostraram favoráveis para este compósito.

Madera-Santana *et al.* (2009) desenvolveram um compósito com PBAT e partículas de Agar (oriundo de uma planta marinha chamada *Gelidium robustum*). Foram avaliadas as propriedades do compósito para diferentes teores de ágar (0, 10, 20, 30, e 40% em peso). A incorporação de partículas de Agar induziu um aumento significativo da temperatura de cristalização, que segundo os autores, foi devido à redução da mobilidade do polímero e um efeito de nucleação a essa nova superfície. Também foi notada uma diminuição da cristalinidade do compósito em relação ao PBAT puro. Essa diminuição foi atribuída à interação de ligações de hidrogênio entre a carbonila do poliéster e os grupos hidróxidosulfatos e glicosídicos do Agar. Estas interações se apresentam no estado amorfo, os quais suprimiram o efeito da cristalização do PBAT.

2.5.1. Modelagem cinética: Pseudo-Avrami

Do ponto de vista macroscópico, os processos de cristalização se classificam em dois tipos. O primeiro é a cristalização isotérmica, na qual os parâmetros cinéticos são obtidos em função do tempo e, a segunda maneira é a cristalização não-isotérmica, também conhecida como dinâmica, conduzida a temperatura variável no tempo (MARTINS, NOVACK e GOMES, 1998).

Na cristalização sob condições isotérmicas, a depender das condições térmicas envolvidas no processo, há a formação de cristais lamelares, os quais poderão se transformar em esferulitos. As condições dinâmicas são utilizadas para a definição dos parâmetros mais adequados para o processamento de polímeros e compósitos (MARTINS, NOVACK e GOMES, 1998; RIBEIRO, 2011).

Uma compreensão do comportamento de cristalização do polímero sob condições dinâmicas é de grande importância para a otimização das condições de transformação e para obter as propriedades desejadas do produto, pois a maioria das técnicas de processamento, na verdade, ocorrem sob condições não isotérmicas (YANG e QIU, 2010).

A cinética de cristalização em condições não isotérmicas é avaliada através de testes conduzidos com taxas de aquecimento ou resfriamento constantes no tempo. Posteriormente à

integração do pico de cristalização, se obtém uma curva de cristalinidade relativa em função do tempo, válida para uma taxa de aquecimento/resfriamento determinada.

O modelo de Pseudo-Avrami também conhecido como modelo de Avrami modificado ou modelo de Avrami para cristalização não isotérmica, foi proposto por Jeziorny (1978) é dado pela Equação 13.

$$x = 1 - \exp(-K' \tau^{n'}) \quad (13)$$

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

Esta equação correlaciona os dados de cristalinidade relativa em função do tempo para taxa de aquecimento/resfriamento constante. Este modelo é uma variação do modelo de Avrami, o qual utiliza procedimentos semelhantes correlacionando cristalinidade relativa em função do tempo para temperatura constante (cristalização isotérmica) (CANEDO, 2015).

Os parâmetros do modelo, $K' = K'(\varphi)$ e n' , podem ser calculados pela Equação 14, que é uma linearização da Equação 13.

$$\ln\left(\ln \frac{1}{1-x}\right) = \ln(K') + n' \ln \tau \quad (14)$$

Diferenciando a Equação 13 e reorganizando, é possível obter a taxa de cristalização, como pode ser observada na Equação 15.

$$c = \left(\frac{dx}{d\tau}\right)_{\varphi=cte} = n' K'^{1/n'} (1-x) \left(\ln \frac{1}{1-x}\right)^{1-1/n'} \quad (15)$$

Embora o significado físico de K' e n' não possa ser relacionado com a cristalização isotérmica de uma forma simples, a sua utilização fornece mais informações sobre a cinética de cristalização não-isotérmica. O parâmetro $K' = K'(\varphi)$, como está expresso, é dependente da taxa de aquecimento/resfriamento aplicada, enquanto n' é independente. Quando se constroem modelos para um determinado material, K' aumenta com o incremento da taxa e n' tende a

permanecer constante (FREITAG, 2009; DI LORENZO e SILVESTRE, 1999; CHIVRAC, POLLET e AVÉROUS, 2006).

Chivrac, Pollet e Avérous (2006) estudaram o compósito de PBAT com argila. As temperaturas dos picos de cristalização foram deslocadas para temperaturas mais baixas quando a velocidade de arrefecimento aumentou e, para uma mesma taxa, a presença da argila deslocou a temperatura do pico para temperaturas mais elevadas em relação ao PBAT puro. Entre os modelos estudados para descrever a cinética de cristalização, o modelo de Ozawa não forneceu uma descrição adequada da cristalização dinâmica dos compósitos PBAT. Por outro lado, o modelo Avrami Modificado (JEZIORNY, 1978) descreveu com sucesso o processo de cristalização não isotérmico do PBAT e os nano compósitos estudados. Os valores do expoente de Avrami ficaram próximo de 4. Yang e Qiu (2010) obtiveram resultados parecidos com o método de Ozawa para descrever a cristalização não isotérmica de um sistema semelhante.

3. METODOLOGIA

3.1. MATERIAIS

(a) *Matriz polimérica*: O polímero utilizado nesta pesquisa foi o poli(butileno-adipato-co-tereftalato) de nome comercial Ecoflex[®] S BX 7025 produzido pela BASF, gentilmente, doado pela empresa.

(b) *Carga*: A carga empregada foi a fibra do coco na forma de um pó fino, extraído da planta *Cocos nucifera* da família *Arecaceae*, produzida pela Vida verde – Tecnologia em substratos.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Preparação da fibra

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

3.2.2. Estudo reprodutibilidade I

O *software* do misturador interno registra os valores do torque Z ($\pm 0,1$ Nm) e da temperatura no interior da câmara de processamento T ($\pm 0,1$ °C) como funções do tempo desde o início do teste com um ponto experimental por segundo.

A fim de verificar a reprodutibilidade das misturas no misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo “roller” (Figura 5), três testes com o compósito PBAT/30% de fibra foram realizados. No processamento, as análises foram conduzidas com temperatura da parede da câmara, $T_0 = 160 \pm 1$ °C, velocidade nominal de rotação dos rotores, $N = 60$ rpm e, tempo de processamento, $t_p = 15$ min.



Figura 5: Misturador interno Haake Rheomix 3000.

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

3.2.3. Estudo da velocidade dos rotores

Para verificar a pseudoplasticidade do polímero fundido nas condições de processamento, três testes foram conduzidos com o PBAT puro no misturador interno. As análises foram conduzidas com temperatura da parede da câmara, $T_0 = 160 \pm 1$ °C, tempo de processamento, $t_p = 15$ min e, variou-se a velocidade nominal de rotação dos rotores para $N = 30, 60$ e 90 rpm.

3.2.4. Preparação dos compósitos

O poli(butileno-adipato-co-tereftalato) (PBAT) e compósitos de PBAT com 10, 20, 30, 40 e 50% (em massa) de fibra de coco foram preparados por mistura no estado fundido no Laboratório de Processamento de Polímeros da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMa/UFCG).

A Figura 6 mostra o fluxograma da preparação do compósito. O PBAT, na forma de *pellets*, foi utilizado como recebido da empresa BASF. A fibra de coco, com partículas de diâmetro entre 0,25 e 0,50 mm, foi submetida a uma segunda etapa de secagem na UFCG imediatamente antes do processamento (mínimo de 4 horas a 60 °C em estufa a vácuo).

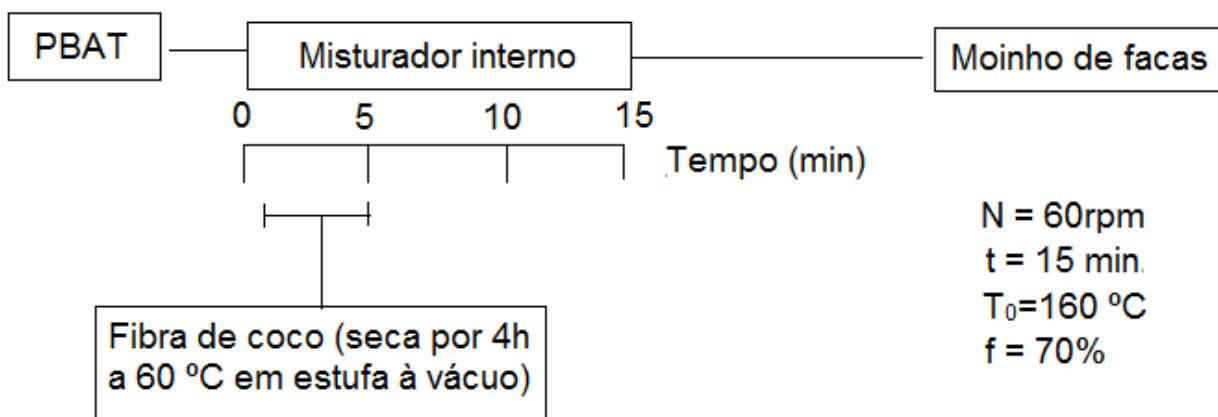


Figura 6: Fluxograma da preparação dos compósitos.

Inicialmente, colocou-se a massa de polímero no misturador interno (Figura 5) pelo funil de alimentação e aguardou-se a fusão (aproximadamente 1 min). Com o PBAT fundido, inseriu-se também pelo funil alimentador a fibra de coco, fechando-o em seguida. Para testes onde a porcentagem em massa de fibra era maior ou igual a 30%, a alimentação da fibra foi dividida em duas ou três etapas, a fim de evitar perdas e a obstrução do funil.

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

- A velocidade nominal de rotação dos rotores, $N = 60$ rpm, assim como o tempo de processamento, $t_p = 15$ min, são os padrões do laboratório, e representam valores aceitáveis para testes preliminares com sistemas novos. Como exemplo da metodologia deste laboratório, tem-se o trabalho realizado por Costa *et al* (2015).
- A temperatura da parede da câmara, $T_0 = 160$ °C, foi escolhida depois de verificar que o PBAT tem a fusão completa a aproximadamente 150 °C, com base em testes preliminares por *Differential Scanning Calorimetry* - DSC, sendo que 10 °C acima do ponto de fusão foi considerada a temperatura mínima adequada para o processamento de PBAT e seus

compósitos. Baixas temperaturas asseguram maiores viscosidades (maiores tensões de atrito viscoso para dispersar a carga) e minimizam a degradação (menores taxas de reação química) (OLIVEIRA, 2015).

- O fator de preenchimento que é a fração do volume livre ocupado pelo material, f aproximadamente igual a 0,70 a 180 °C, facilita a incorporação de cargas de baixa densidade aparente (a densidade aparente da fibra de coco seca é menor que 0,2 g/cm³, de acordo com o fornecedor), permite o engajamento dos mecanismos de dissipação de energia mecânica durante o processamento dos sólidos particulados e garante a circulação axial do material durante o processamento do fundido (CANEDO e ALVES, 2015).

As massas em batelada foram determinadas levando em consideração os balanços de massa, considerando o volume livre da câmara de processamento ($V_F = 310 \text{ cm}^3$) da combinação misturador/rotores utilizada, e assumindo a densidade do PBAT igual a 1,26 g/cm³ a 25 °C (YAMAMOTO *et al*, 2002) e 1,13 g/cm³ a 160 °C (de acordo com os cálculos do Anexo A), e a densidade da fibra de coco seca igual a 0,72 g/cm³, independente da temperatura. Detalhe do cálculo, incluindo as múltiplas suposições e aproximações envolvidas, estão no Anexo A. Os resultados dos cálculos das massas podem ser visualizados na Tabela 2. Após mistura no reômetro, o material foi triturado em um moinho de facas.

Tabela 2: Resultados dos cálculos das massas dos compósitos PBAT/fibra de coco, sendo que w é fração mássica, m é massa e ρ a densidade do sistema.

w_{coco}	ρ	m	m_{coco}	m_{PBAT}
(%)	(g/cm ³)	(g)	(g)	(g)
0	1,130	245	0	245
10	1,069	232	23	209
20	1,014	220	44	176
30	0,965	210	63	147
40	0,920	200	80	120
50	0,880	190	95	95

3.2.5. Estudo de reprodutibilidade II

Uma amostra de cada teste de reprodutibilidade realizado no reômetro de torque foi analisada por calorimetria diferencial exploratória com aquecimento de 25 °C a 180 °C, resfriamento até 25 °C e reaquecimento novamente até 180 °C a uma taxa de 8 °C/min, com intuito de comprovar a reprodutibilidade das misturas no misturador interno. Não foi verificada a reprodutibilidade do equipamento de DSC, pois estudos internos recentes no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização DEQ-UFPE indicaram que o equipamento responde perfeitamente neste critério.

3.2.6. Estudo de cristalização dos compósitos

Quando um estudo de cristalização é realizado por Calorimetria Diferencial Exploratória, os seguintes parâmetros são analisados:

- ϕ = taxa de aquecimento/resfriamento;
- $T_{0,1\%}$, $T_{50\%}$, $T_{99,9\%}$ = temperaturas necessárias para atingir respectivamente 0,1%, 50% e 99,9% de cristalinidade relativa (fração cristalizada);
- T_c = temperatura do pico de cristalização;
- $\Delta T_{1/2}$ = largura do pico à metade de sua altura;
- c_{\max} = taxa máxima de cristalização (taxa de cristalização a $T = T_c$);
- $c_{5-95\%}$ = taxa média de cristalização entre 5 a 95% de cristalinidade relativa (taxa média do 90% do polímero cristalizável);
- $\tau_{1/2}$ = tempo necessário para atingir 50% de cristalinidade relativa, medido desde o início do evento;
- ΔH_c = calor latente de cristalização;
- ΔX_c = cristalinidade desenvolvida durante o evento; baseada no valor $\Delta H_m^\circ = 114 \text{ J/g}$ para o PBAT 100% cristalino (HERRERA *et al*, 2002).

Testes com o intuito de estudar o efeito da carga e da taxa de aquecimento/resfriamento na cristalização não isotérmica do PBAT puro e nos compósitos PBAT/fibra de coco nas

composições de 10, 20 e 30%, foram realizados no DSC da Mettler-Toledo modelo DSC-1 (Figura 7) do Laboratório de Cromatografia Instrumental (LCI) no Departamento de Engenharia Química/UFPE. Utilizou-se cadinhos de alumínio sob atmosfera de nitrogênio (fluxo: 50 mL/min) com massa aproximada das amostras de 5 a 8 mg.



Figura 7: DSC Mettler Toledo.

Fonte: Autor.

Todos os testes foram conduzidos em três estágios: aquecimento de 25 °C a 180 °C, resfriamento até 25 °C, e reaquecimento novamente até 180 °C. O primeiro aquecimento serve para fundir completamente todos os cristais do material e eliminar o efeito de memória (RIBEIRO, 2011). A taxa de aquecimento e resfriamento foram as mesmas, variando-se em 4, 8, e 16 °C/min. Um teste preliminar com a matriz (PBAT) pura como recebida foi submetida as mesmas condições para estudar o processo de fusão nas condições de processamento.

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

Um programa computacional foi desenvolvido (CANEDO, 2011), especialmente, para facilitar a avaliação dos calores latentes e frações cristalizadas ou fundidas em função do tempo e da temperatura. Utilizou-se este programa para analisar as curvas DSC da matriz e dos compósitos possibilitando avaliar a influência da carga na cristalização dos sistemas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

4.1.1. Reprodutibilidade I

O estudo de reprodutibilidade é importante para verificar o grau de concordância entre os experimentos realizados em um mesmo equipamento. A Figura 8 apresenta os gráficos de temperatura e torque como funções do tempo para o processamento do compósito PBAT/30% fibra nas condições de $T_0 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 60\text{ rpm}$ e $t_p = 15\text{ min}$ (testes em triplicata).

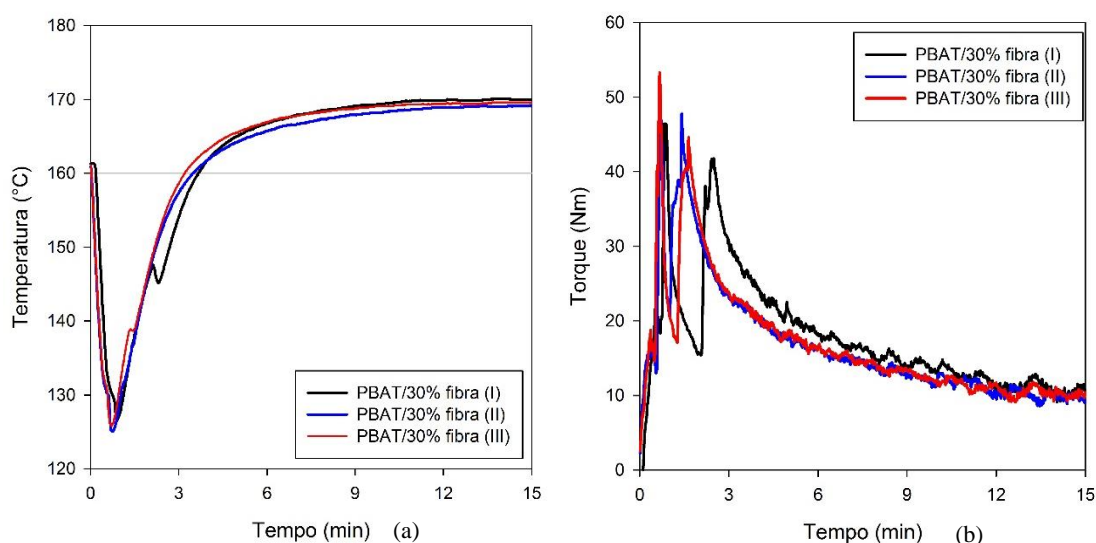


Figura 8: Temperatura (a) e torque (b) no processamento das três amostras do compósito PBAT/30% fibra.

Os gráficos apresentados na Figura 8 sugerem uma boa reprodutibilidade dos resultados no último estágio de processamento. Este último estágio também é conhecido como processamento do fundido, que é o platô de temperatura constante, a partir de 6 minutos aproximadamente. Nessas condições, é possível considerar o polímero, essencialmente, fundido. A Figura 9 mostra o detalhe do torque no intervalo de tempo entre 12 e 15 min, correspondente ao torque terminal, do maior interesse na análise dos resultados experimentais, pois se refere ao período de mistura do compósito.

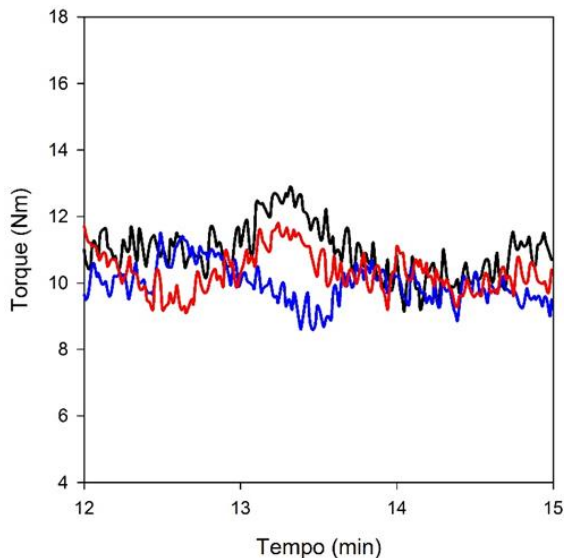


Figura 9: Detalhe do torque da Figura 8 (b) no intervalo de tempo terminal (12-15 min de processamento), para três amostras do compósito PBAT/30% fibra processadas nas mesmas condições.

Para quantificar a avaliação calculou-se a temperatura (\bar{T}) e torque médios (\bar{Z}) nesse intervalo terminal para as três amostras, como pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Valores médios de temperatura (\bar{T}) e torque (\bar{Z}) nos últimos três minutos de processamento para as três amostras de PBAT/30% de fibra.

Amostra	$\bar{T}_{12-15\text{min}}$ (°C)	$\bar{Z}_{12-15\text{min}}$ (Nm)
1	169,99 ± 0,07	10,97 ± 0,8
2	169,02 ± 0,08	9,97 ± 0,6
3	169,51 ± 0,09	10,31 ± 0,6
Média	169,5 ± 0,5	10,4 ± 0,6

As temperaturas médias são da ordem de 169,5 °C e diferem entre elas em 0,5 °C (desvio padrão referente a média das temperaturas das três amostras); o que fornece uma excelente reprodutibilidade deste parâmetro. Embora o torque tenha variado entre 10 e 11 Nm, com média

de 10,4 Nm, seu desvio padrão foi de 0,6 Nm (~5%), indicando uma boa reprodutibilidade do torque.

4.1.2. Efeito da velocidade dos rotores

Quando o comportamento reológico do fluido passa a ser modelado pela lei da potência, o índice de pseudoplasticidade se correlaciona com o torque medido pelo equipamento (BLYLER e DAANE, 1967 *apud* CANEDO e ALVES, 2015). A Figura 10 apresenta os gráficos de temperatura e torque como funções do tempo para o PBAT puro processado a três velocidades de rotação dos rotores, N (rpm). Os gráficos mostram que tanto a temperatura quanto o torque na zona de processamento do fundido (tempo maior que 5 min) aumentam com a velocidades de rotação dos rotores. O efeito é melhor apreciado nos gráficos da Figura 11, detalhados para o intervalo terminal de 12 a 15 min de processamento.

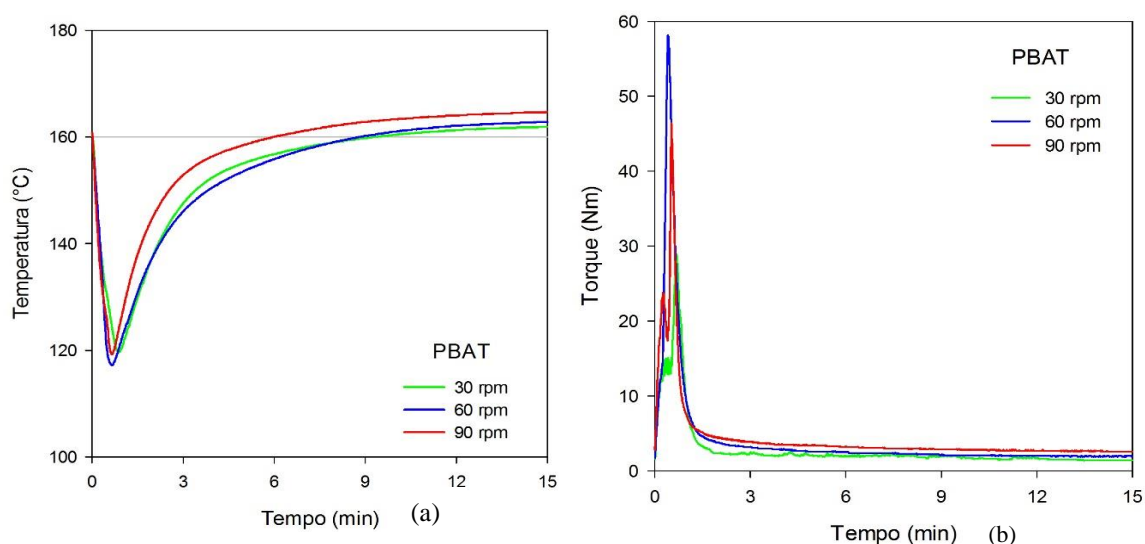


Figura 10: Temperatura (a) e torque (b) versus tempo para amostras de PBAT puro processadas a diferentes velocidades de rotação dos rotores (indicadas).

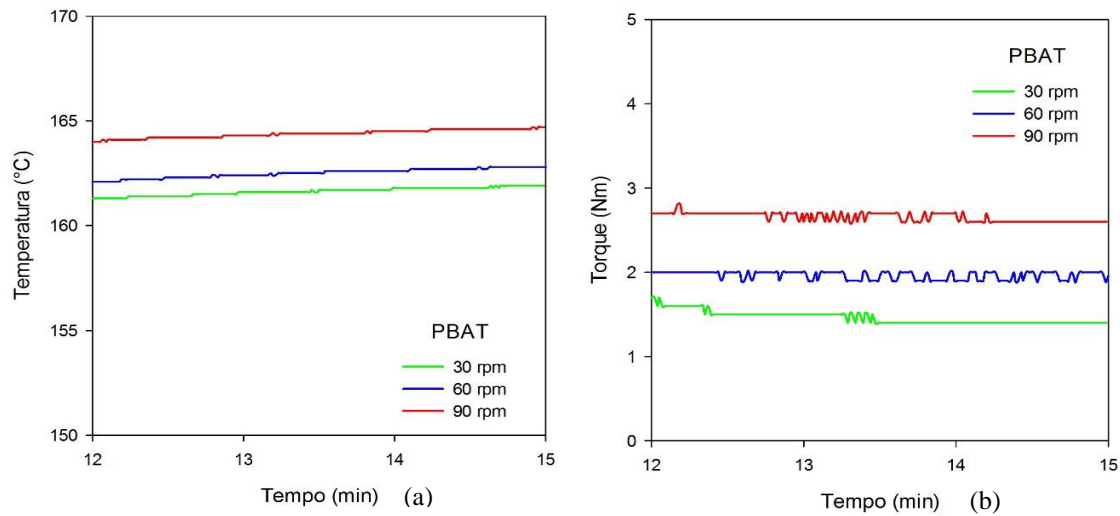


Figura 11: Detalhe da Figura 9. Temperatura (a) e torque (b) versus tempo no intervalo de tempo “terminal” (12-15 min de processamento), para amostras de PBAT puro processadas a diferentes velocidades de rotação dos rotores (indicadas).

Com estes resultados é possível quantificar a dependência do torque com velocidade dos rotores através do índice de pseudoplasticidade pela lei da potência conforme visto no item 2.4 (Equação 1) (CANEDO e ALVES, 2015).

$$Z = kN^n \exp\{-\beta'(T - T_0)\} \quad (1)$$

A constante de proporcionalidade (k) e o índice de pseudoplasticidade (n) procurado será encontrado com a temperatura da parede da câmara, $T_0 = 160$ °C, e β' é o coeficiente de temperatura da viscosidade, $\beta' = 0,029$ °C⁻¹ para o PBAT nas condições de processamento (COSTA *et al*, 2015).

Calculando o torque ajustado (ou corrigido) Z^* à temperatura de referência T_0 pela Equação 2, é possível encontrar a constante de proporcionalidade (k) e o índice de pseudoplasticidade (n) (Equação 3), conforme visto no item 2.4.

$$Z^* = Z \exp\{\beta'(T - T_0)\} \quad (2)$$

$$Z^* = kN^n \quad (3)$$

Para minimizar o efeito das flutuações é conveniente utilizar o valor médio do torque ajustado terminal no intervalo 12 a 15 min de processamento (\bar{Z}^*). Os resultados da temperatura e do torque médios no intervalo terminal podem ser observados Tabela 4.

Tabela 4: Valores médios de temperatura (\bar{T}) e torque (\bar{Z}^*) nos últimos três minutos de processamento para as três diferentes velocidades de rotação.

N (rpm)	$\bar{T}_{12-15\text{min}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\bar{Z}_{12-15\text{min}}^*$ (Nm)
30	$161,6 \pm 0,2$	$1,53 \pm 0,07$
60	$162,5 \pm 0,2$	$2,11 \pm 0,05$
90	$164,4 \pm 0,2$	$3,02 \pm 0,05$

Linearizando a Equação 3 e plotando $\ln(\bar{Z}^*)$ versus $\ln(N)$ (valores da Tabela 3), a inclinação da reta resultante é o índice de pseudoplasticidade (Figura 12). O resultado é $n = 0,60 \pm 0,11$, consistente com valores obtidos a partir dos dados de viscosidade na literatura (YAMAMOTO *et al*, 2002).

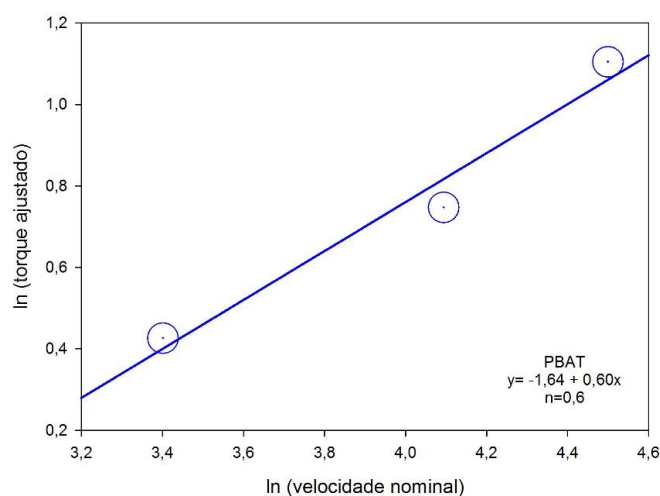


Figura 12: Torque médio ajustado à temperatura de referência $T_0 = 160^{\circ}\text{C}$ no intervalo de 12 a 15 min de processamento versus a velocidade nominal de rotação dos rotores. A linha reta corresponde à regressão linear dos dados.

4.1.3. Efeito do teor de fibra de coco

A Figura 13 apresenta os gráficos de temperatura *versus* tempo e torque *versus* tempo para o PBAT puro e os compósitos PBAT/fibra de coco com 10 a 50% de carga processados a 60 rpm. Na preparação dos compósitos com 10 e 20% de carga os insumos (polímero e fibra) foram introduzidos na câmara de mistura no primeiro minuto de processamento. Nos testes com 30 a 50% de carga o polímero foi introduzido no início, mas a fibra de coco foi alimentada gradualmente nos primeiros 5 min de processamento. Este procedimento foi adotado para evitar que o funil de alimentação entupisse com o elevado volume de carga de densidade aparente extremamente baixa (menor que $0,2 \text{ g/cm}^3$). O efeito da alimentação distribuída, abrindo e fechando repetidamente a porta de alimentação, se reflete na evolução de temperatura e torque durante a primeira metade dos testes.

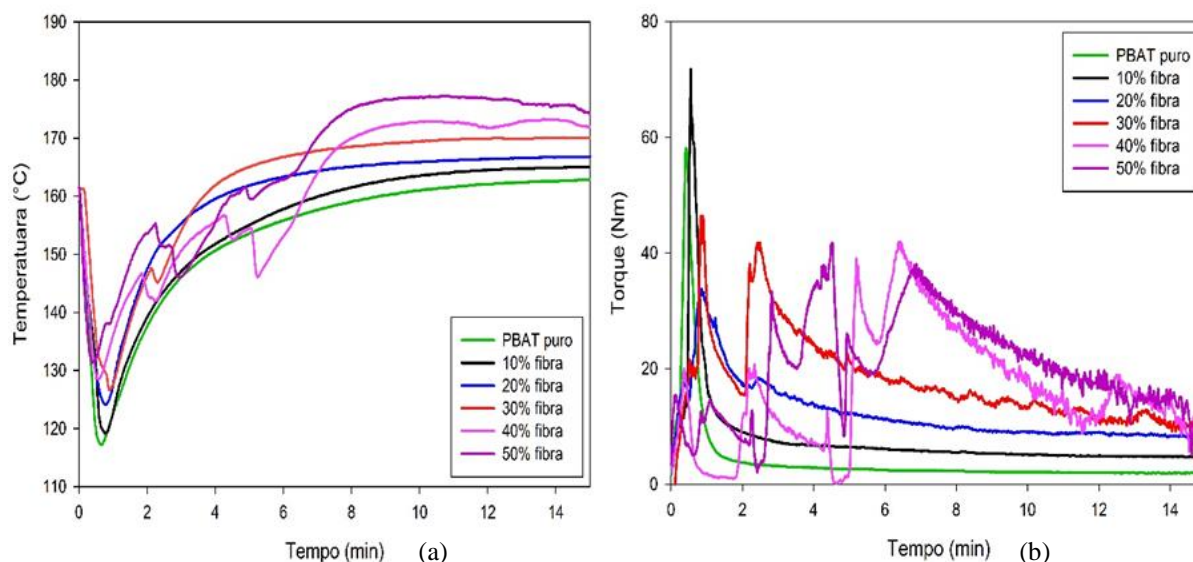


Figura 13: Temperatura (a) e torque (b) versus tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/fibra de coco com diferentes teores de carga (indicadas).

Para avaliar quantitativamente o efeito do teor de carga no comportamento reológico dos compósitos durante o processamento a 60 rpm calculou-se o torque ajustado à temperatura de referência $T_0 = 160^\circ\text{C}$ de acordo com a Equação 3. Os resultados são apresentados na Figura 14 no intervalo de 12 a 15 min de processamento (o último terço do processamento).

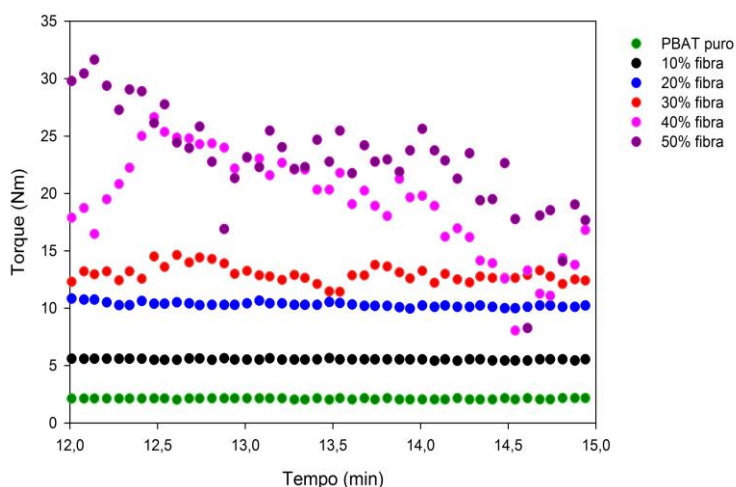


Figura 14: Torque *versus* tempo para amostras de PBAT e compósitos PBAT/fibra de coco com diferentes teores de carga (indicadas).

A temperatura média e o torque ajustado médio no intervalo de 12 a 15 min de processamento, aumentam regularmente com o teor de carga, pois a adição de carga implica em um aumento do atrito entre as partículas, provocando um acréscimo da viscosidade e temperatura, como pode ser visto na Figura 14 (FOX e MCDONALD, 2001). Os resultados numéricos dos valores médios de temperatura e torque ajustado no intervalo em questão são apresentados na Tabela 5, incluindo a inclinação das retas da Figura 14, isto é, a taxa de decréscimo do torque ajustado do intervalo plotado.

Tabela 5: Valores médios de temperatura, torque e taxa de decréscimo do torque ajustado nos últimos cinco minutos de processamento.

Material	$\bar{T}_{10-15\text{min}}$ (°C)	$\bar{Z}_{10-15\text{min}}^*$ (Nm)	$-dZ^*/dt$ (Nm/min)
PBAT	$162,1 \pm 0,5$	$2,12 \pm 0,04$	0
PBAT/10% Fibra	$164,5 \pm 0,4$	$5,58 \pm 0,08$	0
PBAT/20% Fibra	$166,5 \pm 0,3$	$10,44 \pm 0,2$	0
PBAT/30% Fibra	$169,4 \pm 0,5$	$14,5 \pm 1,5$	0,68
PBAT/40% Fibra	$172,6 \pm 0,4$	$19,5 \pm 4,0$	1,23
PBAT/50% Fibra	$176,4 \pm 0,7$	$26,4 \pm 6,0$	3,68

Nos testes com PBAT puro e nos compósitos com 10% e 20% de carga, o torque se estabiliza para tempos de processamento menores que 10 min, como pode ser observado pela inclinação das retas na Figura 14 e da Tabela 5. Para testes com 30% de carga o torque diminui levemente com o tempo no intervalo em questão. No entanto, para os casos com 40 e 50% de fibra, a queda do torque é significativa e deve ser considerada.

A queda do torque para elevados teores de carga (Figura 14) pode ser atribuída a vários fatores, mas não é possível assegurar quais podem ou não ser responsáveis pelos resultados experimentais observados. Uma das hipóteses seria que o tempo de processamento depois da introdução da carga, significativamente reduzido no caso dos testes com 40% e 50% de carga, pode não ter sido suficiente para redistribuir a carga na matriz fundida: neste cenário o processo se encontra ainda no estado transiente no final de processamento. Outra suposição é que talvez seja impossível dispersar ou distribuir a carga satisfatoriamente na matriz para os teores mais elevados (40% e 50%). A matriz fundida pode não formar uma fase contínua e se reduzir a um filme descontínuo que liga as partículas de carga aglomeradas. E finalmente, pode-se sugerir que a queda do torque seja atribuível a degradação parcial da matriz polimérica, reação química promovida (catalisada) pela carga: a diminuição da massa molar média do polímero se traduz na diminuição da viscosidade e consequentemente, do torque à velocidade dos rotores constante. Nesse cenário, é razoável que o grau de degradação e, portanto, a taxa de queda do torque, aumentem com o teor de carga (Al-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2012; FERNANDES, ZANOTTO e SINATORA, 2015; BEDIN, 2014; HAGE *et al.*, 1997).

A não estabilização do torque no tempo de processamento resulta, em geral, na preparação de compósitos com estrutura e propriedades (térmicas e mecânicas) dependentes do tempo de processamento. Para reduzir o impacto de alguns desses fatores, pode-se diminuir o intervalo de tempo para a incorporação de carga no início do teste, ou aumentar o tempo total de processamento. Porém, um aumento do tempo de processamento pode agravar a situação se a queda do torque for devida à degradação da matriz polimérica (Al-ITRY, LAMNAWAR e MAAZOUZ, 2012).

A fração volumétrica (ϕ) da fibra de coco foi avaliada pela Equação 4, a partir do teor mássico (w) de carga, em que ρ_s é a densidade de cada carga e ρ_p a densidade da matriz nas condições de processamento ($\rho_s = 0,72 \text{ g/cm}^3$, $\rho_p = 1,13 \text{ g/cm}^3$). Correlacionado com o teor de

carga com a razão de torques através da Equação 5, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores calculados para fração volumétrica, torque ajustado e razão de torques nos últimos três minutos de processamento.

w (%)	ϕ (%)	$\bar{Z}_{12-15 \text{ min}}^*$ (Nm)	$\zeta = \bar{Z}^*(\phi) / \bar{Z}^*(0)$
0	0	$2,11 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,10$
10	14,8	$5,54 \pm 0,06$	$2,63 \pm 0,09$
20	28,2	$10,32 \pm 0,20$	$4,89 \pm 0,25$
30	40,2	$14,65 \pm 1,00$	$6,94 \pm 1,07$
30	40,2	$12,95 \pm 0,7$	$6,14 \pm 0,79$
30	40,2	$13,59 \pm 0,8$	$6,44 \pm 0,84$
40	51,1	$19,34 \pm 4,00$	$9,17 \pm 4,37$
50	61,1	$22,77 \pm 4,00$	$10,79 \pm 4,12$

A Figura 15 apresenta os resultados experimentais da Tabela 6, junto com o modelo dado pela Equação 5, para $\phi_m = 0,65$, $p = 1,40$ (BARNES, HUTTON e WALTERS, 1989 *apud* CANEDO e ALVES, 2015) e $n = 0,60$.

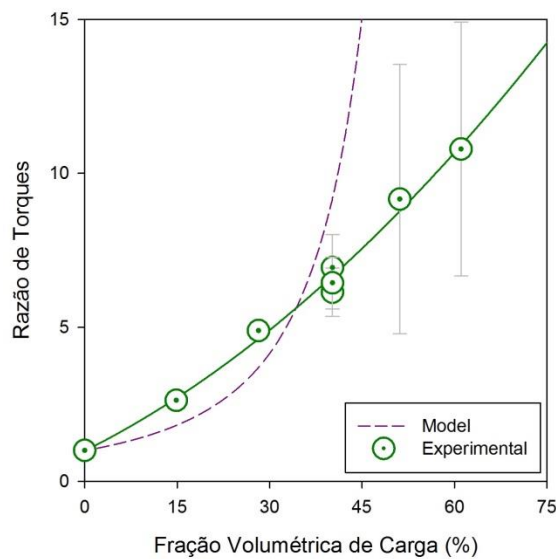


Figura 15: Razão de torques versus fração volumétrica de carga; linha de traços: modelo.

Estes parâmetros são apenas valores “razoáveis” que ajustam, aproximadamente, os resultados para teores de fibra iguais ou menores que 30% (em massa). Os resultados para sistemas com teores de carga maiores que 30% (40 e 50%) não podem ser representados com modelos do tipo da Equação 5 pois não se tem certeza de que houve uma boa mistura e, possivelmente, por nenhum modelo proposto na literatura, visto que, o elevado teor de fibra nos compósitos dificulta a mistura por diminuir a fluidez (BEDIN, 2014).

4.2. ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DO PBAT PURO E DOS COMPÓSITOS PBAT/FIBRA DE COCO

Gráficos do fluxo de calor *versus* temperatura revelaram em todos os casos um evento endotérmico de mudança de fase durante o aquecimento (fusão da fração cristalina do PBAT e PBAT/fibra de coco) e um evento exotérmico de mudança de fase durante o resfriamento (cristalização parcial do PBAT e PBAT/fibra de coco a partir do fundido) (BERNAL *et al.*, 2002).

Os dados obtidos no DSC foram tratados no SigmaPlot® e, o evento exotérmico foi analisado no programa INTEGRAL, um programa desenvolvido que facilita a avaliação dos calores latentes e frações cristalizadas ou fundidas em função do tempo e da temperatura.

4.2.1. Reprodutibilidade II

A fim de verificar o grau de concordância entre os experimentos realizados no misturador interno, foi realizado o teste de reprodutibilidade das amostras analisando o grau de cristalização das mesmas. A Figura 16 apresenta os gráficos da fração cristalizada e da taxa de cristalização como funções da temperatura para o processamento do compósito PBAT/30% fibra nas condições de $T_0 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 60\text{ rpm}$ e $t_p = 15\text{ min}$ (testes em triplicata), para uma taxa de aquecimento/resfriamento igual a $8\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

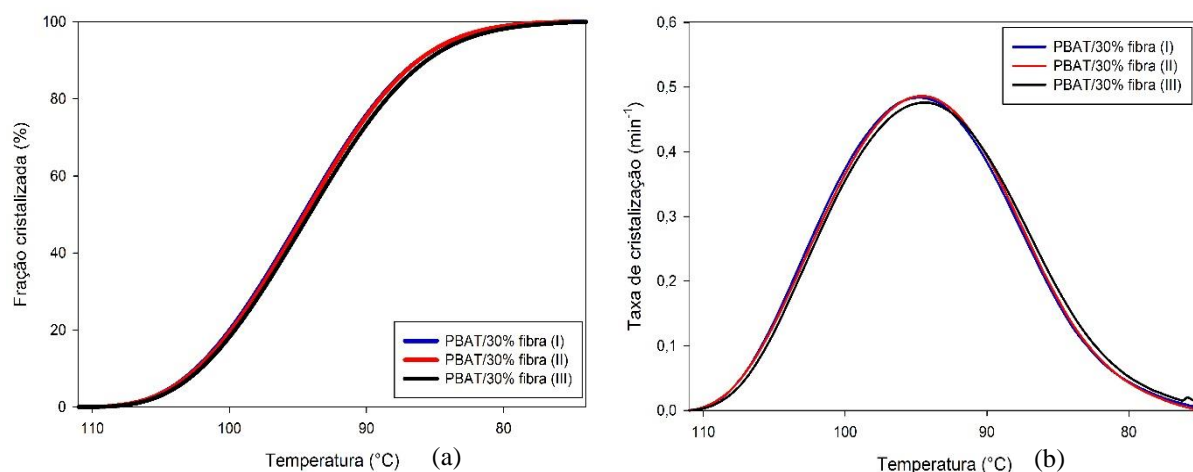


Figura 16: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para três amostras do compósito PBAT/30% fibra processadas nas mesmas condições.

A Figura 16 sugere uma reprodutibilidade adequada dos resultados pois as curvas ficaram sobrepostas, indicando que as amostras possuem características semelhantes. Os valores dos dados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7: Dados extraídos do programa integral para as três amostras analisadas.

Obs.: Os nomes dos testes se referem a ordem que foram realizados no equipamento

$\Phi =$ 8°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
I	5,35	109,32	94,63	76,02	94,79	16,13	0,4838	0,3524	2,0167	13,43	11,78
II	6,03	109,39	94,51	76,75	94,56	16,00	0,4862	0,3546	2,0000	13,33	11,69
III	6,65	109,09	94,18	74,88	94,33	16,40	0,4760	0,3465	2,0500	13,81	12,11
Média		109,27	94,44	75,88	94,56	16,18	0,4820	0,3512	2,0222	13,52	11,86
Desvio padrão		0,2	0,2	0,9	0,2	0,20	0,005	0,004	0,03	0,2	0,2

A Tabela 7 confirma os resultados apresentados na Figura 16. Os valores estão bem próximos entre si e com baixos valores para desvio padrão, não apresentando diferenças significativas, indicando que as amostras foram bem misturadas no reômetro de torque.

Resultados parecidos de reprodutibilidade foram obtidos para as taxas de 4 e 16 °C/min, entretanto, optou-se por mostrar apenas para a taxa de resfriamento igual a 8 °C/min.

4.2.2. Compósitos PBAT/fibra de coco

Como os resultados no processamento apresentados na seção 4.1.3. sugeriram que os compósitos com 40 e 50 % de fibra não apresentaram efeitos satisfatórios de mistura, estes não foram analisados na Calorimetria Diferencial Exploratória.

4.2.2.1. Efeito do teor de fibra na cristalização dos compósitos PBAT/fibra de coco

Neste tópico, será avaliada a influência da presença da fibra nos parâmetros do evento de cristalização comparado com o PBAT puro. As curvas de DSC e as figuras plotadas a partir dos resultados obtidos no programa INTEGRAL, bem como as propriedades térmicas apresentadas nas tabelas são referentes ao resfriamento das amostras.

As análises no DSC compreendem três etapas. Primeiro é realizado um aquecimento para retirar qualquer efeito de memória que o material possa ter tido no processamento e, para deixar o polímero/compósito no estado fundido para então realizar um resfriamento controlado e estudar a cristalização. Uma terceira etapa de aquecimento foi realizada a fim de colher dados para um posterior estudo sobre a fusão.

Os ensaios foram realizados para diferentes taxas de aquecimento/resfriamento. As Figuras 17 e 18 apresentam os gráficos do evento de cristalização, fração cristalizada e taxa de cristalização, respectivamente, para uma taxa de aquecimento/resfriamento de 4 °C/min.

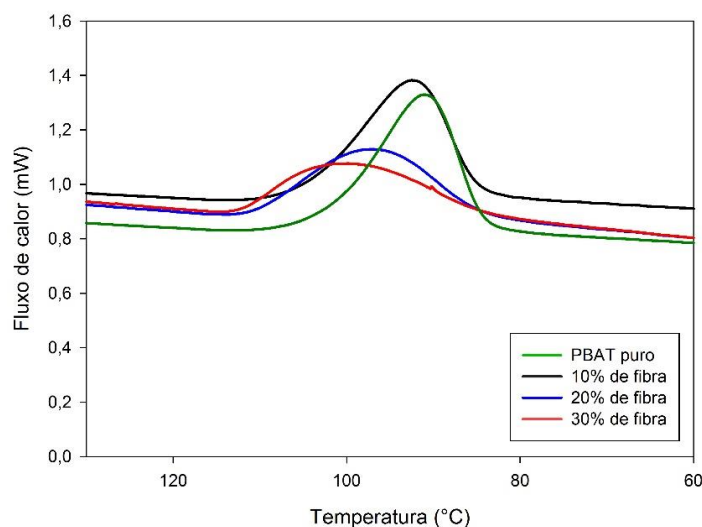


Figura 17: Curvas de cristalização para o PBAT puro e compósitos à taxa de 4 °C/min.

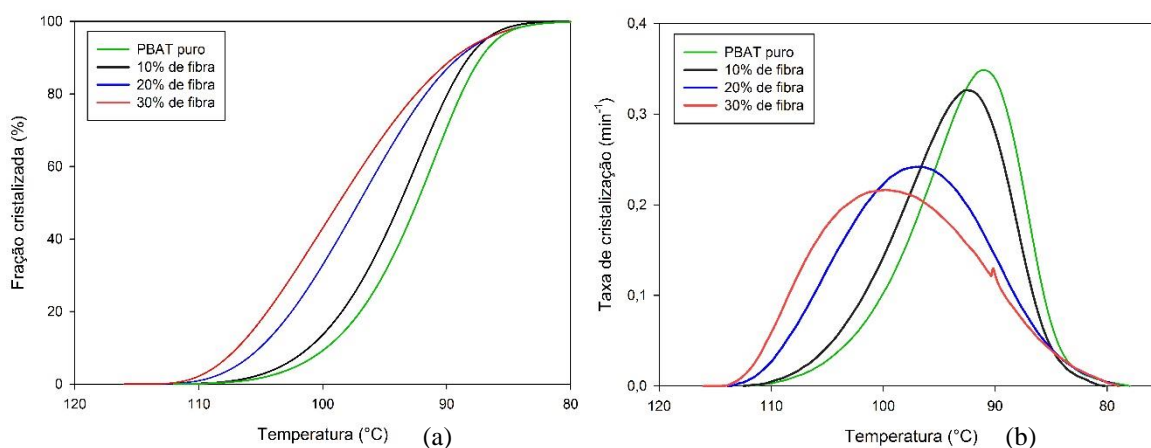


Figura 18: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para o PBAT puro e os compósitos nas três composições indicadas, processados nas mesmas condições à taxa de 4 °C/min.

Verificou-se que, com o acréscimo de fibra de coco nas formulações, o processo de cristalização é iniciado em uma temperatura mais elevada, como pode ser observado nas curvas da Figura 17, nas quais, os picos se deslocam para temperaturas maiores conforme o aumento de fibra de coco nas formulações em relação ao PBAT puro. Esse fato pode ser melhor observado através dos dados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Dados referentes as amostras, extraídos do programa Integral, para as amostras à taxa de 4 °C/min.

$\Phi =$ 4°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_C (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_C (J/g)	ΔX_C (%)
PBAT puro	6,03	109,64	92,39	79,89	90,99	10,53	0,3485	0,2237	2,6333	14,44	12,67
PBAT/10% fibra	6,32	110,14	93,76	81,84	92,49	11,47	0,3265	0,2191	2,8667	14,04	12,31
PBAT/20% fibra	6,40	112,17	97,09	80,35	97,07	16,20	0,2418	0,1794	4,0500	12,98	11,39
PBAT/30% fibra	6,22	112,92	98,70	80,37	99,79	18,60	0,2160	0,1668	4,6500	12,11	10,63

Como pode ser visto na Tabela 8, a $T_{0,1\%}$, que pode ser considerada o início da cristalização do material, é deslocada para temperaturas maiores com o aumento da porcentagem de fibra nos compósitos. Este mesmo fato pode ser estendido para explicação de $T_{50\%}$ e T_C exceto para $T_{99,9\%}$.

A presença de fibra de coco como reforço na matriz polimérica pode ser responsável por uma quantidade maior de núcleos ativos na matriz, o que acaba antecipando o processo de cristalização a partir do fundido, onde a fibra pode estar atuando como um agente nucleante durante o processo (RIBEIRO, 2011; PINHEIRO, 2012).

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

As curvas sigmóides que mostram a fração cristalizada, Figuras 18 (a), tornaram-se menos definidas com o aumento da concentração de fibra. Verifica-se que com o aumento da concentração da fibra, há um aumento do tempo de cristalização ($\tau_{1/2}$) e da faixa de temperatura ($\Delta T_{1/2}$) para os compósitos obterem 50% da cristalização do sistema, como pode ser visto na Tabela 8.

A presença de fibra nos compósitos aumentou o tempo necessário para que a transformação física que envolve a cristalização ocorresse. Como pode ser observado nas curvas

da Figuras 18 (b), que mostram a taxa de cristalização, ocorre um alargamento da curva e a intensidade do pico diminui com o aumento da concentração da fibra de coco no material, o que torna o processo mais lento e um aumento no tempo para cristalizar 50% dos compósitos.

Uma taxa de cristalização baixa, implica em uma baixa cristalinidade relativa do material, significando que menos núcleos de cristalização são iniciados e formados para um mesmo intervalo de tempo.

Resultados análogos podem ser observados nas Figuras 19 e 20 para uma taxa de aquecimento/resfriamento de 8 °C/min.

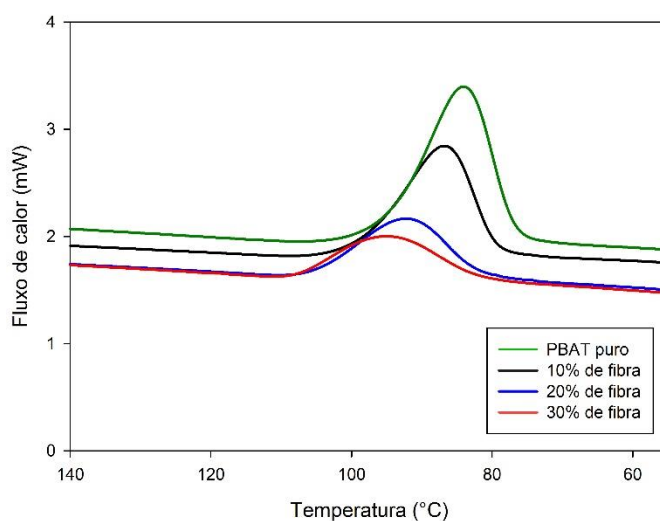


Figura 19: Curvas de cristalização para o PBAT puro e compósitos à taxa de 8 °C/min.

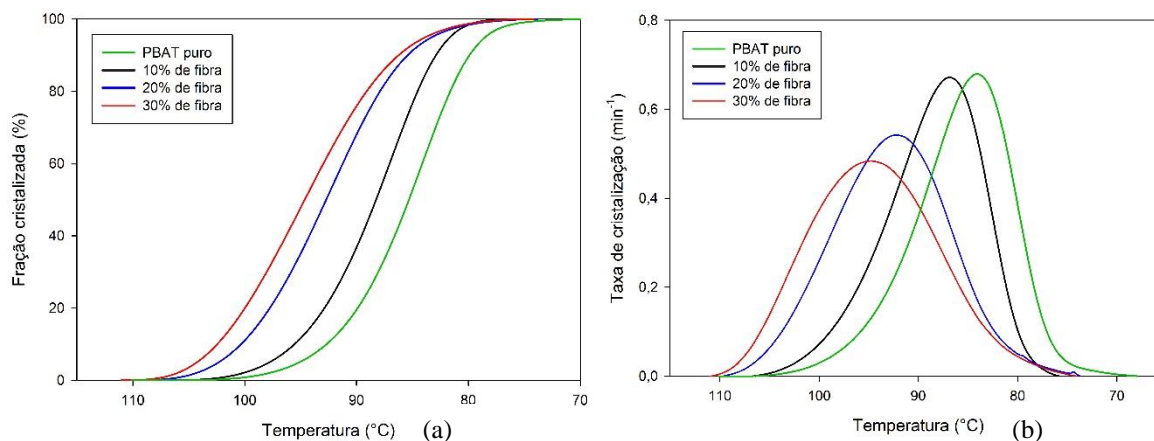


Figura 20: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para o PBAT puro e os compósitos nas três composições indicadas, processados nas mesmas condições à taxa de 8 °C/min.

Nas Figuras 19 e 20 também se nota o deslocamento dos picos de cristalização para temperaturas mais elevadas e, para uma melhor observação, a Tabela 9 apresenta os resultados para uma taxa de aquecimento/resfriamento de 8 °C/min.

Tabela 9: Dados referentes as amostras, extraídos do programa Integral, à taxa de 8 °C/min.

$\Phi =$ 8°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
PBAT puro	7,97	103,31	85,31	70,86	84,08	10,67	0,6797	0,4339	1,3333	16,18	14,19
PBAT/10% fibra	6,86	104,66	88,25	77,33	86,84	11,20	0,6714	0,4463	1,4000	14,65	12,85
PBAT/20% fibra	5,38	108,06	92,71	75,11	92,25	14,00	0,5420	0,3782	1,7500	14,27	12,52
PBAT/30% fibra	5,35	109,32	94,63	76,02	94,79	16,13	0,4838	0,3524	2,0167	13,43	11,78

As Figuras 21 e 22 e a Tabela 10 apresentam os resultados para uma taxa de aquecimento/resfriamento de 16 °C/min cujo comportamento é semelhante ao encontrado para as demais taxas.

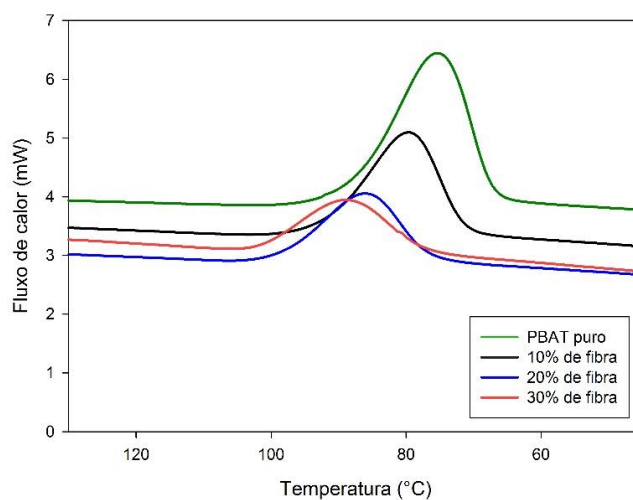


Figura 21: Curvas de cristalização para o PBAT puro e compósitos à taxa de 16 °C/min.

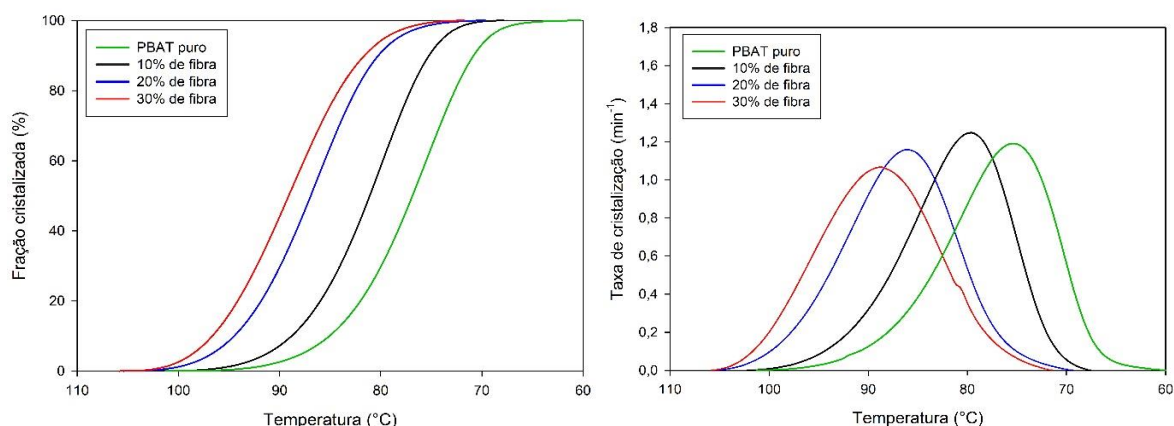


Figura 22: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para o PBAT puro e os compósitos nas três composições indicadas, processados nas mesmas condições à taxa de 16°C/min.

Tabela 10: Dados referentes as amostras, extraídos do programa Integral, à taxa de 16°C/min.

$\Phi =$ 16°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_C (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_C (J/g)	ΔX_C (%)
PBAT puro	7,08	97,37	76,87	62,67	75,38	12,27	1,1910	0,7834	0,7667	18,27	16,02
PBAT/10% fibra	5,71	99,37	81,09	69,20	79,64	12,01	1,2477	0,8261	0,7500	16,29	14,29
PBAT/20% fibra	5,06	103,34	86,93	71,38	86,08	13,07	1,1591	0,7857	0,8167	15,00	13,16
PBAT/30% fibra	5,07	104,08	89,11	73,21	88,76	14,40	1,0676	0,7594	0,9000	14,21	12,46

Para todas as taxas de resfriamento utilizadas, foi observado que a cristalinidade relativa do material diminuiu com o acréscimo de fibra. Uma hipótese que pode explicar este fato é que, ao redor da fibra tenha se formado uma fase amorfa e imóvel, a qual se torna impossível cristalizar. Essa hipótese ainda se aplica aos esferulitos que podem também estar rodeados por uma fase amorfa que os impeça de crescer.

4.2.2.2. Efeito da taxa na cristalização dos compósitos PBAT/fibra de coco

Nesta etapa do trabalho, os compósitos de PBAT/fibra de coco foram analisados utilizando diferentes taxas de resfriamento, com o propósito de se investigar a cinética de cristalização sob condições não-isotérmicas.

Nas Figuras 23 e 24 e a Tabela 11 estão os resultados para o compósito PBAT/10% de fibra, quando há variação na taxa de resfriamento de 4, 8 e 16 °C/min.

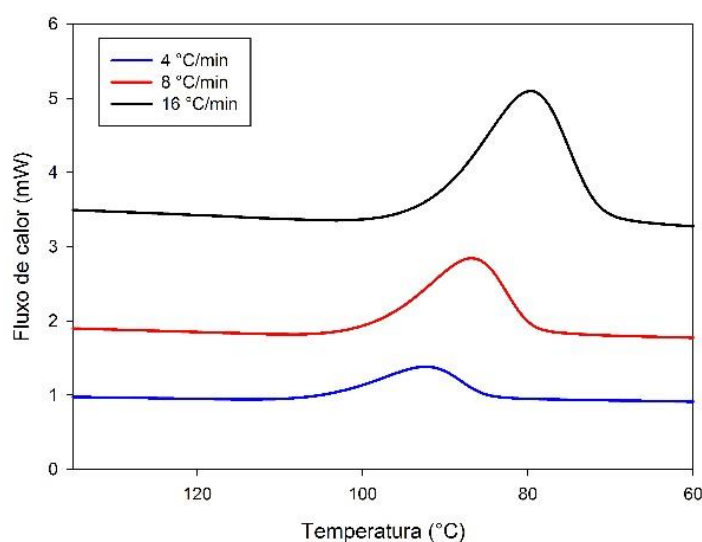


Figura 23: Curvas de cristalização para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

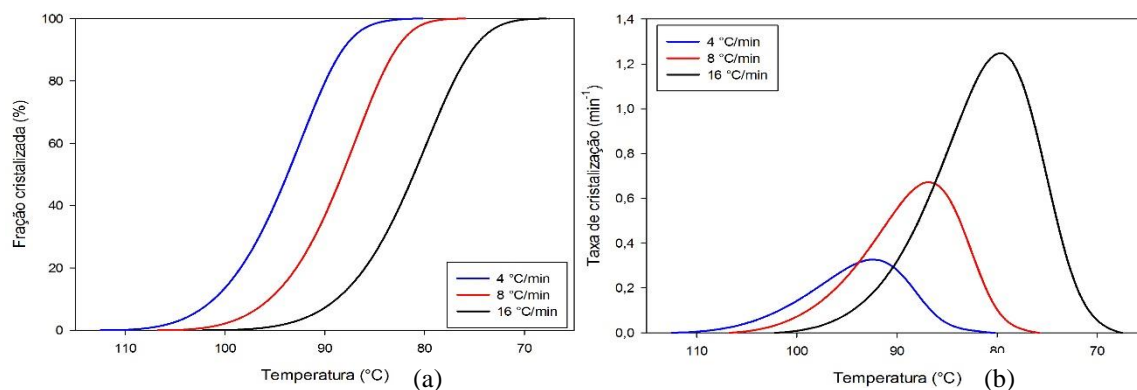


Figura 24: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

Tabela 11: Dados referentes ao compósito PBAT/10% fibra de coco, extraídos do programa integral.

PBAT/10% fibra	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
$\Phi = 4^\circ\text{C/min}$	6,32	110,14	93,76	81,84	92,49	11,47	0,3265	0,2191	2,8667	14,04	12,31
$\Phi = 8^\circ\text{C/min}$	6,86	104,66	88,25	77,33	86,84	11,20	0,6714	0,4463	1,4000	14,65	12,85
$\Phi = 16^\circ\text{C/min}$	5,71	99,37	81,09	69,20	79,64	12,01	1,2477	0,8261	0,7500	16,29	14,29

Foi possível observar que a temperatura do pico de cristalização (T_c), tanto na Figura 22 quanto na Tabela 11, e o tempo necessário para atingir 50% de cristalinidade relativa ($\tau_{1/2}$), diminuem com o aumento da taxa de (Φ). Este fato ocorre devido às taxas de resfriamento mais baixas resultarem em tempos maiores para superação da barreira de nucleação, iniciando-se o processo de cristalização em temperaturas superiores. Este fato é confirmado com $T_{0,1\%}$, $T_{50\%}$ e $T_{99,9\%}$ que são maiores quando a taxa de resfriamento é menor.

Os compósitos quando submetidos a elevadas velocidades de resfriamento, cristalizaram-se em tempos menores o que torna o processo de cristalização mais rápido. Tal fato pode ser facilmente identificado a partir da inclinação das curvas de fração cristalizada (Figura 24a), onde o aumento desta inclinação significa o aumento da velocidade do processo de cristalização.

No gráfico das taxas de cristalização (Figura 24b) pode ser observado que, devido ao aumento da velocidade de resfriamento, os picos se deslocam para temperaturas menores e sua intensidade aumenta. Isto também é comprovado pela taxa máxima de cristalização (c_{max}) na Tabela 11, que aumenta com a taxa de arrefecimento, refletindo em rapidez no processo de cristalização. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Yang e Qiu (2010).

Resultados parecidos foi obtido para o compósito PBAT/20% de fibra para variações na taxa de resfriamento de 4 a 16 °C/min. As Figuras 25 e 26 e a Tabela 12 apresentam esses resultados.

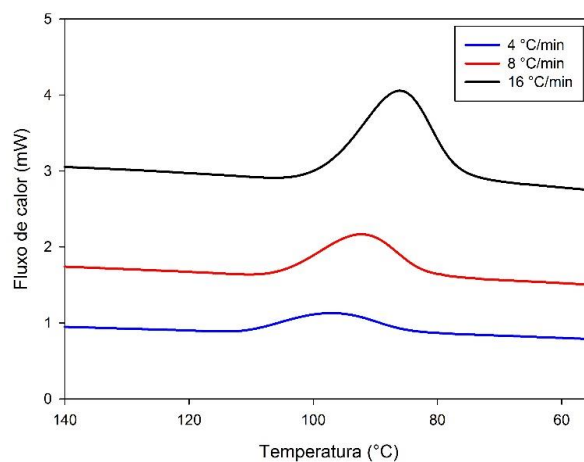


Figura 25: Curvas de cristalização para o compósito PBAT/20% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

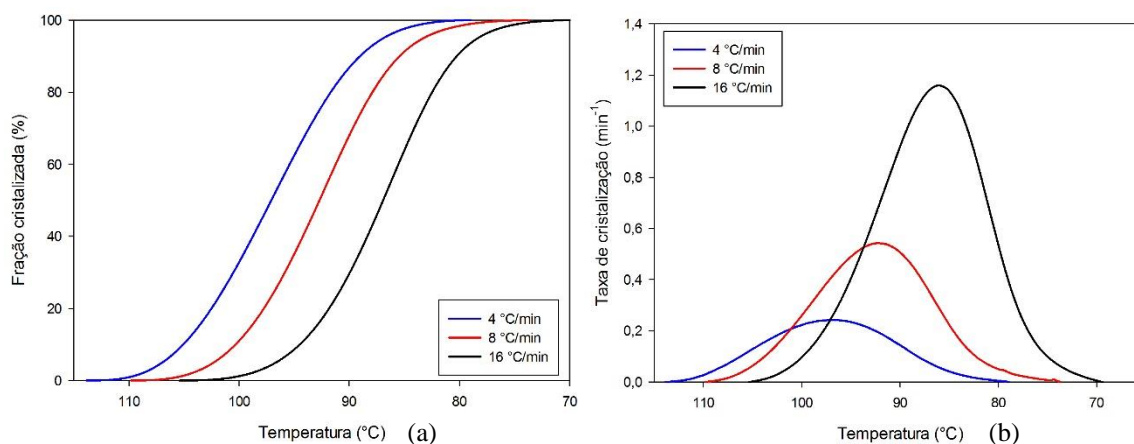


Figura 26: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para o compósito PBAT/20% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

Tabela 12: Dados referentes ao compósito PBAT/20% fibra de coco, extraídos do programa integral.

PBAT/20% fibra	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_C (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_C (J/g)	ΔX_C (%)
$\Phi =$ 4 °C/min	6,40	112,17	97,09	80,35	97,07	16,20	0,2418	0,1794	4,0500	12,98	11,39
$\Phi =$ 8 °C/min	5,38	108,06	92,71	75,11	92,25	14,00	0,5420	0,3782	1,7500	14,27	12,52
$\Phi =$ 16 °C/min	5,06	103,34	86,93	71,38	86,08	13,07	1,1591	0,7857	0,8167	15,00	13,16

Como pode ser visto, as Figuras 25 e 26 e a Tabela 12, que mostram os resultados da cristalização do PBAT/20% de fibra, apresentam o mesmo desfecho que as Figuras 23 e 24 e a Tabela 11 para o compósito PBAT/10% de fibra. O evento de cristalização inicia em temperaturas menores com o aumento da taxa de resfriamento e o processo se torna mais rápido.

Semelhantemente, as Figuras 27 e 28 e a Tabela 13 que apresentam os resultados para o compósito PBAT/30% de fibra, seguem o mesmo comportamento que os compósitos PBAT/10% de fibra e PBAT/20% de fibra.

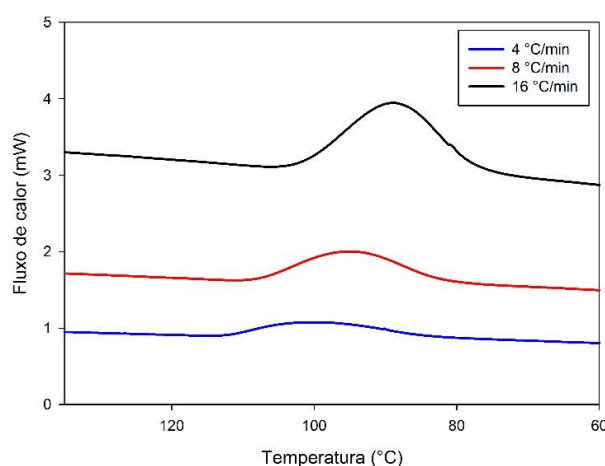


Figura 27: Curvas de cristalização para o compósito PBAT/30% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

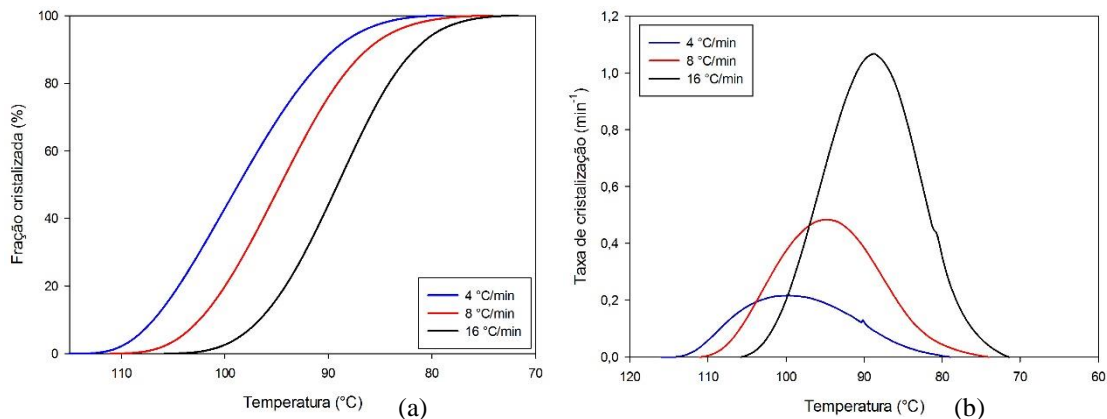


Figura 28: Fração cristalizada (a) e taxa de cristalização (b) *versus* temperatura para o compósito PBAT/30% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

Tabela 13: Dados referentes ao compósito PBAT/30% fibra de coco, extraídos do programa integral.

PBAT/30% fibra	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
$\Phi = 4^\circ\text{C/min}$	6,22	112,92	98,70	80,37	99,79	18,60	0,2160	0,1668	4,6500	12,11	10,63
$\Phi = 8^\circ\text{C/min}$	5,35	109,32	94,63	76,02	94,79	16,13	0,4838	0,3524	2,0167	13,43	11,78
$\Phi = 16^\circ\text{C/min}$	5,07	104,08	89,11	73,21	88,76	14,40	1,0676	0,7594	0,9000	14,21	12,46

Para todos os compósitos foi que houve um aumento da cristalinidade e da entalpia de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento. No entanto, isto não foi observado na literatura consultada, e não foi encontrada uma explicação para o ocorrido.

4.2.3. Modelagem cinética de Pseudo-Avrami

Para selecionar qual foi o compósito com melhores propriedades para a construção do modelo cinético que representasse o material estudado, foram calculados os erros relativos dos parâmetros de cristalização em relação ao PBAT puro. O compósito PBAT/10% fibra de coco foi o escolhido, pois seus parâmetros apresentaram erros menores ou próximos de 10%.

As Figuras 29 e 30 mostram a adequação dos modelos (triângulo) aos dados experimentais (linha) e a discrepância entre eles, respectivamente.

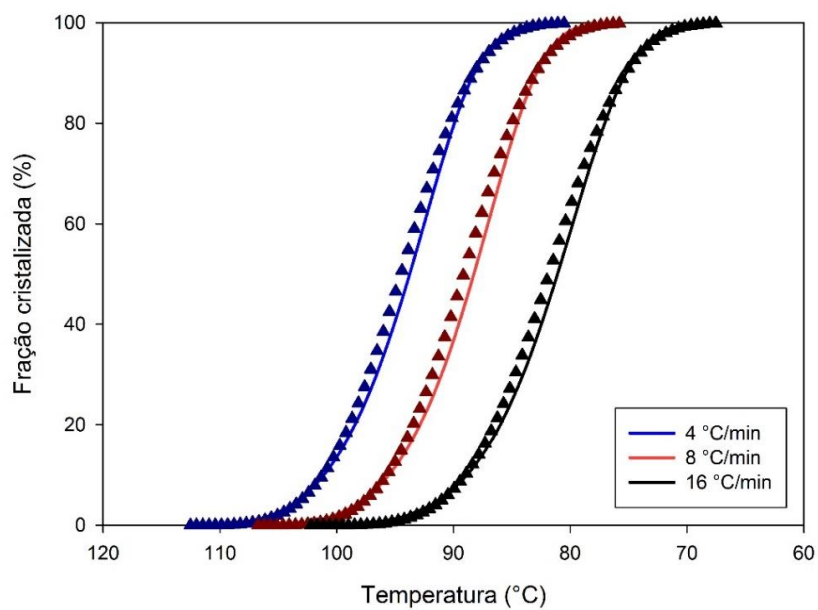


Figura 29: Resultados experimentais (linha contínua) e resultados preditos pelo modelo de Pseudo-Avrami para fração cristalizada *versus* temperatura para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

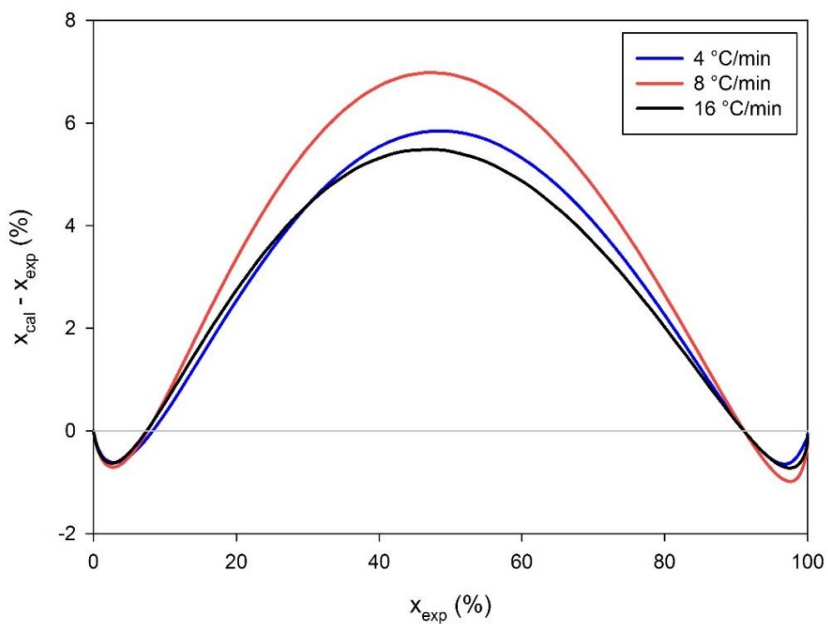


Figura 30: Erro absoluto *versus* fração cristalizada experimental para o compósito PBAT/10% fibra de coco para diferentes taxas de resfriamento.

Na Tabela 14 estão inseridos os valores para os parâmetros do modelo de Pseudo-Avrami para cada taxa de resfriamento.

Tabela 14: Parâmetros do modelo de Pseudo-Avrami.

Taxa (°C/min)	ln (k')	n'	k'
4	-6,4666	4,0492	1,55E-03
8	-3,5384	4,0115	0,0291
16	-1,4266	4,3173	0,2401

Pode se observar que os modelos propostos representam bem os dados experimentais, com erros absolutos, relativamente, baixos para as taxas de resfriamento utilizadas.

Os valores do expoente do modelo de Pseudo-Avrami ficaram próximos de 4, resultado também encontrado por Chivrac, Pollet e Avérous (2006) utilizando compósitos de PBAT/argila e por Feng *et al.* (2014) ao estudar o PBAT com alta taxa de resfriamento.

No entanto, não foi possível comparar os resultados obtidos neste modelo, propondo o mecanismo de crescimento dos cristais, como é feito no modelo de Avrami. Eles possuem princípios distintos. O modelo de Avrami tem como fundamento a fixação da temperatura, enquanto que no modelo de Pseudo-Avrami, o fluxo de energia é fixado (CANEDO, 2015).

O modelo proposto é empírico, e pode vir a ser utilizado em um determinado processo que compreenda erros menores que 10%. Não é cabível nesse estudo um direcionamento para o uso e aplicações, mas contribui para uma visão mais aprofundada sobre o comportamento de cristalização do material proposto.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudos de reprodutibilidade indicaram concordância entre as amostras, mostrando que foram bem misturadas no reômetro. Também foi possível quantificar a dependência do torque com a velocidade de rotação dos rotores através do índice de pseudoplasticidade que foi calculado em 0,6.

Identificou-se que os compósitos 10-30% de fibra foram bem misturados, com a estabilização do torque e da temperatura no estágio final de processamento e, estes foram utilizados para o estudo de cristalização. Compósito com 40 e 50% de fibra não mostraram resultados satisfatórios de mistura.

As propriedades térmicas de cristalização avaliadas foram sensíveis as variações da quantidade de fibra e da taxa de arrefecimento. O aumento da quantidade de fibra deslocou o pico de cristalização para temperaturas mais elevadas, tendo assim um efeito nucleante nos compósitos. O aumento da taxa de resfriamento deslocando o pico de cristalização para temperaturas menores, pois a cristalização é mais rápida, precisando de tempos menores para o evento ocorrer.

O modelo proposto de Pseudo-Avrami ajustou bem os dados experimentais, com erros absolutos aceitáveis para o compósito PBAT/10% de fibra de coco.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se:

- Utilizar tratamento químico na fibra de coco e avaliar a compatibilidade com a matriz.
- Estudar a influência do tamanho da fibra de coco nas propriedades mecânicas e de biodegradabilidade dos compósitos.
- Fazer ensaios mecânicos para avaliar as propriedades dos compósitos.
- Verificar se outros modelos cinéticos como Ozawa e Mo ajustam bem aos dados experimentais.

REFERÊNCIAS

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

ALVES, C.; FERRÃO, P. M. C.; SILVA, A. J.; REIS, L. G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, L. B.; ALVES, D. E. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p. 313-327, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D883-00. **Standard Terminology Relating to Plastics**, New York, 2000.

ANNUNCIADO, T. R., **Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo**, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2005.

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

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

BASF AG. Warzelhan, V.; Pipper, G.; Seeliger, U.; Bauer, P.; Beimbom, D. B.; Yamamoto, M. **Biodegradable polymers, process for producing them and their use in preparing biodegradable mouldings**. WO 9625448, 16 de fevereiro de 1995. Disponível em <<https://www.google.com.br/patents/WO1996025448A1?cl=en&dq=WO+9625448&ei=40JbVfC3BJLBgwSp1oDoCw>> Acesso em 19/05/15.

BASF. - **"Production Information Ecoflex F BX 7011"**. Disponível em: <www.basf.de/ecoflex>. Acesso em 04/09/2014.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Technology Limited, 2005.

BEDIN, M. G. **Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco *in natura* e modificada.** Dissertação de mestrado. Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2014.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.

BIOPLASTICS MARKET WORLDWIDE, 2015. Disponível em <
<http://www.hkc22.com/bioplastics.html>> Acesso em 24/08/15.

BLEDZKI, A. K.; FARUK, O. V.; SPERBER, E. Cars from Bio-Fibres. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 291, p. 449–457, 2006.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress Polymers Science**, v. 24, p. 221–274, 1999.

CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering - An integrated approach**, 2^a ed, John Wiley & Sons, 2005.

CANEDO, E. L. Comunicação pessoal, 2011.

CANEDO, E. L. Cristalização de Polímeros (Modelos Teóricos e Desenvolvimento de Software). **Relatório Técnico Final**, 2015.

CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. **Processamento de polímeros no misturador interno de laboratório.** Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.

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

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca de coco verde como substrato agrícola. **Horticultura Brasileira**, Brasília-DF, v. 20, p. 533-535, 2002.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nonisothermal Crystallization Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nano-biocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, p. 1503 – 1510, 2006.

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

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

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W. Acetilação de fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 59-62, 2005.

DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 24, p. 917–950, 1999.

DONG, Y.; GHATAURA, A.; TAKAGI, H.; HOROOSH, H. J.; NAKAGAITO, A. N.; LAU, K-T. Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. **Composites: Part A**, v. 63, p. 76–84, 2014.

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

ESSABIR, H.; BENSALAH, M. O.; RODRIGUE, D.; BOUHFD, R.; QAISS, A. Structural, mechanical and thermal properties of bio-based hybrid composites from waste coir residues: Fibers and shell particles. **Mechanics of Materials**, v. 93, p. 134–144, 2016.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H-P.; SAIN, M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 1552– 1596, 2012.

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

FERNANDES, G. P.; ZANOTTO, P. S.; SINATORA, A. Contribution on understanding the friction film development in the performance of a dry automotive clutch system. **Wear**, v. 342-343, p. 364–376, 2015.

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**. São Paulo, EdUFSCar, 2002.

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

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. Editora LTC, RJ, 2001.

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

FREITAG, C. P. M. **Estudo do processo de cristalização e das propriedades de poliuretanos termoplásticos com agentes nucleantes**. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

GEORGE, J.; THOMAS, S. Short Fiber Reinforce Plastic Composites. In: N. P. CHEREMISINOFF, **Handbook of Engineering Polymeric Materials**, p. 811-838, 1997.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites: Part A**, v. 77, p. 1–25, 2015.

GUTIÉRREZ, M. C. **Biocompósitos de acetato de celulose e fibras curtas de Curauá**. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HAGE, E.; HALE, W.; KESKKULA, H.; PAULT, D. R. Impact modification of poly(butylene terephthalate) by ABS materials. **Polimer**, v. 38, p. 3237-3250, 1997.

HERRERA, R.; FRANCO, L.; RODRIGUEZ-GALAN, A.; PUIGGALI, J. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 40, 2002.

HUSSAIN, S. A.; PANDURANGADU, V.; PALANIKUAMR, K. Mechanical properties of green coconut fiber reinforced HDPE polymer composite. **International Journal of Engineering Science and Technology**, v. 3, p. 7942-7952, 2011.

IMPORTADORA E EXPORTADORA DE MEDIDORES POLIMATE LTDA. Disponível em <<http://www.polimate.com.br/poli/pd/196-haake-polylab-qc.html>> Acesso em 16/11/15.

JANG, J. Y.; JEONG, T. K.; OH, H. J.; YOUN, J. R.; SONG, Y. S. Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly(lactic acid) composites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2434–2438, 2012.

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

KAISER H. Bioplastics Market Worldwide, 2012. Disponível em: <<http://www.hkc22.com/bioplastics.html>> Acesso em 27/11/2014.

LOMELÍ-RAMÍREZ, M. G.; KESTUR, A. G.; MANRÍQUEZ-GONZÁLEZ, R.; IXAKIRI, S.; MUNIZ, G. B.; FLORES-SAHAGUN, T. S. Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: part II – structure and properties. **Carbohydrate Polymers**, 102, p. 576-583, 2014.

MADERA-SANTANA, T.J.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; ROBLEDO, D.; FREILE-PELEGRIN, Y. Preparation and characterization of biodegradable agar/poly(butylene adipate co terephthalate) composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, p. 1117–1126, 2009.

MARTINS, J. C. A.; NOVACK, K. M.; GOMES, A. S. Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Abr/Jun, p. 76-80, 1998.

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

MIR, S. S.; NAFSIN, N.; HASAN, M.; HASAN, N.; HASSAN, A. Improvement of physico-mechanical properties of coir-polypropylene biocomposites by fiber chemical treatment. **Materials and Design**, v. 52, p. 251–257, 2013.

MOHANTY, A. K., MISRA, M., DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Taylor & Francis, Boca Raton, 2005. Disponível em <
<https://books.google.com.br/books?id=AwXugfY2oc4C&pg=PP4&lpg=PP1&ots=gLLcTz-9SL&focus=viewport&dq=MOHANTY,+A.+K.,+MISRA,+M.,+DRZAL,+L.+T.+Natural+Fiber s,+Biopolymers,+and+Biocomposites.+Taylor+%26+Francis,+Boca+Raton,+2005.&lr=&hl=pt-PT#v=onepage&q&f=false>> Acesso em 17/11/15.

MORAES, D. V. O. **Avaliação de propriedades de fadiga de compósitos de polipropileno reforçado com fibras de coco**. Dissertação de Mestrado. Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2013.

MORREALE, M., SCAFFARO, R., MAIO, A., LA MANTIA, F.P. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer, **Composites: Part A**, v. 39, 503–513, 2008.

MÜLLER, R.-J.; KLEEGERG, I.; DECKWER, W.-D. Review article Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v. 86, p. 87–95, 2001.

MÜLLER, R.-J.; WITT, U.; RANTZE, E.; DECKWER, W.-D. Architecture of containing biodegradable copolyesters aromatic constituents. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 203-208, 1998.

NAYAK, S. K., MOHANTY, S.; SAMAL, S. K. Influence of short bamboo/glass fiber on the thermal, dynamic mechanical and rheological properties of polypropylene hybrid composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 523, p. 32–38, 2009.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 88-133, 2002.

OLIVEIRA, J. M. Q. **Fluidos – Propriedades**. Escola Superior de Tecnologia Viseu. Departamento de Engenharia Madeiras. Disponível em

<http://www.estgv.ipv.pt/paginaspessoais/jqomarcelo/OT/DEMad_OT_Fluidos.pdf> Acesso em 25/09/15.

PELLICANO, M. **Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex**, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2008.

PEREIRA, C. L. **Aproveitamento de resíduo de coco verde para produção de compósitos destinados à construção rural**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2012.

PINHEIRO, I. F. **Biocompósitos poliméricos de poli(butileno adipatoco-tereftalato) - PBAT e fibra natural de Munguba, nativa da Amazônia (Pseudobombax munguba)**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2012.

PINHEIRO, I. F.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. Polymeric biocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) reinforced with natural Munguba fibers. **Cellulose**, v. 21, p. 4381–4391, 2014.

RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.

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

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. F.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; NORÕES, E. R. V. Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. **Comunicado Técnico Embrapa Agroindústria Tropical** N° 54, maio/2001.

ROY, J. K.; AKTER, N.; ZAMAN, H. U.; ASHRAF, K.; SULTANA, S.; SHAHRUZZAMAN; KHAN, N.; RAHMAN, M. A.; ISLAM, T.; KHAN, M. A.; KHAN, R. A. Preparation and properties of coir fiber-reinforced ethylene glycol dimethacrylate-based composite. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, p. 35–51, 2014.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; ISHAK, M. R.; SAHARI, J. Recent developments in sugar palm (*Arenga pinnata*) based biocomposites and their potential industrial applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 533–549, 2016.

SATAPATHY, S.; KOTHAPALLI, R. V. S. Influence of fly ash cenospheres on performance of coir fiber-reinforced recycled high-density polyethylene biocomposites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 42237, p 1-14, 2015.

SATYANARAYANA, K. G. Biodegradable polymer composites based on brazilian lignocellulosic. **Revista Matéria**, v. 15, p. 088–095, 2010.

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

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

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

SINGH, S.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization. **Composites: Part A**, v. 41, p. 304–312, 2010.

SISTI, L.; TOTAROA, G.; VANNINI, M.; FABBRI, P.; KALIAA, S.; ZATTA, A.; CELLI, A. Evaluation of the retting process as a pre-treatment of vegetable fibers for the preparation of high-performance polymer biocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 81, p. 56–65, 2016.

SOLER, M. P., VITALI, A. A., MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência Tecnológica Alimentícia**, Campinas, v. 27, p. 717-722, 2007.

TĂNASE, E. E.; POPA, M. E.; RÂPA, M.; POPA, O. PHB/Cellulose fibers based materials: physical, mechanical and barrier properties. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 6, p. 608-615, 2015.

TOLEDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K; ENGLAND, G. L.; SCRIVENER, K. Development of vegetable fiber-mortar composites of improved durability. **Cement & Concrete Composites**, v. 25, p. 185-196, 2003.

UNEP. **Biodegradable Plastics and Marine Litter. Misconceptions, concerns and impacts on marine environments**. United Nations Environment Programme (UNEP), Nairobi, 2015.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

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

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

WU, C.-S. Process, Characterization and Biodegradability of Aliphatic Aromatic Polyester/Sisal Fiber Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, p. 706–713, 2011.

YAMAMOTO, M.; WITT, U.; SKUPIN, G.; BEIMBORN, D.; MÜLLER, R. J. **Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: Ecoflex®**. Ed. Steinbüchel, New York, 2002.

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

ZBOROWSKI SOBRINHO, L. **Deformação da fase dispersa e degradação de blendas poliméricas em extrusora dupla-rosca aberta e fechada.** Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, 2011.

ZHAO, P.; LIU, W.; WU, Q.; REN, J. Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends. **Nanomaterials**, 2010. <<https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutyrate>> Acesso em 05/02/2016.

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

APÊNDICE A – Resultados de reprodutibilidade da cristalização

As Figuras A1 e A2 mostram os gráficos da fração cristalizada e da taxa de cristalização como funções da temperatura para o processamento do compósito PBAT/30% fibra nas condições de $T_0 = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $N = 60\text{ rpm}$ e $t_p = 15\text{ min}$ (testes em triplicata), para uma taxa de aquecimento/resfriamento igual a 4 e 16 $^{\circ}\text{C/min}$, respectivamente.

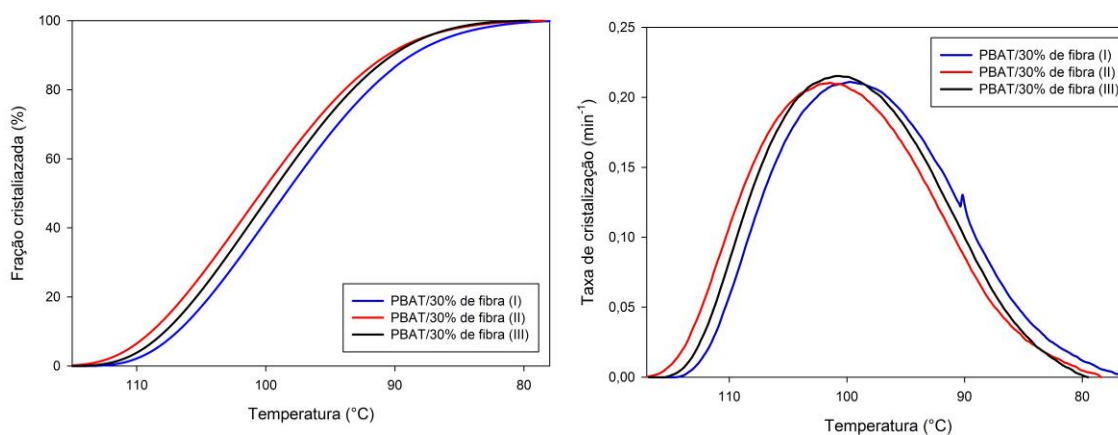


Figura A1: Fração cristalizada (esquerda) e taxa de cristalização (direita) *versus* temperatura para três amostras do compósito PBAT/30% fibra processadas nas mesmas condições para uma taxa de resfriamento igual a 4°C/min.

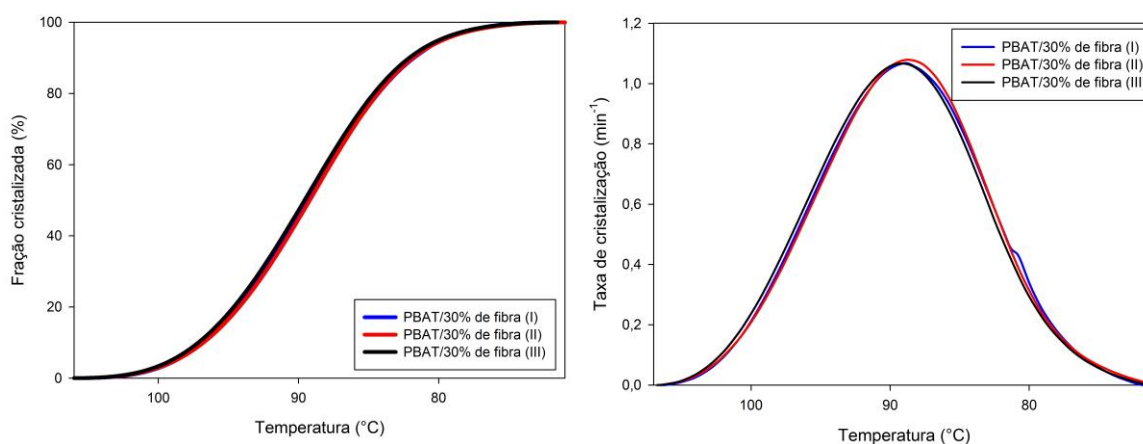


Figura A2: Fração cristalizada (esquerda) e taxa de cristalização (direita) *versus* temperatura para três amostras do compósito PBAT/30% fibra processadas nas mesmas condições para uma taxa de resfriamento igual a 16°C/min.

As Tabelas A1 e A2 mostram os dados obtidos após a utilização do programa Integral para taxa de resfriamento igual a 4 e 16 °C/min, respectivamente.

Tabela A1: Dados extraídos do programa integral para as três amostras analisadas para uma taxa de 4°C/min.

$\Phi =$ 8°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
I	6,22	112,88	98,47	77,96	99,77	18,80	0,2110	0,1598	3,60	12,61	11,07
II	6,03	115,35	100,40	79,89	100,71	18,87	0,2104	0,1586	3,74	11,64	10,21
III	6,28	113,82	99,60	81,09	18,60	18,60	0,2153	0,1658	3,56	12,17	10,67

Tabela A2: Dados extraídos do programa integral para as três amostras analisadas para uma taxa de 16°C/min.

$\Phi =$ 8°C/min	m_s (mg)	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	$\Delta T_{1/2}$ (°C)	C_{max} (min ⁻¹)	$C_{5-95\%}$ (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
I	5,07	104,44	89,27	73,53	88,90	14,41	1,0680	0,7603	0,95	14,20	12,45
II	5,09	104,71	89,20	72,64	88,72	14,14	1,0789	0,7564	0,97	14,89	13,06
III	6,41	104,76	89,58	73,18	89,15	14,41	1,0665	0,7548	0,95	14,60	12,81

ANEXO A - Cálculo das massas para o processamento de PBAT e compósitos PBAT/fibra vegetal com 10 a 50% de carga

A equação básica é:

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

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

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

(a) *A condição da alimentação*: materiais sólidos particulados a temperatura ambiente. Assegura as mesmas condições durante o aquecimento do material e fusão do polímero no início do processamento. Não é muito interessante no caso presente.

(b) *A condição do processamento do fundido*: polímero à temperatura de processamento do fundido, carga dispersa no polímero fundido. Assegura que o processamento ocorra nas mesmas condições durante o estágio final de processamento. Durante esse estágio ocorre principalmente a dispersão e distribuição da carga sólida na matriz polimérica, as interações carga-matriz, e a formação da microestrutura do material. Este será o critério escolhido.

Usa-se neste laboratório um fator de preenchimento $f = 0,7$ nas condições de processamento do polímero fundido (isto é, aproximadamente, a 180°C), o mesmo em todos os testes, seja com PBAT puro ou com compósitos. O $f = 0,7$ (70% da câmara cheia, 30% da câmara vazia) é um valor razoável: permite engajar os mecanismos de dissipação de energia mecânica em sólidos particulados, que resultam no rápido aquecimento do material e fusão do polímero no início do teste, assim como promovem uma boa circulação axial do fundido depois disso, maximizando a uniformidade da dispersão.

Necessita-se estimar a densidade do material (PBAT e compósitos) a 180°C , densidade que depende da composição e da temperatura.

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

$$V = wV_s + (1 - w)V_p \quad (2)$$

onde V é o volume específico do compósito, V_s é o volume específico da carga sólida e V_p é o volume específico da matriz polimérica.

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

Para estimar a densidade as cargas vegetais (exceto casos especiais) podem ser assimiladas à madeira seca. A densidade das paredes celulares vegetais “lenhosas” (mortas), como é, provavelmente, a casca de coco seco, é da ordem de 1,45 g/cm³, mas a estrutura porosa do material reduz a densidade à metade¹. A densidade verdadeira é, portanto, da ordem de 0,72 g/cm³. O processamento a elevadas pressões e/ou tensões de cisalhamento pode eventualmente destruir a estrutura celular, resultado em que as densidades se aproximam ao valor mais elevado da parede celular. Porém, acredita-se que não seja o caso durante o processamento relativamente suave no misturador interno de laboratório. Utilizou-se então $\rho_s = 0,72$ g/cm³, $V_s = 1,389$ cm³/g. Utilizou-se a suposição de que a densidade da carga não varia muito entre a temperatura ambiente (25°C) e a temperatura de processamento (180°C).

A densidade do PBAT, de acordo com a folha técnica do Ecoflex, é 1,25 a 1,27 g/cm³. Mas essa é a densidade do polímero sólido semicristalino à temperatura ambiente e precisa-se da densidade do PBAT fundido (amorfo) a 180°C. A densidade dos polímeros varia com a temperatura. O coeficiente de expansão térmica é usualmente pequeno, mas o intervalo de temperatura é grande ($\Delta T = 155^\circ\text{C}$). Portanto, é necessário estimar o volume específico do PBAT nas condições de processamento. Um polímero semicristalino no estado sólido é um sistema heterogêneo, formado por duas fases, amorfa e cristalina, cada uma delas com densidade diferente. A densidade do polímero sólido pode ser avaliada utilizando a regra das misturas (a mesma que utilizamos para o compósito), levado em consideração a fração cristalina X_c ou cristalinidade do polímero:

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

¹ C. M. Clemons & D. F. Caufield, Wood Flour, in M. Xanthos (ed) *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH, 2005, pp 249-270.

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

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

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

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

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

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

O resultado é $V_a = 0,885 \text{ cm}^3/\text{g}$. Levando em consideração os volumes específicos da carga e matriz nas condições de processamento (180°C), $V_s = 1,389 \text{ cm}^3/\text{g}$ e $V_p = 0,885 \text{ cm}^3/\text{g}$, o volume específico V dos compósitos nas condições de processamento para diferentes valores do teor de carga pode ser estimado pela Eq.(2). Com a densidade $\rho = 1/V$ assim avaliada, a massa da amostra é obtida com a Eq.(1). A massa de cada insumo é simplesmente:

$$\begin{aligned} m_s &= w m \\ m_p &= (1 - w) m \end{aligned} \quad (7)$$

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

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