

Características Reológicas e Térmicas de Compósitos Policaprolactona/Babaçu

L. T. A. Reul¹, L. H. Carvalho¹, E. L. Canedo^{1*}

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande PB 58429-900, Brasil

(Recebido em 21/12/2017; revisado em 27/12/2017; aceito em 23/01/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O presente trabalho tem como objetivo ampliar o espectro de aplicação do polímero policaprolactona (PCL), inserindo na literatura estudos com compósitos policaprolactona/babaçu, e avaliar o efeito do processamento nas propriedades reológicas e térmicas destes compósitos em função do tipo e teor de carga. A PCL pura e os compósitos com diferentes porcentagens de carga de epicarpo e mesocarpo de babaçu foram processados em um misturador interno. A incorporação de fibra vegetal aumenta a viscosidade dos compósitos fundidos, que depende do tipo e teor de carga, sendo o efeito maior para compósitos com epicarpo de babaçu. Os resultados mostraram que a PCL e os compósitos são bastante estáveis e degradam minimamente durante o processamento. As análises por DSC mostraram que o babaçu não afetou significativamente a temperatura e a taxa de fusão da PCL; porém, a cristalinidade aumentou com o teor de enchimento. A presença de carga diminuiu moderadamente a estabilidade térmica do material.

Palavras-chave: Policaprolactona; Babaçu; Compósito; Reologia; Análise térmica.

Abstract:

This work aims to broaden the spectrum of polycaprolactone polymer (PCL) application, inserting in the literature studies with polycaprolactone/babassu compounds, and to evaluate the effect of the processing on the rheological and thermal properties of these compounds, depending on the type and content of the filler. The pure PCL and the compounds with different percentages of epicarp and babassu mesocarp were processed in an internal mixer. The incorporation of vegetable fiber increases the viscosity of the melted compounds, which depends on the type and content of the filler, and the greater effect is observed for compounds with babassu epicarp. The results showed that PCL and compounds are quite stable and degrade minimally during processing. DSC analysis showed that babassu did not significantly affect the temperature and melting rate of PCL; however, the crystallinity increased with the filling content. The presence of filler moderately decreased the thermal stability of the material.

Keywords: Polycaprolactone; Babassu; Composite; Rheology; Thermal analysis.

1. Introdução

Os materiais plásticos sintéticos têm recebido especial atenção por originarem várias questões que devem ser focalizadas, principalmente a não-biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem, o que acaba por gerar um grande acúmulo deste tipo de material nos mais diversos lugares [1]. Uma das soluções para diminuir o tempo em que os resíduos poliméricos permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente é a substituição por outros materiais menos agressivos ao meio ambiente, como os polímeros biodegradáveis [2].

A policaprolactona (PCL) é um polímero sintético, derivado do petróleo, biodegradável, biocompatível e hidrofóbico. A resistência e a rigidez do polímero são aumentadas consideravelmente como resultado do reforço com fibras vegetais com a superfície tratada [3-5].

Conhecida por sua flexibilidade e biodegradabilidade, a PCL é amplamente utilizada como plastificante sólido de

policloreto de vinila (PVC) ou para aplicações de poliuretano, como polióis. Encontram-se algumas aplicações baseadas no seu caráter biodegradável na biomedicina, por exemplo, como matriz em sistemas de liberação controlada para fármacos. Por possuir degradação lenta *in vivo* é bastante adequada para dispositivos de liberação controlada com vida útil mais longa (1-2 anos) [6-8].

No Brasil existe uma grande variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas, físicas e mecânicas, dentre elas se encontra a fibra do babaçu. Esta diversidade sugere a utilização destas fibras em várias aplicações e permite a realização de pesquisas visando obter materiais com as propriedades desejadas. As fibras vegetais são denominadas fibras lignocelulósicas, onde a celulose, a hemicelulose e a lignina são os principais componentes químicos [9].

O uso de fibras lignocelulósicas naturais em compósitos poliméricos tem sido bastante promissor, pois estas exibem excelentes propriedades mecânicas, redução do impacto ambiental dos compósitos e melhora da biodegradabilidade

*Email: ecanedo2004@yahoo.com (E. L. Canedo)

[10]. As principais vantagens do uso de fibras vegetais são: (a) serem materiais renováveis e de disponibilidade ilimitada; (b) serem menos abrasivas do que as fibras artificiais usualmente utilizadas como reforço, gerando um menor desgaste dos equipamentos envolvidos no seu processamento; (c) serem biodegradáveis; (d) possuírem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com outros materiais de aplicação semelhante; (e) terem baixo custo em relação aos reforços atualmente empregados [1, 11].

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica *Arecaceae*, presente em diversos países da América Latina. A importância do babaçu está relacionada ao seu grande número de produtos e subprodutos: alimentação humana e animal, artesanato, cobertura de casas, cosméticos, combustível, entre outros. Mais recentemente, o uso do mesocarpo tem tido grande importância devido a seu alto teor nutricional [12, 13].

Este trabalho tem como objetivo ampliar o campo de aplicação da PCL, inserindo na literatura estudos com compósitos policaprolactona/babaçu, e avaliar o efeito das condições de processamento nas propriedades reológicas e térmicas destes compósitos em função do tipo e teor de carga.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

A matriz polimérica utilizada foi a Policaprolactona (PCL) de nome comercial Capa™ 6500, fornecida pela Perstorp (Suécia), na forma de pellets.

As cargas utilizadas foram a farinha obtida do mesocarpo do coco do babaçu e fibra obtida do epicarpo do coco do babaçu, ambas as cargas foram fornecidas pela empresa Florestas Brasileiras SA, de Itapecuru-Mirim, Maranhão. As densidades das cargas foram medidas (em triplicata) por picnômetro de hexano, obtendo-se os valores de $1,11 \pm 0,06$ e $0,55 \pm 0,02$ g/cm³ para mesocarpo e epicarpo, respectivamente.

2.2 Preparação das Amostras

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

2.3 Reometria de Torque

Os parâmetros reológicos dos compósitos nas condições de processamento (índice de pseudoplasticidade, coeficiente

de temperatura da viscosidade) foram determinados no misturador interno de laboratório utilizado para a preparação das amostras (seção 2.2).

2.4 Degradação Durante o Processamento

A taxa de degradação durante o processamento foi estimada analisando os resultados obtidos durante a última etapa de processamento do fundido, como função da composição e das condições de processamento.

2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Testes por DSC foram realizados no TA Instruments DSC Q20, em cadinho de alumínio fechado, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Um programa de temperatura em três estágios foi utilizado: aquecimento de 25°C até 100°C; resfriamento até 0°C; reaquecimento até 100°C. A taxa padrão de 10°C/min foi aplicada na maioria dos casos.

2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

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

3 Resultados e Discussão

Foram preparadas amostras no misturador interno de acordo com a metodologia apresentada na seção 2.2. As amostras obtidas foram codificadas como: PCL, PCL/10%Meso, PCL/20%Meso, PCL/30%Meso, PCL/10%Epi, PCL/20%Epi e PCL/30%Epi. PCL corresponde a policaprolactona pura processada nas mesmas condições dos compósitos, “meso” ao mesocarpo de babaçu (pó) e “epi” ao epicarpo de babaçu (fibra). O software do misturador forneceu os dados de temperatura (T) e torque (Z) versus tempo, a intervalos de 1 segundo.

3.1 Caracterização Reológica

Para testes realizados à mesma velocidade de rotação dos rotores, com diferentes temperaturas da parede da câmara T_0 , escolhendo uma temperatura de referência comum $T^* = T_0$:

$$Z = A_1 \exp \{-\beta (T - T_0)\} \quad (1)$$

onde Z é o torque, A_1 é uma constante, β é o coeficiente de temperatura da viscosidade. Para minimizar as flutuações do torque e da temperatura no estágio terminal de processamento é conveniente utilizar valores médios num pequeno intervalo de tempo, resultando:

$$\bar{Z} = A_1 \exp \{-\beta (\bar{T} - T_0)\} \quad (2a)$$

ou

$$\ln \bar{Z} = \ln A_1 - \beta (\bar{T} - T_0) \quad (2b)$$

Uma regressão linear de $\ln Z$ versus $T - T_0$ permite determinar o coeficiente β .

Para o caso presente foram realizadas bateladas com PCL pura processada no Haake Rheomix 3000 com rotores

contrarrotacionais de alta intensidade do tipo roller, operando a 60 rpm e diferentes valores de temperatura da parede da câmara, durante 15 minutos; bateladas de 225 g (fator de preenchimento $\approx 0,65$ à temperatura ambiente). A Figura 1 apresenta os gráficos de temperatura (T) e torque (Z) obtidos para temperaturas entre 100°C e 200°C. A temperatura de referência (T_0) escolhida foi 150°C.

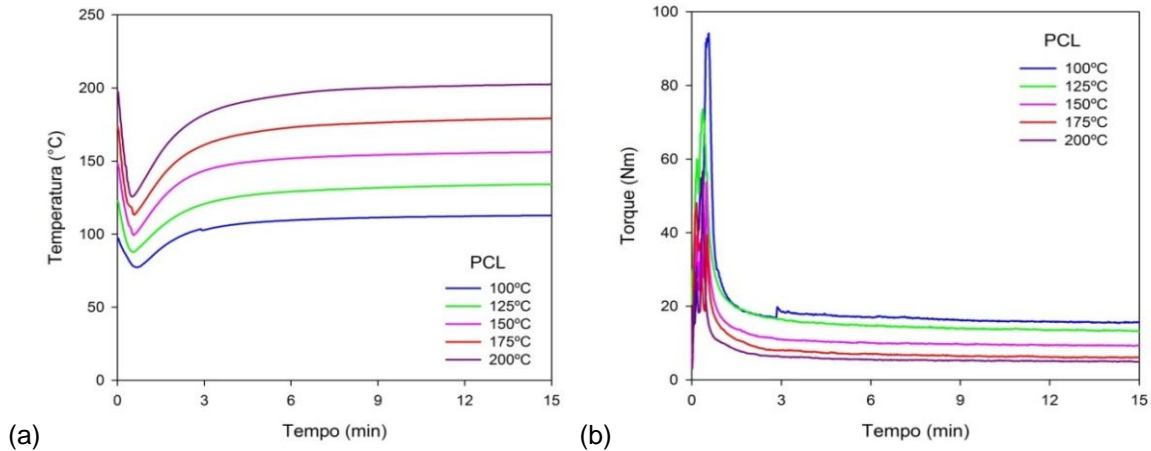


Figura 1 - Temperatura e torque em função do tempo para a PCL para temperaturas T entre 100°C e 200°C.

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

A Figura 2 apresenta o gráfico de $\ln Z$ em função de $T - T_0$ para temperaturas T entre 100 e 200°C e $T_0 = 150^\circ\text{C}$.

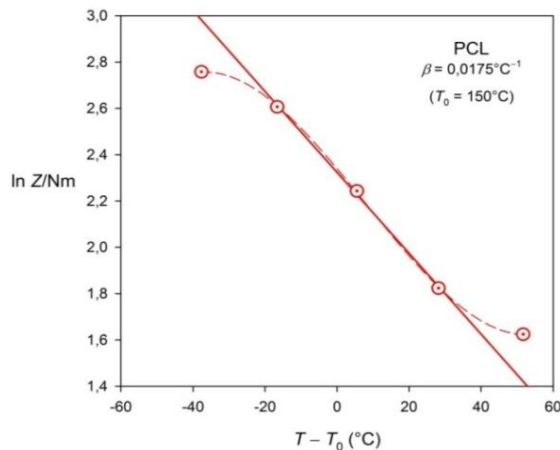


Figura 2 – Gráfico de $\ln Z$ em função de $T - T_0$ para temperaturas T entre 100 e 200°C e $T_0 = 150^\circ\text{C}$. Fonte: Reul et al. (2018).

O plot de $\ln Z$ versus $T - T_0$ é aproximadamente linear no intervalo de temperaturas de processamento 130 a 180°C (temperaturas da parede entre 125°C e 175°C). Fora desse intervalo ($T < 130^\circ\text{C}$ ou $T > 180^\circ\text{C}$) o plot não é linear e o modelo da exponencial simples não é aplicável. A regressão

linear com os três pontos centrais resulta no valor $\beta = 0,0175^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor pode ser utilizado no intervalo citado (130-180°C).

Para testes realizados à mesma velocidade de rotação dos rotores, com diferentes temperaturas da parede da câmara, observa-se que a temperatura de processamento varia significativamente com a velocidade dos rotores. A situação é diferente do caso anterior: a temperatura $T = T(t)$ é uma *variável de processo*, mas a velocidade dos rotores N é uma *condição operativa* que pode ser mantida constante em valor escolhido. Por esse motivo, a Eq.(1) foi reordenada e o torque ajustado Z^* à temperatura de referência $T^* = T_0$ foi definido como:

$$Z^* = Z \exp \{ \beta (T - T^*) \} = A N^n \quad (3)$$

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

$$\bar{Z}^* = \bar{Z} \exp \{ \beta (T - T_0) \} = A N^n \quad (4a)$$

ou

$$\ln \bar{Z}^* = \ln A + n \ln N \quad (4b)$$

Uma regressão linear de $\ln \bar{Z}^*$ versus $\ln N$ permite determinar o coeficiente n . Observe que o coeficiente de temperatura β é utilizado na avaliação do torque ajustado.

Portanto, a determinação de β e n precisam ser conduzidas nessa ordem.

Para o caso presente, foram realizados testes com PCL pura no misturador interno *Haake Rheomix 3000* com rotores contra rotacionais de alta intensidade do tipo *roller*, a temperatura da parede constante $T_0 = 150^\circ\text{C}$ e 3 velocidades

diferentes de rotação dos rotores (30, 60 e 120 rpm), durante 15 minutos; bateladas de 225 g (fator de preenchimento $\approx 0,65$ à temperatura ambiente). A Figura 3 apresenta os gráficos de temperatura (T) e torque (Z) obtidos para as velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm.

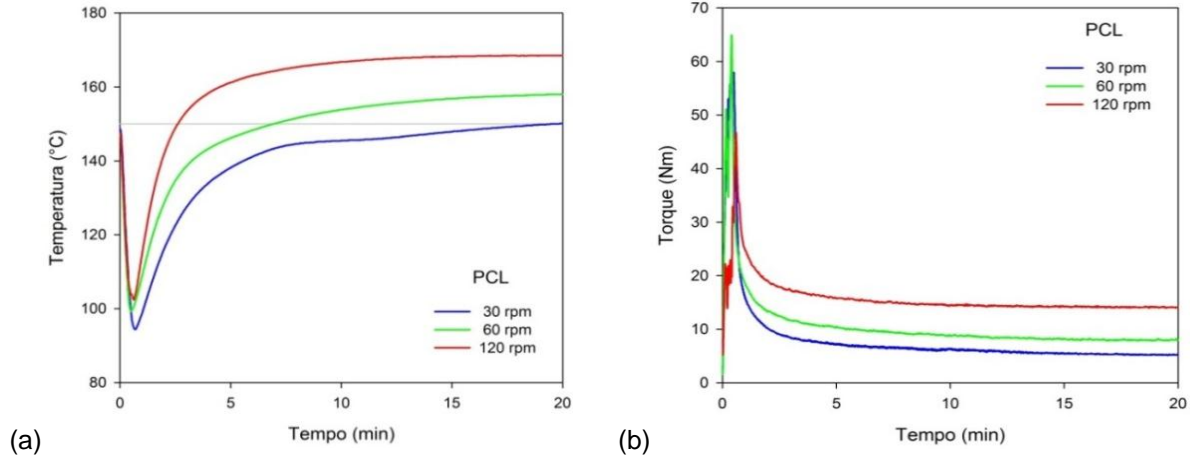


Figura 3 - Temperatura (T) e torque (Z) em função do tempo para velocidades de rotações dos rotores de 30, 60 e 120 rpm a 150°C .

A Figura 4 mostra o plote da Eq.(4b), com a linha correspondente à regressão linear. Vale ressaltar que o índice de pseudoplasticidade obtido é um valor local, válido apenas no intervalo de taxas de cisalhamento médias predominantes na câmara de processamento do misturador ($10\text{-}100\text{ s}^{-1}$).

Primeiramente foi avaliado o torque ajustado de acordo com a Eq. (3) para uma temperatura de referência $T^*=150^\circ\text{C}$ no intervalo de tempo 15-20 minutos, utilizando o coeficiente β determinado na primeira etapa. A partir do torque ajustado médio foi avaliado o índice de pseudoplasticidade pela regressão linear de $\ln Z^*$ versus $\ln N$. Obtendo-se assim o valor $n = 0,94$ e podendo-se dizer que a PCL se comporta praticamente como um fluido Newtoniano.

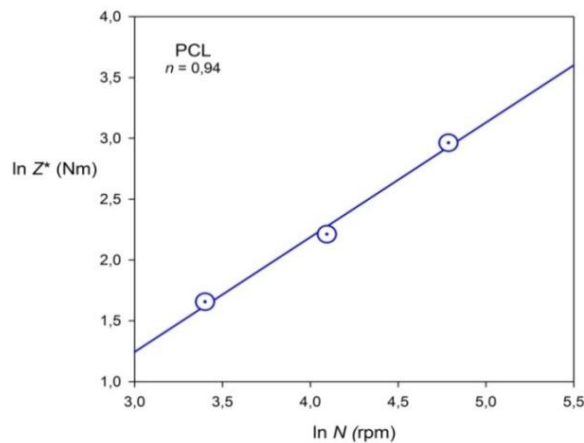


Figura 4 – Gráfico de $\ln Z^*$ em função de $\ln N$ para as velocidades de rotações dos rotores a 30, 60 e 120 rpm. Fonte: Reul et al. (2018).

3.2 Degradação Durante o Processamento

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

$$Z \propto \eta \quad (5)$$

A viscosidade do fundido é uma propriedade muito sensível a pequenas variações na massa molar e pode ser utilizada para estimar o efeito do processamento e da incorporação de cargas na degradação dos polímeros. Para todos os termoplásticos conhecidos (com pouquíssimas exceções) a viscosidade depende da massa molar média ponderal (M_w) de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” [14]. Para o processamento a temperatura constante de um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade n :

$$\eta \propto M_w^{2,5+n} \quad (6)$$

[15, 16]. Porém, o torque depende também da temperatura. Consequentemente, a variação do torque durante o processamento terminal pode ser atribuída ao efeito combinado da variação da temperatura do fundido e a variação da massa molar da matriz.

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

$$Z^* = Z \exp \{ \beta (T - T^*) \} \quad (7)$$

onde Z^* é o torque ajustado à temperatura de referência T^* (constante arbitrária, mas próxima da temperatura do

fundido T); esse torque é o que seria observado se a temperatura média na câmara de processamento fosse T^* ; β é o coeficiente exponencial de temperatura do material. No caso da PCL, o valor $\beta \approx 0,0175^\circ\text{C}^{-1}$.

Escolhido um intervalo de tempo terminal Δt (no caso presente o intervalo entre 10 e 15 minutos de processamento), a variação relativa do torque ajustado à temperatura T^* é uma medida da taxa de degradação:

$$R_z = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt}$$

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

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

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} = \frac{1}{2,5 + n} R_z$$

Se o tempo é expresso em minutos, $100R_M$ é a “% de variação da massa molar média ponderal por minuto de processamento”.

Um procedimento semelhante tem sido utilizado para o estudo da degradação e recuperação durante o processamento de termoplásticos aditivados, blendas e compósitos [17-19].

A Figura 5 apresenta o torque ajustado a 150°C – avaliado de acordo com a Eq.(7) – em função do tempo nos últimos 5 minutos de processamento.

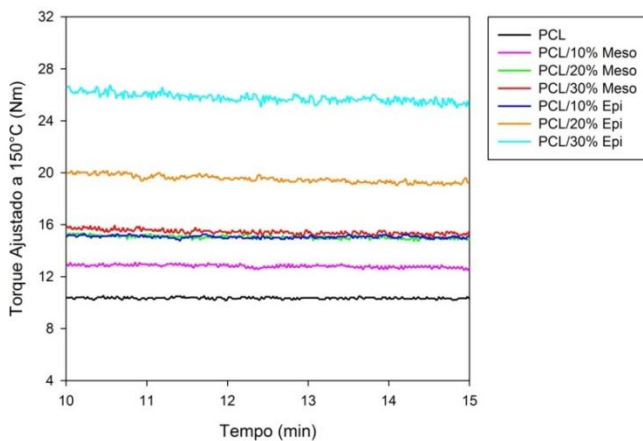


Figura 5 - Torque ajustado a 150°C em função do tempo para o processamento da PCL e dos compósitos PCL/babaçu no intervalo de 10-15 min.

Observa-se que o torque ajustado – função da massa molar – é virtualmente constante, independente do tempo, em quase todos os casos. Em especial, nos compósitos PCL/20% Epi e PCL/30% Epi o torque ajustado diminui, mas muito discretamente. A incorporação de babaçu aumenta discretamente a taxa de degradação, que depende do tipo e teor de carga, atingindo valores de 0,6 a 0,7% na queda do torque ajustado por minuto de processamento.

3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (8)

A Figura 6 mostra a curva de DSC (potência específica versus tempo) da amostra de PCL, processada no misturador durante 15 minutos, com aquecimento até 100°C .

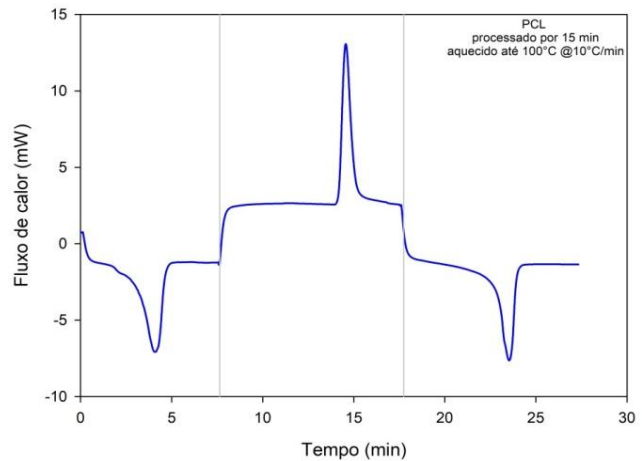


Figura 6 – Fluxo de calor versus tempo para a PCL pura processada por 15 minutos. Curva (“*exo up*”) obtida aquecendo até 100°C , com taxa de aquecimento/ resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

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

O estudo da cristalização a partir do fundido (evento C1) foi reportado anteriormente em (Reul et al., 2018). Nesta contribuição apresentam-se os resultados da fusão durante o reaquecimento (evento F2). Os parâmetros do processo de fusão estão apresentados na Tabela 1. A temperatura pico de fusão, a taxa máxima e a cristalinidade estão representados graficamente na Figura 7 em função do tipo e teor de carga.

Observou-se uma discreta diminuição da temperatura pico de fusão para os compósitos com mesocarpo de babaçu, porém a presença do epicarpo não afetou o processo de fusão.

Tabela 1 - Parâmetros de fusão (F2) da PCL e dos compósitos PCL/babaçu.

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

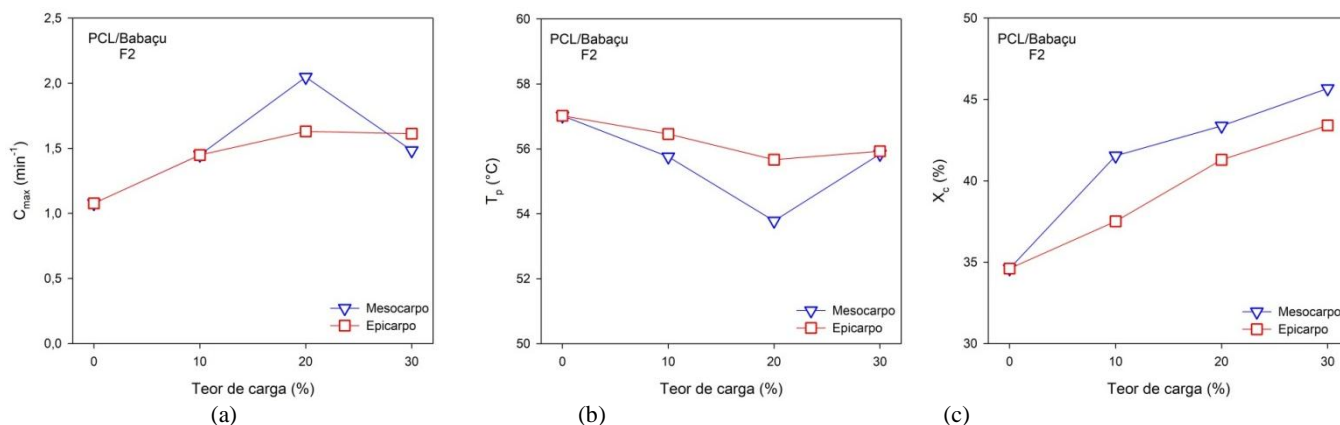


Figura 7 - Temperatura pico de fusão (a), taxa máxima (b) e a cristalinidade (c) para a matriz pura e os compósitos PCL/babaçu em função do tipo e teor de carga.

3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 8 mostra a variação da massa relativa das amostras testadas (%) como função da temperatura, para a

matriz de PCL pura assim como para os compósitos PCL/mesocarpo de babaçu e PCL/epicarpo de babaçu.

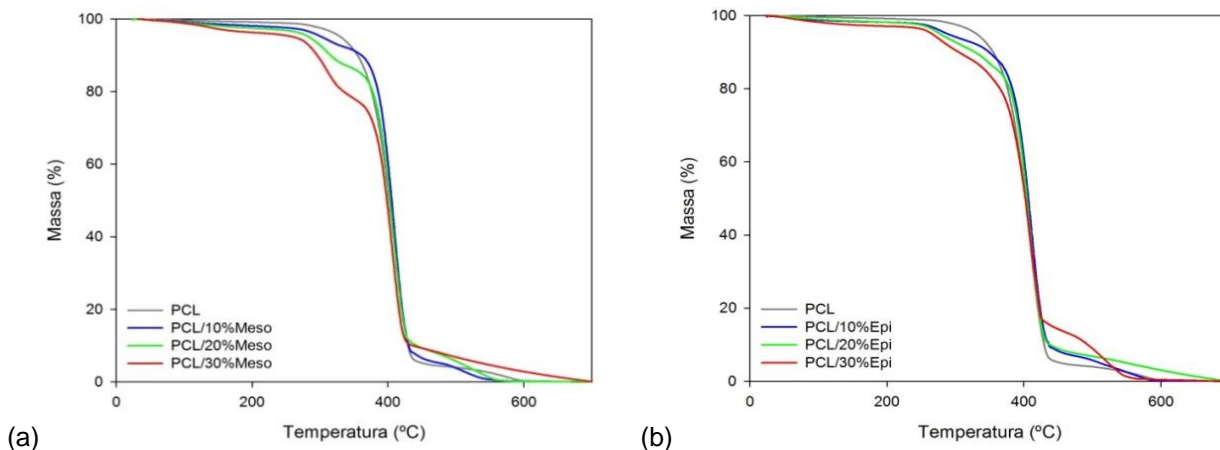


Figura 8 - Massa versus temperatura para a matriz (PCL) e os compósitos PCL/Meso (esquerda) e PCL/Epi (direita).

Observa-se uma perda de massa inicial entre a temperatura ambiente e (aproximadamente) 270°C na matriz e nos compósitos PCL/Meso; a perda varia entre 1,8 % (PCL) e 4,6 % (compósitos) aumentado com o conteúdo de carga. Pode ser atribuída à vaporização da umidade e/ou substâncias voláteis retidas no material. Nos compósitos PCL/Epi a perda ocorre entre a temperatura ambiente e (aproximadamente) 250°C, e se limita 2,1 % a 2,5 % da massa inicial. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 9 e numericamente na Tabela 2.

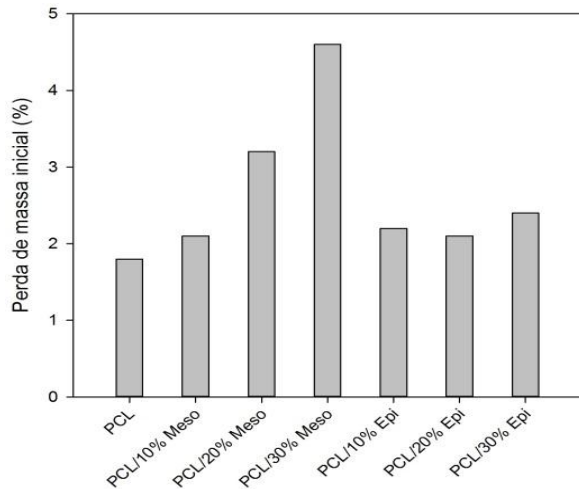


Figura 9 - Perda de massa inicial para a matriz e os compósitos.

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

Nos compósitos, a perda de massa se desenvolve em três estágios bem diferenciados, sendo o segundo estágio equivalente ao observado na matriz pura e, portanto, atribuído à decomposição da PCL. O primeiro e terceiro estágios podem ser atribuídos à decomposição da carga vegetal. A forma das

curvas de massa versus temperatura na Figura 8 revelam processos complexos, provavelmente formados por subestágios; neste trabalho serão considerados apenas globalmente.

No primeiro estágio nos compósitos a perda de massa aumenta com o teor de carga entre 9 a 10% para compósitos com 10% de carga, até 24% (PCL/Meso) e 16% (PCL/Epi) para compósitos com 30% de carga. No segundo estágio (equivalente ao estágio único da matriz pura) a perda de massa diminui com o teor de carga de 80% (compósitos com 10% de carga) até 60 a 65 % (compósitos com 30% de carga); a dependência com o tipo de carga é mínima. Já no terceiro estágio a perda de massa é mais irregular e depende pouco do tipo e teor de carga. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 10 e numericamente na Tabela 2.

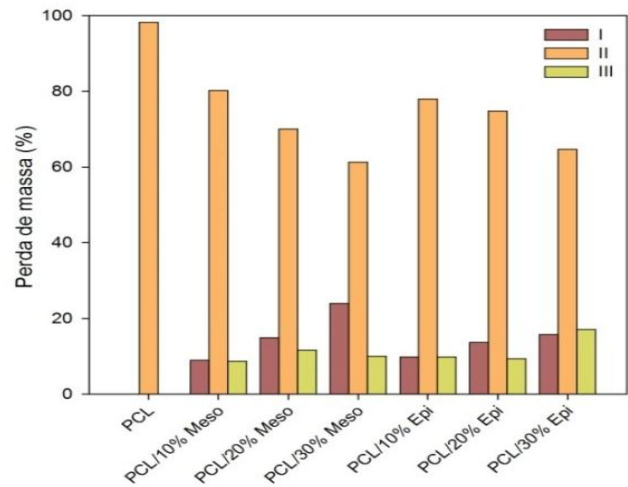


Figura 10 - Perda de massa nos três estágios de decomposição para a matriz e os compósitos.

Tabela 2 - Estágios de perda de massa: PCL e compósitos PCL/babaçu

| Sistema | Perda inicial de massa (%) | Estágio I | | | Estágio II | | | Estágio III | | |
|--------------|----------------------------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------|-------------|
| | | $T_{1/2}$ (°C) | Δm (%) | R (%/min) | $T_{1/2}$ (°C) | Δm (%) | R (%/min) | $T_{1/2}$ (°C) | Δm (%) | R (%/min) |
| PCL | 1.8 | | | | 399.7 | 98.2 | 15.25 | | | |
| PCL/10% Meso | 2.1 | 322.7 | 9.0 | 0.75 | 405.5 | 80.2 | 17.59 | 488.9 | 8.7 | 0.72 |
| PCL/20% Meso | 3.2 | 327.9 | 15.0 | 1.34 | 404.0 | 70.1 | 17.57 | 494.9 | 11.7 | 0.82 |
| PCL/30% Meso | 4.6 | 302.6 | 24.0 | 1.99 | 380.1 | 61.3 | 17.98 | 521.1 | 10.1 | 0.41 |
| PCL/10% Epi | 2.2 | 318.4 | 9.9 | 0.76 | 406.1 | 78.0 | 17.03 | 509.6 | 9.9 | 0.61 |
| PCL/20% Epi | 2.1 | 318.6 | 13.7 | 1.03 | 406.6 | 74.8 | 17.60 | 563.9 | 9.4 | 0.35 |
| PCL/30% Epi | 2.4 | 312.3 | 15.8 | 1.20 | 401.3 | 64.7 | 13.88 | 491.9 | 17.1 | 1.27 |

A temperatura média em que ocorrem os três estágios de decomposição (320°C, 400°C, 510°C) também é virtualmente independente do tipo e teor da carga, como ser apreciado na Figura 11 (resultados numéricos tabelados no Apêndice).

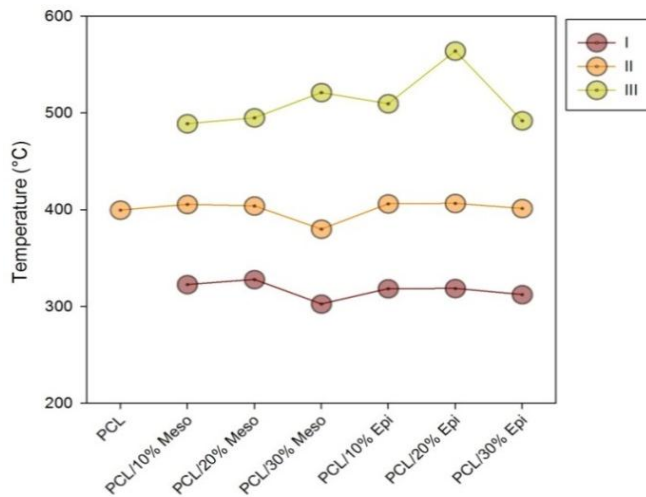


Figura 11 - Temperatura média nos diferentes estágios de decomposição para a matriz e os compósitos.

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

Conclusões

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

Os resultados de DSC mostram que a presença de carga não afeta significativamente a temperatura e a taxa de fusão da PCL; porém, a cristalinidade aumenta discretamente com o teor de carga. Ainda que a carga não afeta a estabilidade térmica da matriz, a mesma degrada a temperaturas menores que o polímero, resultando em uma menor estabilidade térmica do compósito.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo apoio financeiro da CAPES e do CNPq (Brasil) e da Florestas Brasileiras S/A pelo fornecimento dos preenchimentos de babaçu.

Referências

- [1] A.L. Marinelli, M.R. Monteiro, J.D. Ambrósio, M.C. Branciforti, M. Kobayashi and A.D. Nobre: Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 18, 92 (2008).
- [2] M. AVella, G.L. Rota, E. Martuscelli, M. Raimo, P. Adocco and G. Elegir: Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour. *Journal of Materials Science*. 35, 829 (2000).
- [3] J.D.S. Martins: Membranas compósitas de policaprolactona/hidroxiapatite para aplicação estomatológica. (Faculdade de Ciências e Tecnologia., 2011).
- [4] A.K. Mohanty, M. Misra and L.T. Drzal: Natural fibers, biopolymers, and biocomposites (CRC Press, 2005).
- [5] C. Perez, V. Alvarez and A. Vazquez: Creep behaviour of layered silicate/starch-polycaprolactone blends nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 480, 259 (2008).
- [6] L. Avérous and E. Pollet: Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology. Springer, London. 10, 978 (2012).
- [7] R. Chandra and R. Rustgi: Biodegradable polymers. *Progress in polymer science*. 23, 1273 (1998).
- [8] C.S. Wu: Preparation and characterizations of polycaprolactone/green coconut fiber composites. *Journal of applied polymer science*. 115, 948 (2010).
- [9] 9. T.R. Anunciado: Estudo da *Chorisia speciosa* e outras fibras vegetais como sorventes para o setor de petróleo. (Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2005).
- [10] A.d. Campos, K.B. Teodoro, J.M. Marconcini, L.H. Mattoso and S.M. Martins-Franchetti: Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. *Polímeros*. 21, 217 (2011).
- [11] L.H. Mei and N. Oliveira: Characterization of composite polymeric biodegradable using Poly (ϵ -caprolactone) and coffee grounds. *Polímeros*. (2017).
- [12] L. Carrazza, J. Ávila and M. Silva: Aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu (*Attalea* spp.), (Brasília, ISPN, 2012), p. 68.
- [13] S.E. González-Pérez, M. Coelho-Ferreira, P.d. Robert and C.L.L. Garcés: Conhecimento e usos do babaçu (*Attalea speciosa* Mart. e *Attalea eichleri* [Drude] AJ Hend.) entre os Mebêngôkre-Kayapó da Terra

- Indígena Las Casas, estado do Pará, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*. 26, 295 (2012).
- [14] J.M. Dealy and R.G. Larson: *Structure and rheology of molten polymers*. Hanser, Munich. (2006).
- [15] T.S. Alves, J.E.S. Neto, S.M. Silva, L.H. Carvalho and E.L. Canedo: Process simulation of laboratory internal mixers. *Polymer Testing*. 50, 94 (2016).
- [16] E.L. Canedo: *Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório, 2ª Edição*. Campina Grande, 2017.
- [17] T.G. Almeida, J.E.S. Neto, A.R.M. Costa, A.S. da Silva, L.H. Carvalho and E.L. Canedo: Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. *Polymer Testing*. 55, 204 (2016).
- [18] A.R.M. Costa, T.G. Almeida, S.M. Silva, L.H. Carvalho and E.L. Canedo: Chain extension in poly (butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. *Polymer Testing*. 42, 115 (2015).
- [19] V.A. Marinho, C.A. Pereira, M.B. Vitorino, A.S. Silva, L.H. Carvalho and E.L. Canedo: Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends. *Polymer Testing*. 58, 166 (2017).