

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LAURA DE ARAÚJO HSIA

**Desenvolvimento de biocompósitos de poli(ϵ -caprolactona) reforçados
com fibras de celulose de eucalipto**

São Carlos
2024

LAURA DE ARAÚJO HSIA

**Desenvolvimento de biocompósitos de poli(ϵ -caprolactona) reforçados
com fibras de celulose de eucalipto**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo Ap. Chinelatto

São Carlos

2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Dd de Araujo Hsia, Laura
Desenvolvimento de biocompósitos de
Poli(E-Caprolactona) reforçados com fibras de celulose
de eucalipto / Laura de Araujo Hsia; orientador
Marcelo Aparecido Chinelatto. São Carlos, 2024.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e
Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização
e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2024.

1. Biocompositos. 2. Fibras de Celulose. 3. PCL .
I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **LAURA DE ARAUJO HSIA**.

Título da dissertação: "Desenvolvimento de biocompósitos de Poli(E-Caprolactona) reforçados com fibras de celulose de eucalipto".

Data da defesa: 15/04/2024.

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)


Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Resultado

Aprovada

Aprovada

Aprovada


Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:
Prof. Assoc. **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

Aos meus pais, com amor, admiração e gratidão por tudo o que fizeram por mim a vida toda.

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, Hsia (*in memoriam*), pelo incentivo incansável de me mostrar que educação e disciplina eram inegociáveis.

À minha mãe, Cida, por ser uma força da natureza e batalhar por toda minha formação.

Ao meu marido, Rodrigo, pelo incentivo, pelo apoio e por não me deixar desistir.

À minha filha, Carmel, que ainda no ventre já me mostra o quão forte somos e passíveis de transformação.

À minha tia, Yuk (*in memoriam*), por me mostrar até o final que educação é persistência, dedicação e paixão.

À minha família e amigos, por todo apoio e fortalecimento todos os dias.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ap. Chinelatto, por tudo o que me ensinou ao longo desse período, pela orientação, paciência e gentileza.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Suzano e meus gestores e colegas, por permitir e incentivar a realizar o mestrado, pela disponibilidade de amostras, área experimental e laboratórios.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

HSIA, L. A. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli(ϵ -caprolactona) reforçados com fibras de celulose de eucalipto.** 110p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

O uso de polímeros biodegradáveis, como a PCL, é uma alternativa sustentável uma vez que, após o seu descarte, eles têm o potencial de se decompor na natureza em um curto intervalo de tempo. Porém, a PCL é um material caro em relação aos principais polímeros utilizados comercialmente, como o polietileno e polipropileno, por exemplo, e o uso de reforços naturais mais acessíveis, como as fibras de celulose, podem reduzir os custos de produção e agregar rigidez ao material. Porém, o uso de um polímero hidrofóbico, como a PCL, e fibras de celulose altamente hidrofílicas, resulta em baixa compatibilidade entre as fases. Para uma maior interação, o uso de aditivos compatibilizantes para promover a ligação química entre os grupos hidroxilas e carboxílicos terminais da PCL e grupos hidroxila da celulose, como um extensor de cadeia e o ácido cítrico. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar biocompósitos de poli(ϵ -Caprolactona) (PCL) reforçados com até 30% em massa de fibras de celulose de eucalipto. Para o processamento, foi utilizada uma extrusora dupla rosca e moldagem por injeção para confecção dos corpos de prova. As propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas foram caracterizadas utilizando ensaio de tração, flexão, impacto Izod, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia no infravermelho. Os biocompósitos sem compatibilizantes apresentaram melhoria nas propriedades de módulo e limite de resistência à tração e à flexão, evidenciando um material resultante mais rígido. Por outro lado, notou-se uma queda na resistência ao impacto, e esse comportamento está relacionado à adesão não uniforme entre a fibra e a matriz, observada nas micrografias. Os resultados de DSC e DMA evidenciaram que as amostras mantiveram as temperaturas típicas de transição térmica quando comparadas com aquelas presentes no polímero puro. Pelas análises de TG, foi possível observar que a incorporação das fibras de celulose diminui a resistência térmica dos biocompósitos em até 60 °C. De um modo geral, os biocompósitos apresentaram boa dispersão e homogeneidade das fibras na matriz polimérica, porém adesão não uniforme entre a matriz e a fibra, já que foi possível notar regiões onde as fibras estavam soltas na matriz de PCL e o fenômeno de arrancamento (*“pull-out”*) foi observado. Já o biocompósitos com os compatibilizantes utilizados apresentaram melhoria significativa da superfície de fratura observada pelas micrografias de MEV, evidenciando melhor adesão entre a matriz de PCL e as fibras de celulose. Apesar disso, a melhoria não foi observada nos resultados mecânicos e térmicos, e esse fato pode ter forte relação com a temperatura de processamento utilizada tanto na extrusora quanto na injetora, não suficiente para ocorrer as reações químicas esperadas.

Palavras-chave: biocompósitos, poli(ϵ -Caprolactona) (PCL), fibras de celulose.

ABSTRACT

HSIA, L. A. **Development of poly(ϵ -caprolactone) biocomposites reinforced with eucalyptus cellulose fibers.** 110p. Thesis (Master's Degree) – Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2024.

The use of biodegradable polymers, such as PCL, is a sustainable alternative since, after disposal, they have the potential to decompose in nature in a short period of time. However, PCL is an expensive material in relation to the main polymers used commercially, such as polyethylene and polypropylene, for example, and the use of more accessible natural reinforcements, such as cellulose fibers, can reduce production costs and add stiffness to the material. However, the use of a hydrophobic polymer, such as PCL, and highly hydrophilic cellulose fibers results in low compatibility between the phases. For greater interaction, the use of compatibilizing additives to promote the chemical bond between the terminal hydroxyl and carboxylic groups of PCL and hydroxyl groups of cellulose, such as a chain extender and citric acid. The main objective of this work was to prepare and characterize poly(ϵ -Caprolactone) (PCL) biocomposites reinforced with up to 30% by mass of eucalyptus cellulose fibers. For processing, a twin-screw extruder and injection molding were used to manufacture the test specimens. The mechanical, thermal and morphological properties were characterized using tensile, flexural, Izod impact tests, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry, dynamic-mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy. Biocomposites without compatibilizers showed improvements in modulus properties and tensile and flexural strength, demonstrating a stiffer resulting material. On the other hand, a drop in impact resistance was noted, and this behavior is related to the non-uniform adhesion between the fiber and the matrix, observed in the micrographs. The DSC and DMA results showed that the samples maintained typical thermal transition temperatures when compared to those present in the pure polymer. Through TG analyses, it was possible to observe that the incorporation of cellulose fibers reduces the thermal resistance of biocomposites by up to 60 °C. In general, the biocomposites showed good dispersion and homogeneity of the fibers in the polymer matrix, but non-uniform adhesion between the matrix and the fiber, as it was possible to notice regions where the fibers were loose in the PCL matrix and the pull-out phenomenon was observed. The biocomposites with the compatibilizers used showed a significant improvement in the fracture surface observed by the SEM micrographs, showing better adhesion between the PCL matrix and the cellulose fibers. Despite this, the improvement was not observed in the mechanical and thermal results, and this fact may have a strong relationship with the processing temperature used in both the extruder and the injector, which is not sufficient for the expected chemical reactions to occur.

Keywords: biocomposites, poly(ϵ -Caprolactone) (PCL), cellulose fibers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de classificação dos tipos de compósitos (CALLISTER JR, 2008).	28
Figura 2 - Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente (CALLISTER JR, 2008).	29
Figura 3 - (a) Curvas tensão-deformação esquemáticas para uma fibra frágil e uma matriz dúctil e (b) adição da curva tensão-deformação esquemática para um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, que é exposto a uma tensão uniaxial aplicada na direção do alinhamento (CALLISTER JR, 2008).....	30
Figura 4 - Influência da fração volumétrica de fibra na resistência à tração do compósito (Adaptado de ILSCHNER et al).	32
Figura 5 - Estrutura da PCL após processo de polimerização.	36
Figura 6 – Estrutura química da celulose	37
Figura 7 - Estrutura geral de extensores estireno-acrílicos contendo grupo epóxi (Adaptado de VILLALOBOS et al., 2006).....	40
Figura 8 - Esquema propositivo de reação entre grupo epóxi com grupos funcionais derivados de ácido carboxílico e hidroxila.....	41
Figura 9 – Mecanismo de reação de reticulação do (a) amido, (c) celulose e (b) a reticulação entre o amido e a celulose com o ácido cítrico (HASSAN et al, 2020)....	42
Figura 10 – Perfil de rosca utilizada no processamento de extrusão dupla rosca dos compostos deste trabalho	45
Figura 11 – Curvas DSC referentes ao (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento da PCL puro e os biocompósitos.....	51
Figura 12 – Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras de PCL pura e biocompósitos..	54
Figura 13 – Curvas de TG e DTG da fibra de celulose.....	56
Figura 14 – Curvas de (a) E' e (b) tangente δ versus temperatura das amostras de PCL e seus biocompósitos.....	56
Figura 15 – Curvas de tensão versus deformação das amostras analisadas – (a) curvas completas e (b) ampliação até 60% de deformação para melhor visualização do comportamento dos biocompósitos.....	58
Figura 16 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de (a) módulo de elasticidade em tração (azul) e limite de resistência à tração (—) e (b) deformação	

máxima em tração das amostras de PCL e de biocompósitos.	59
Figura 17 – Curvas de tensão versus deformação em flexão das amostras analisadas.	61
Figura 18 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de módulo de elasticidade em flexão (azul) e limite de resistência à flexão (—) das amostras de PCL e de biocompósitos.	62
Figura 19 – Resistência ao impacto Izod com e sem entalhe das amostras de PCL e de biocompósitos.	63
Figura 20 – Micrografias da amostra de PCL pura.	65
Figura 21 – Micrografias da amostra de PCL_10FC.	66
Figura 22 – Micrografias da amostra de PCL_20FC.	67
Figura 23 – Micrografias da amostra de PCL_30FC.	68
Figura 24 – Micrografias da amostra de PCL_20FC com indicação das regiões de fibras soltas (amarelo) e regiões de arrancamento (“pull-out”) (azul).	69
Figura 25 - Espectro no infravermelho da amostra de PCL Pura (—).	72
Figura 26 – Espectro no infravermelho do padrão da PCL (GOKALP et al., 2016). .	73
Figura 27 - Comparação entre os espectros no infravermelho das amostras.	73
Figura 28 - Mecanismo de reticulação a seco convencional de celulose utilizando ácidos carboxílicos na presença de catalisadores ácidos. R-OH representa celulose.	74
Figura 29 - Espectros no infravermelho após a extração Soxhlet das amostras PCL_10FC (—), PCL_10FC_1J (—), PCL_10FC_5AC (—) e celulose pura (—).	75
Figura 30 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_1J.	77
Figura 31 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_3J.	78
Figura 32 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_5AC.	79
Figura 33 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_10AC.	80
Figura 34 – Micrografias das amostras de (a) e (b) PCL_10FC, (c) e (d) PCL_10FC_1J e (e) e (f) PCL_10FC_3J com indicação das regiões de pull-out (amarelo).	82
Figura 35 – Micrografias das amostras de (a) e (b) PCL_10FC, (c) e (d) PCL_10FC_5AC e (e) e (f) PCL_10FC_10AC com indicação das regiões de pull-out (amarelo).	83
Figura 36 – Curvas DSC referentes ao (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento das amostras de PCL, PCL_10FC e com compatibilizantes.	

.....	85
Figura 37 – Curvas de (a) TG e (b) DTG das amostras de PCL pura, PCL_10FC e com os compatibilizantes estudados.....	87
Figura 38 – Curvas de tensão versus deformação das amostras analisadas – (a) curvas completas e (b) ampliação até 60% de deformação para melhor visualização do comportamento dos biocompósitos.....	89
Figura 39 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de (a) módulo de elasticidade em tração (verde) e limite de resistência à tração (—) e (b) deformação máxima em tração das amostras de PCL_10FC e de compatibilizantes.	90
Figura 40 – Imagens de corpos de prova das amostras de biocompósitos com ácido cítrico, pós ensaio de tração.....	91
Figura 41 – Curvas de limite de resistência à flexão x deformação das amostras analisadas referente aos compatibilizantes.....	91
Figura 42 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de (a) módulo de elasticidade em flexão (verde) e limite de resistência à tração (—) das amostras de PCL_10FC e com os compatibilizantes.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das Formulações	44
Tabela 2 - Condições de processamento de extrusão.....	44
Tabela 3 – Condições de processamento em injeção	45
Tabela 4 - Propriedades térmicas das formulações de PCL pura e reforçadas com fibras de celulose obtidas a partir do DSC	52
Tabela 5 – Cálculos da porcentagem de cristalinidade das formulações de PCL pura e os biocompósitos estudados, considerando o segundo aquecimento.....	53
Tabela 6 - Resultados obtidos através das curvas TG das formulações analisadas .	55
Tabela 7 – Resultados de tangente de E' e pico de tan δ obtidos das análises de DMA.	57
Tabela 8 – Propriedades mecânicas em tração das amostras de PCL e de biocompósitos estudados	58
Tabela 9 – Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PCL e de biocompósitos estudados	61
Tabela 10 – Resistência ao impacto Izod das amostras de PCL e de biocompósitos estudados.....	63
Tabela 11 - Composições das formulações com compatibilizantes	71
Tabela 12 - Grupamentos químicos presentes na amostra de PCL Pura	72
Tabela 13 – Propriedades térmicas das formulações de PCL, PCL_10FC e com compatibilizantes obtidas a partir do DSC.....	86
Tabela 14 – Resultados obtidos através das curvas de DSC das formulações analisadas	88
Tabela 15 – Propriedades mecânicas em tração das amostras de PCL_10FC e com compatibilizantes estudadas	89
Tabela 16 – Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PCL_10FC e com compatibilizantes estudadas	92

LISTA DE SIGLAS

%C – porcentagem de cristalinidade

ΔH – entalpia de fusão

ΔH_0 – entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino

ΔH_c – entalpia de cristalização

AC – ácido cítrico

AM – anidrido maleico

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATR – refletância total atenuada

BCA – bagaço de cana de açúcar

$C_6H_8O_7$ – ácido cítrico

cal – caloria

CO_2 – dióxido de carbono

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

DMA – análise dinâmico-mecânica

DSC – calorimetria exploratória diferencial

E' – módulo de armazenamento

EC – extensor de cadeia

FDA – Food and Drug Administration

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

H_2O – água

ISO - Organização Internacional de Normalização

J – Joule

L/D – razão comprimento/diâmetro da extrusora

m – fração mássica de polímero na formulação

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MFI – índice de fluidez

N_2 – nitrogênio

NFC – nanofibra de celulose

PBAT – poli(butileno-adipato-tereftalato)

PCL – poli(ϵ -caprolactona)

PET – poli(tereftalato de etileno)

PGLA – poli(ácido glicólico-ácido láctico)
PHB – poli-3-hidroxitirato
PHBV – poli(hidroxitirato-co-valerato)
PLA – poli(ácido láctico)
PM – palha de milho
PVOH – poli(álcool vinílico)
ROP – ring opening polymerization
TA – tecnologias assistivas
Tan δ – módulo de amortecimento
TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry
Tc – temperatura de cristalização
Tg – temperatura de transição vítrea
TGA – termogravimetria
Tm – temperatura de fusão
Z – zona de aquecimento da extrusora

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos específicos.....	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. Materiais compósitos.....	27
3.1.1. Biocompósitos e tipos de reforços naturais.....	33
3.2. Polímeros biodegradáveis.....	34
3.2.1. PCL.....	35
3.3. Fibras de celulose.....	37
3.4. Compatibilização entre matriz polimérica e fibras.....	38
3.5. Estado da arte e possibilidades de preparo de novos materiais.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais.....	43
4.2. Métodos.....	43
4.2.1. Preparo dos compósitos via extrusão e moldagem por injeção.....	43
4.2.2. Caracterizações.....	45
4.2.2.1. Ensaio de tração.....	45
4.2.2.2. Ensaio de flexão.....	46
4.2.2.3. Ensaio de impacto.....	46
4.2.2.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	46
4.2.2.5. Termogravimetria (TGA).....	47
4.2.2.6. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA).....	47
4.2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48
4.2.2.8. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.2.2.9. Extração Soxhlet.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1. Compósitos reforçados com fibra de celulose.....	50
5.1.1. Análises Térmicas.....	50
5.1.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
5.1.1.2. Termogravimetria (TGA).....	53

5.1.1.3.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	56
5.1.2.	Análises Mecânicas.....	58
5.1.2.1.	Resistência à Tração	58
5.1.2.2.	Resistência à Flexão.....	61
5.1.2.3.	Resistência ao Impacto Izod	63
5.1.3.	Análises Morfológicas.....	64
5.1.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura	64
5.2.	Efeito do uso de compatibilizantes.....	70
5.2.1.	Análises Morfológicas.....	76
5.2.2.	Análises Térmicas	84
5.2.3.	Análises Mecânicas.....	89
6.	CONCLUSÕES	93
7.	SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS.....	95
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

1. INTRODUÇÃO

O modo de vida da sociedade moderna, caracterizada pelas práticas de economia linear dos diversos bens de consumo, tem causado grande impacto na natureza. Por questões de logística, proteção e conservação, uma grande quantidade de materiais é necessária ao processo de acondicionamento de alimentos, eletrônicos e outros produtos manufaturados. A baixa atenção com a destinação correta desses materiais, que, em geral, são sintéticos e não biodegradáveis, tem causado acúmulo de resíduos sólidos em aterros em níveis sem precedentes. Além disso, o descarte feito de forma incorreta é uma causa significativa de poluição, principalmente dos ecossistemas marítimos. Segundo dados da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América em 2015, aproximadamente 13% dos 262,4 milhões de toneladas de resíduo sólido municipal era plástico (HASSAN *et al.*, 2020).

Os materiais poliméricos desenvolvidos ao longo do século XX, e aplicados de forma constante nos diversos setores da indústria desde então, são materiais mais leves, com baixo custo de matéria-prima e apresentam facilidade de processamento em larga escala como nenhuma outra classe de material. Além disso, as suas propriedades na parte de conservação de alimentos, como baixa permeação a vapor de água e oxigênio, os tornam materiais mais adequados para aplicação em embalagens. O uso dos polímeros é, portanto, praticamente indispensável nos diversos segmentos industriais.

Contudo, a produção e o consumo excessivo desses materiais em escala linear têm causado um impacto significativo na natureza. Por exemplo, quase 45 % dos polímeros não biodegradáveis produzidos são usados como embalagens alimentícias de uso único. Além disso, legislações pouco severas e a falta de políticas de conscientização sobre o descarte correto de materiais não biodegradáveis pós-consumo (principalmente os plásticos) têm acarretado níveis de poluição elevados e gerado preocupações entre autoridades, organizações e pesquisadores de modo geral.

Nesse sentido, os polímeros biodegradáveis emergem como alternativas sustentáveis aos polímeros não biodegradáveis, uma vez que, após o seu descarte, eles têm o potencial de se decompor na natureza em um menor intervalo de tempo. O uso de materiais de fontes renováveis também emerge como alternativa para a diminuição do uso de polímeros derivado de petróleo, diminuindo a pegada carbono

na produção de materiais plásticos (SIQUEIRA *et al.*, 2010).

O presente trabalho estudou o uso da poli(ϵ -caprolactona) (PCL), um poliéster alifático do petróleo, hidrofóbico, semicristalino e biodegradável como matriz termoplástica para o desenvolvimento de um biocompósito com fibras de celulose de eucalipto, uma vez que esse polímero apresenta baixo módulo de Young e não indicado para aplicações que requerem solicitações mecânicas (PATRÍCIO *et al.*, 2013). Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi desenvolver biocompósitos de matriz PCL reforçados com fibras de celulose. Como é de se esperar, o uso de fibras de celulose (fibras naturais) pode promover um reforço mecânico em algumas matrizes poliméricas termoplásticas. No entanto, o uso de um polímero hidrofóbico e fibras de celulose altamente hidrofílicas, resulta em baixa compatibilidade entre as fases. Para que houvesse maior interação, foi proposto o uso de aditivos compatibilizantes para promover a ligação química entre os grupos hidroxilas e carboxílicos terminais da PCL e grupos hidroxila da celulose. Neste trabalho, portanto, foram utilizados dois aditivos diferentes: um extensor de cadeia (EC), geralmente utilizado para aumento de massa molar (principalmente de poliésteres) pela reação entre grupos epóxi do aditivo e grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos do polímero, além dos grupos hidroxilas das fibras de celulose. Ademais, o outro aditivo utilizado foi o ácido cítrico (AC), amplamente estudado em formulações com amidos com efeito reticulante.

Este trabalho, por sua vez, traz como inovação o uso de reforços naturais e formas de melhorar o ancoramento dessas fibras hidrofílicas em matriz de PCL, tema pouco encontrado na literatura até o presente momento. Além disso, a PCL é um material caro em relação aos principais polímeros utilizados comercialmente, e o uso de reforços naturais mais acessíveis, como as fibras de celulose, podem reduzir os custos de produção e viabilizar o uso desse material em aplicações diversas.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi desenvolver biocompósitos de matriz PCL reforçados com fibras de celulose, utilizando como agente compatibilizante um extensor de cadeias comercial e o ácido cítrico.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Preparar biocompósitos de matriz PCL com diferentes percentuais em massa de fibras de celulose (10%, 20% e 30%) a partir de uma mistura concentrada de PCL/celulose contendo teor de celulose de 50% (% em massa) e teor de PCL de 50%;
- Investigar a influência de diferentes concentrações do extensor de cadeia e do compatibilizante ácido cítrico por extrusão dupla rosca;
- Analisar a influência do teor de fibras de celulose no comportamento mecânico dos biocompósitos;
- Analisar a influência dos compatibilizantes no comportamento mecânico dos biocompósitos;
- Correlacionar as propriedades obtidas com a estrutura e morfologia dos biocompósitos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais compósitos

Os materiais compósitos são materiais resultantes da combinação de dois ou mais materiais imiscíveis, com uma distinta interface entre eles. Os materiais constituintes mantêm suas identidades separadas no compósito, mas suas combinações produzem propriedades e características que são diferentes de seus constituintes isolados (BAKER AND MALLICK, 1997). Assim, os materiais compósitos são uma classe de materiais heterogêneos, tanto em escala macroscópica quanto microscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, o meio de transferência deste esforço (componente matricial ou matriz) (CANEVAROLO, 2002). Além de reforço mecânico, compósitos podem ser produzidos e utilizados para obtenção de outras funcionalidades, tais como, óticas, magnéticas, acústicas, elétricas, barreiras, etc.

De acordo com KELLY *et al.* (2001), os compósitos podem ser classificados de acordo com a natureza química da matriz, ou seja, matriz polimérica, matriz cerâmica ou matriz metálica. Pode acontecer das fases se percolarem nas três dimensões por todo o material, sendo difícil distinguir matriz e reforço, e nesses casos são denominados compósitos de fase interpenetrada.

Ainda há uma subdivisão das matrizes poliméricas em duas classes: matrizes termoplásticas e matrizes termorrígidas. As matrizes termoplásticas têm se tornado uma ótima alternativa para aplicações estruturais, já que apresentam, em geral, maior tenacidade à fratura, maior ductilidade e maior tolerância ao desgaste em relação às resinas termofixas (NETO E PARDINI, 2016).

De acordo com CALLISTER JR, os compósitos podem ser classificados em quatro divisões principais: compósitos reforçados com partículas; compósitos reforçados com fibras; compósitos estruturais e nanocompósitos, conforme esquema mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Nos compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa apresenta a geometria de uma fibra (ou seja, uma grande razão de aspecto entre o comprimento e o diâmetro). Os compósitos estruturais possuem camadas múltiplas e são projetados para apresentar baixa massa específica e alto grau de integridade estrutural. Nos nanocompósitos, as dimensões das

partículas da fase dispersa são da ordem de nanômetros. No contexto deste trabalho, de acordo com FOWLER *et al.*, biocompósitos são materiais compósitos que compreendem uma ou mais fases derivadas de origem biológica. Em relação ao reforço, pode incluir diversas fibras naturais, tais como algodão, celulose, fibras de madeiras ou mesmo resíduos de alimentos diversos. Já em relação à matriz pode ser polimérica, idealmente derivada de fonte renovável, como amidos, porém é mais comumente presente o uso de matrizes sintéticas, tais como polietileno, polipropileno, poliestireno, sejam elas virgens ou recicladas.

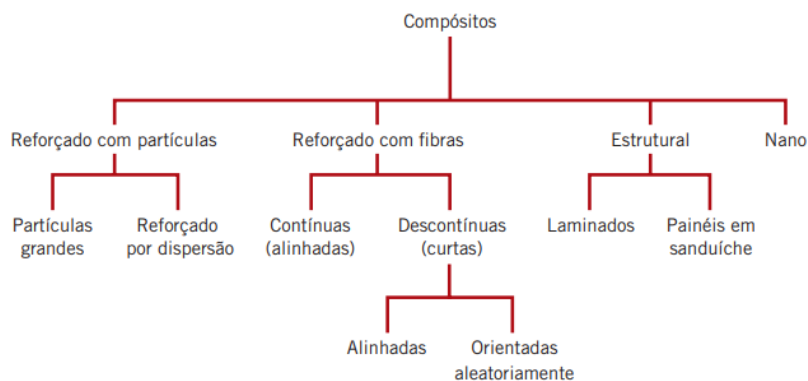


Figura 1 – Esquema de classificação dos tipos de compósitos (CALLISTER JR, 2008).

As fibras mostram-se bastante eficientes como reforços, pois apresentam uma menor quantidade de defeitos que as partículas. Isso ocorre porque, de um modo geral, à medida que os materiais se tornam mais finos, eles tendem a apresentar menos defeitos que possam induzir a falhas e, sendo assim, a resistência tende ao valor da resistência teórica do material (NETO E PARDINI, 2016). Alguns fatores apresentam influência significativa sobre a resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras, tais como: a orientação das fibras, a concentração das fibras e sua distribuição, razão de aspecto e interface com a matriz. Em relação à orientação, há, possivelmente, duas situações extremas: (1) um alinhamento paralelo do eixo longitudinal das fibras em uma única direção e (2) um alinhamento totalmente aleatório. As fibras contínuas estão normalmente alinhadas longitudinalmente, enquanto as fibras descontínuas podem estar alinhadas, orientadas aleatoriamente, ou parcialmente orientadas. Um melhor conjunto geral de propriedades dos compósitos é obtido quando a distribuição das fibras é uniforme, conforme Figura 2 (CALLISTER JR, 2008).

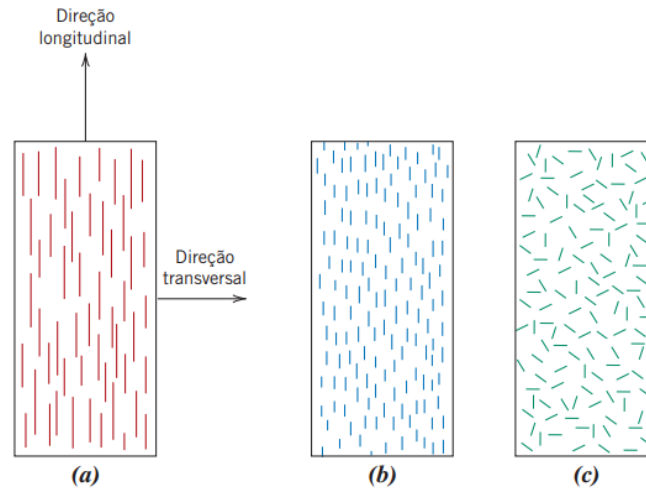


Figura 2 - Representações esquemáticas de compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas e (c) descontínuas e orientadas aleatoriamente (CALLISTER JR, 2008).

Em relação ao comportamento mecânico, considera-se um caso em que a fibra apresenta comportamento totalmente frágil e a matriz apresenta comportamento dúctil, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.a**. Um compósito resultante pela mistura dessa fibra e dessa matriz, vai exibir a resposta tensão uniaxial-deformação apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.b**. Na região do Estágio I, tanto a fibra quanto a matriz deformam-se elasticamente. Tipicamente, para um compósito desse tipo, o Estágio II consiste no escoamento da matriz e sua deformação plástica, enquanto as fibras continuam a se alongar elasticamente, uma vez que o limite de resistência à tração das fibras é significativamente maior que o limite de escoamento da matriz. Além disso, ao passar do Estágio I para o Estágio II, a proporção da carga aplicada suportada pelas fibras aumenta (CALLISTER JR, 2008). Na Figura 3, tem-se os seguintes parâmetros:

E_m = módulo de elasticidade da fase matriz

E_f = módulo de elasticidade da fase fibra

σ_f^* = limite de resistência à tração da fibra

σ_m^* = limite de resistência à tração da matriz

σ'_m = tensão na matriz na falha do compósito

ε_m^* = deformação na ruptura da matriz

ε_f^* = deformação na ruptura da fibra

σ_{cl}^* = limite de resistência à tração do compósito

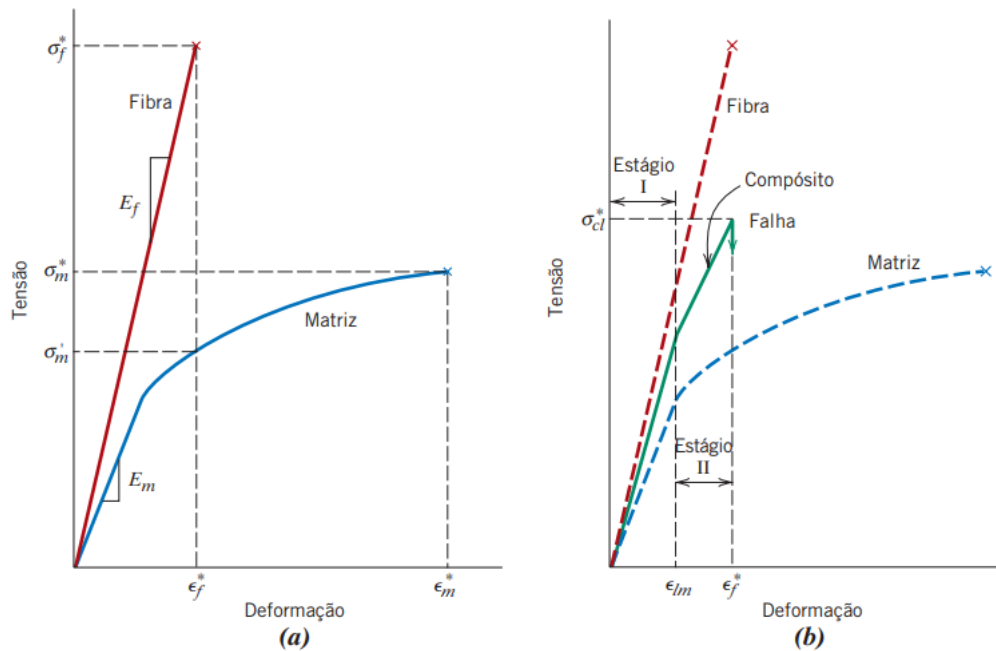


Figura 3 - (a) Curvas tensão-deformação esquemáticas para uma fibra frágil e uma matriz dúctil e (b) adição da curva tensão-deformação esquemática para um compósito reforçado com fibras contínuas e alinhadas, que é exposto a uma tensão uniaxial aplicada na direção do alinhamento (CALLISTER JR, 2008).

Dessa forma, é possível observar, então, que o compósito apresenta comportamento mecânico resultante da combinação do comportamento de seus constituintes isolados. Os principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados com fibras podem ser considerados como: tamanho das fibras - fibras mais longas tem efeito positivo sobre a resistência dos compósitos; orientação dos reforços em relação à direção de aplicação da carga e maiores concentrações das fibras geralmente apresentam maiores valores da propriedade mecânica. A adesão interfacial tende a resultados onde uma mesma resistência é atingida com menores comprimentos de fibras conforme a adesão interfacial fibra-polímero é aumentada. As características de interface, como tensões interfaciais e afinidade química, entre polímero-reforço, portanto, tem enorme importância para se atingir desempenho mecânico satisfatório em compósitos reforçados com fibras.

Assim, os materiais reforçantes devem apresentar propriedades mecânicas superiores às da matriz, como por exemplo, resistência à tração, módulo de elasticidade, entre outras. Supondo que a adesão superficial seja considerada perfeita, durante uma sollicitação uniaxial por tração, por exemplo, os deslocamentos

de fibra e matriz são diferentes devido a diferentes módulos elásticos, fazendo com que as tensões de cisalhamento apareçam na interface entre polímero e reforço.

A tensão de tração começa a ser transferida da matriz para as fibras a partir das extremidades dos reforços. No caso das fibras curtas, existe um comprimento crítico (l_c) ou razão de aspecto crítica $(\frac{l}{d})_c$ na qual se pode atingir a tensão de ruptura na região central na fibra quando o compósito é solicitado mecanicamente. Um estudo de KELLY e TYSON, 1965 foi proposto para matrizes metálicas, porém se tornou válido para a teoria da micromecânica de reforços em matrizes poliméricas, correlacionando a razão de aspecto crítica do reforço fibroso com a adesão interfacial e a resistência sob tração da fibra, conforme Equação 1.

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad (\text{equação 1})$$

Onde,

l_c representa o comprimento crítico da fibra

d representa o diâmetro da fibra

σ_f representa a resistência à tração da fibra

τ representa a resistência ao cisalhamento na interface matriz/reforço ou tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz.

Dessa forma, quanto maior a adesão interfacial (e, portanto, maior τ), menor é o comprimento médio das fibras necessário para obter um reforço eficiente.

Outro fator importante para considerar o reforço mecânico em compósitos com fibras é o volume mínimo de fibra para reforço mecânico (f''), que representa o volume mínimo de fibras para que o reforço seja positivo. Na Figura 4, é possível observar o esquema da influência do volume mínimo de fibras na resistência à tração de compósitos.

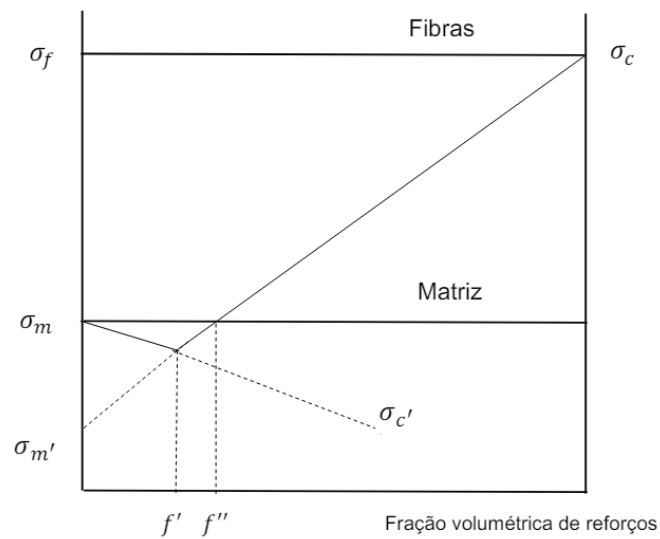


Figura 4 - Influência da fração volumétrica de fibra na resistência à tração do compósito (Adaptado de ILSCHNER et al).

De acordo com ILSCHNER et al, a fração volumétrica mínima de reforço pode ser aproximada pela seguinte Equação 2:

$$f'' \approx \frac{\sigma_m^*}{\sigma_f^*} \quad (\text{equação 2})$$

Onde,

σ_m^* representa a tensão de tração da matriz;

σ_f^* representa a tensão de tração da fibra.

Avaliando a propriedade de módulo elástico e considerando que as fibras estão orientadas paralelamente ao sentido da tensão aplicada, pode-se calcular o limite superior de rigidez de acordo com a Equação 3.

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (\text{equação 3})$$

Onde,

E_c representa o módulo elástico do compósito,

E_f representa o módulo elástico da fibra,

E_m representa o módulo elástico da matriz,

V_f representa a fração volumétrica da fibra.

Já o limite inferior de rigidez do compósito pode ser estimado considerando a tensão aplicada transversalmente à orientação das fibras utilizando a Equação 4.

$$E_c = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot V_f + E_f \cdot V_m} \quad (\text{equação 4})$$

Assim, pode-se inferir que a adesão interfacial entre a matriz e as fibras é essencial para a transferência de tensões e, portanto, para a melhoria de desempenho mecânico com a adição de cargas reforçantes. É importante ressaltar que as equações e teorias consideram a condição perfeita de adesão entre os componentes. Porém, é muito comum a incompatibilidade química entre as fibras hidrofílicas com hidroxilas na superfície (como é o caso das fibras de celulose) e os polímeros hidrofóbicos e menor polaridade, resultando em pouca molhabilidade dos reforços por parte da matriz e adesão interfacial prejudicada.

Para melhoria da adesão superficial, existem alternativas como o tratamento superficial das fibras e/ou uso de agentes compatibilizantes que podem promover mecanismos de interação entre os constituintes. Esses tópicos serão melhores abordados nas próximas seções.

3.1.1. Biocompósitos e tipos de reforços naturais

Os compósitos, ou no contexto deste trabalho, os biocompósitos, podem ser definidos como materiais compostos por dois ou mais diferentes constituintes, nos quais o reforço é proporcionado por uma fase de fonte natural. O interesse pela incorporação de fibras longas (fibras que apresentam elevada razão de aspecto) é maior devido a possibilidade de maior ancoramento mecânico e transferência de cargas da matriz para a fase de reforço, resultando em melhores propriedades mecânicas, principalmente rigidez (ILYAS *et al.*, 2022; SIQUEIRA *et al.*, 2010).

As fibras podem ser de origem sintética ou natural. As fibras sintéticas mais utilizadas são as de vidro, carbono e kevlar. As fibras naturais são aquelas provenientes de frutas, ervas, animais e vegetais e têm sido usadas pelos humanos desde o descobrimento da seda, 36.000 anos atrás, possuindo uma ampla gama de aplicação, principalmente na indústria têxtil. Dentre os materiais naturais engenheirados, destacam-se as fibras vegetais obtidas pela desintegração da parede celular de certos vegetais, podendo ser de eucalipto, pinheiro, bambu, algodão, dentre

outros. Cada tipo de fibra vegetal apresenta um conjunto de características particulares, dependendo da origem, sendo variados, principalmente, o grau de cristalinidade, a razão de aspecto e o grau de polimerização das fibras (ILYAS *et al.*, 2022; SIQUEIRA *et al.*, 2010).

As fibras vegetais são polímeros naturais de celulose, compostas por unidades repetitivas de glucose e unidas pela ligação β 1-4, glucosídica. Destaca-se a presença de três grupos hidroxila por unidade de glucose, que possibilitam a formação de ligações forte de hidrogênio intra e intermoleculares, conferindo rigidez às cadeias poliméricas. A presença dos grupos hidroxila torna as fibras vegetais hidrofílicas e higroscópicas, sendo necessário a utilização de compatibilizantes e agentes de modificação química para melhor incorporação e dispersão dessa fase de reforço em matrizes apolares, como é o caso da PCL. As principais vantagens de aplicação de fibras naturais em compósitos poliméricos são: baixa densidade em relação as fibras sintéticas, baixo custo, alta disponibilidade de matéria prima e possibilidade de fabricação de biocompósitos bioabsorvíveis e de compósitos biodegradáveis. Portanto, resulta na possibilidade de elevar as propriedades mecânicas da matriz a um menor custo e sem comprometer a biodegradabilidade de polímeros que possuem essa propriedade. Além disso, possuem a vantagem de gerar menor desgaste nos equipamentos de processamento, evitando aumento de custos com manutenção dos mesmos (KLEMM *et al.*, 2005, 2018).

3.2. Polímeros biodegradáveis

Grande parte dos polímeros são feitos principalmente de combustíveis fósseis. Esses materiais geralmente acabam como resíduos sólidos urbanos após descarte inadequado. Por não se decomporem sozinhos, uma opção utilizada atualmente é a sua queima, que resulta em grandes quantidades de gases como o dióxido de carbono que contribuem para o aquecimento global. Alternativas para esses materiais são a sua utilização em processos de reciclagem e aterros sanitários. (IBRAHIM *et al.*, 2010).

Os plásticos biodegradáveis têm muitas fontes, que podem ser naturais, disponíveis em grandes quantidades a partir de fontes renováveis, ou sintéticas, feitas a partir de recursos petrolíferos não renováveis. Os plásticos renováveis produzidos a partir de recursos naturais renováveis têm atraído cada vez mais atenção, principalmente por razões de proteção ambiental e pela possibilidade de esgotamento

das reservas de petróleo. Como exemplos de fontes de produção, os polímeros biodegradáveis podem ser sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico (produzindo o polihidroxibutirato (PHB)) ou o ácido valérico (produzindo o polihidroxibutirato-co-valerato (PHBHV)), serem derivados de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou provenientes de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas. Alguns polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes fósseis como petróleo ou mistura entre biomassa e petróleo como as poli(ϵ -caprolactonas) – PCL, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos (FRANCHETTI *et al.*, 2006; IWATA, 2015 e MOHANTY *et al.*, 2000).

Os polímeros são considerados biodegradáveis quando são completamente degradados, resultando como subprodutos dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e biomassa e dessa forma, após a sua compostagem tem a formação de um ciclo de vida fechado em até 180 dias (BRITO, 2011). A biodegradação de materiais poliméricos ocorre pela quebra da cadeia principal ou lateral das macromoléculas, envolvendo a clivagem de ligações através de hidrólise e enzimas (FARAH *et al.*, 2016).

De acordo com AMBROSIO (2010), apesar destas vantagens em termos de proteção ambiental, os polímeros biodegradáveis apresentam limitações em comparação com outros polímeros, principalmente em relação ao custo, podendo ser até 18 vezes mais caros que os plásticos convencionais.

Os polímeros biodegradáveis tem sido amplamente utilizados em sua forma pura ou em misturas para se obter características desejadas de acordo com a aplicação escolhida, uma vez que esses biopolímeros podem ser frágeis (alto módulo elástico) para certas aplicações como o poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico-ácido láctico) (PGLA) e o poli(β -hidroxibutirato) (PHB) ou polímeros com rigidez muito baixa para outras aplicações, tais como o poli(álcool vinílico) (PVOH), poli(butileno-adipato-tereftalato) (PBAT) e a poli(ϵ -prolactona) (PCL) (OJEDA, 2008).

3.2.1. PCL

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL), é um poliéster sintético de cadeia alifática, biodegradável e semicristalino, com temperatura de transição vítrea (T_g) = -60 °C e temperatura de fusão (T_m) entre 58 e 64 °C. As suas principais propriedades

mecânicas são: baixo módulo elástico, em torno de 0,4 GPa e elevada deformação de ruptura, acima de 700 %, tornando-o um polímero de fácil moldagem à baixas temperaturas (ILYAS ,2022).

A principal rota de obtenção da PCL é pela oxidação do ciclohexanona com ácido peracético em um primeiro estágio, para obtenção de ϵ -caprolactona e, em uma segunda etapa, polimerização por meio de abertura do anel (Ring Opening Polymerization - ROP) na presença de catalisador organometálico. Existem diversos tipos de catalisadores que atuam de formas diferentes no modo como o anel é aberto durante a polimerização, podendo esta ser aniônica, catiônica, por monômeros ativados, entre outras. A massa molar média da PCL está entre 3000 e 90000 g.mol⁻¹, sendo que, com o aumento da massa molar a fração cristalina no polímero diminui. A Figura 5 mostra a estrutura da PCL após o processo de polimerização.

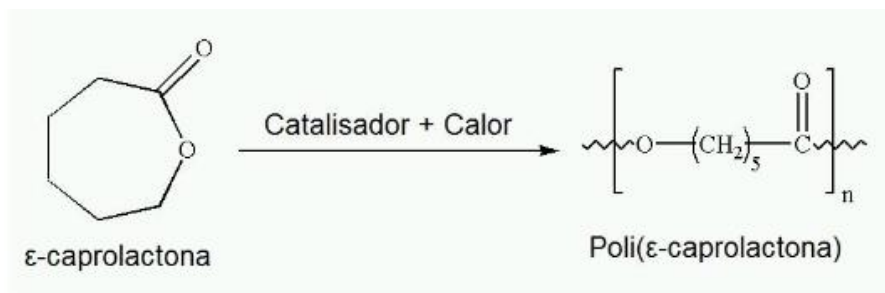


Figura 5 - Estrutura da PCL após processo de polimerização.

A PCL é um polímero biocompatível e biorreabsorvível que apresenta elevada resistência à água, óleos e solventes. Também apresenta boa capacidade de fiação, tornando-o um polímero de interesse na área de bioengenharia, sendo aprovado pela agência americana Food and Drug Administration (FDA) para alguns usos específicos no corpo humano, como, por exemplo, fios de sutura, substrato bioimpresso para cultura celular (scaffold), engenharia tecidual e liberação controlada de fármacos, implantes ortopédicos, cateteres e bolsas de sangue (ILYAS, 2022; SINHA *et al.*, 2004; WU, 2010). Por apresentar baixa temperatura de fusão, quando comparado às outras matrizes termoplásticas, este polímero pode ser manipulado no seu estado fundido, e, assim, ser usado para reparação de objetos, fabricação de peças e confecção de protótipos em geral (TECNOLOGIA DE LOS PLÁSTICOS, 2016).

Outro ponto é que o processo de obtenção da PCL é considerado caro e complexo em relação aos polímeros “comodities” e, portanto, mesmo com todas as

suas vantagens, a sua comercialização é tida como ainda em estágio inicial. A extrema ductilidade da PCL é parcialmente compensada com a fabricação de blendas com polímeros mais rígidos e frágeis, como é o caso do PLA e do PHB. Sua baixa rigidez mecânica pode ser aumentada pela incorporação de fases de reforço, sendo as mais comuns, as fibras e as nanofibras de origem vegetal (ILYAS *et al.*, 2022).

3.3. Fibras de celulose

As fibras vegetais são polímeros naturais de celulose, compostas por unidades repetitivas de glucose, unidas pela ligação β 1-4, glicosídica. Destaca-se a presença de três grupos hidroxila por unidade de glucose, que possibilitam a formação de ligações forte de hidrogênio intra e intermoleculares, conferindo rigidez às cadeias poliméricas. A presença dos grupos hidroxila torna as fibras vegetais hidrofílicas e higroscópicas, sendo necessário a utilização de compatibilizantes e agentes de modificação química para melhor incorporação e dispersão desse reforço em matrizes apolares, como é o caso da PCL. A Figura 6 mostra a estrutura química da celulose.

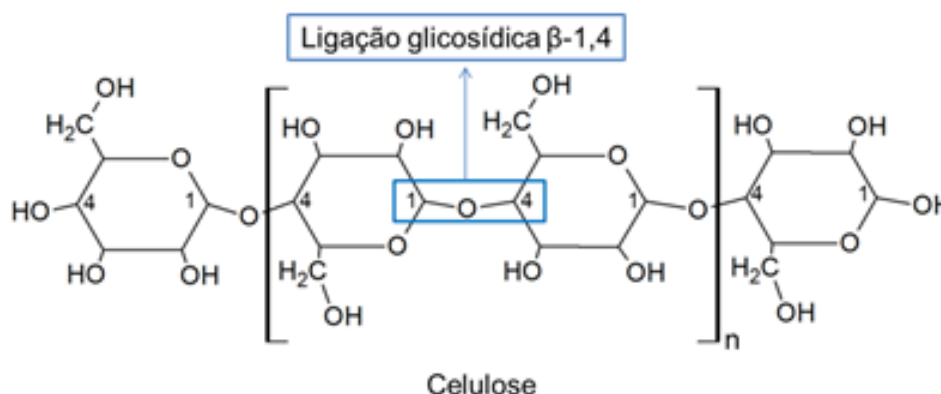


Figura 6 – Estrutura química da celulose

A polpa de eucalipto (folhosa) – fonte botânica utilizada nesse trabalho – apresenta fibras mais curtas quando comparadas às fibras advindas de Pinus (conífera) (entre 0,5 e 3,0 mm e 2,0 a 4,5 mm, respectivamente) (CAMPBELL *et al.*, 1980). A utilização de fibras curtas possibilita a obtenção de maior densidade de fibras em massa ou em volume quando comparadas às fibras longas. Além disso, quanto menor o comprimento da fibra, e então, menor razão de aspecto, mais fácil é a dispersão. Por outro lado, deve-se ressaltar que, quanto menor essa razão de aspecto da fibra (menor comprimento em relação ao diâmetro), pode ser menor a melhoria do

comportamento mecânico (CHUNG *et al.*, 2005 e FAEZ *et al.*, 2006).

Visto isso, as fibras celulósicas são materiais adequados para o uso em compósitos e fibrocimentos como materiais de reforço de matrizes, como vastamente reportado em revisões e publicações da literatura, tais como (PEIJS *et al.*, 2003, DUFRENESE, 2005, SAVASTANO *et al.*, 2005, SABU *et al.*, 2008). O sucesso da aplicação das fibras celulósicas depende do método de produção, que pode influenciar seu desempenho (COUTTS *et al.*, 1992), uma vez que a interface entre fibra e matriz contribui para a engenharia dos compósitos fibrosos, para que o seu comportamento mecânico seja otimizado.

As principais vantagens de aplicação de fibras naturais em compósitos poliméricos se dão pela sua baixa densidade em relação as fibras sintéticas, seu baixo custo, a alta disponibilidade de matéria prima, a possibilidade de fabricação de biocompósitos biorreabsorvíveis e compósitos biodegradáveis. Portanto resulta em possibilidade de elevar as propriedades mecânicas da matriz a um menor custo e sem comprometer a biodegradabilidade de polímeros que possuem essa propriedade. Além disso, possuem a vantagem de gerar menor desgaste aos equipamentos de processamento em relação às fibras sintéticas, tais como as fibras de vidro (KLEMM *et al.*, 2005, 2018).

3.4. Compatibilização entre matriz polimérica e fibras

Como já discutido, as fibras naturais utilizadas como reforço em materiais poliméricos tem potencial para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais, além dos aspectos ambientais, por serem biodegradáveis e obtidas de fontes renováveis. No entanto, a hidrofilicidade das fibras naturais resulta em baixa compatibilidade destes materiais com a matriz polimérica hidrofóbica (ARBELAIZ *et al.*, 2005 e MAJEED *et al.*, 2013). Além disso, a incorporação de material lignocelulósico (polares) em matrizes poliméricas apolares geralmente são associadas à aglomeração e má dispersão do reforço. Isso ocorre devido à tendência de as fibras formarem ligações de hidrogênio entre elas, já que os grupos hidroxilas polares desses componentes apresentam dificuldade em estabelecer boa ligação interfacial com a matriz apolares as ligações de hidrogênio tendem a prevenir a molhabilidade sobre essa superfície (AMOR *et al.*, 2014 e TSERKI *et al.*, 2006). Dessa forma, essa mistura resulta em baixa adesão interfacial dos dois componentes, influenciando no desempenho final do compósito, principalmente relacionado ao comportamento

mecânico, uma vez que a transferência de carga da matriz para as fibras depende das interações fibra/fibra e fibra/matriz (ARAUJO *et al.*, 2008, AL-OQLA *et al.*, 2014, WOOD *et al.*, 2011 e MEGIATTO Jr *et al.*, 2008).

Com o intuito de melhorar a adesão interfacial desses materiais, o uso de compatibilizantes e processos de modificação química das fibras e das matrizes (tais como acetilação e graftização) têm sido alternativas para solucionar o problema (EL-SABBAGH, 2014, ARAUJO *et al.*, 2008; FIORE *et al.*, 2015; KALIA *et al.*, 2013 e ARBELAIZ *et al.*, 2006).

No caso de compósitos com fibras naturais, o uso de compatibilizantes copolímeros graftizados obtidos através da reação de uma matriz polimérica com anidrido maleico (AM) é bastante comum. Esses reagentes são compatíveis com a matriz polimérica e podem reagir com os grupos hidroxila da fibra através de ligações covalentes. Essas reações melhoram o desempenho do material resultante através da redução na tensão interfacial e ao aumento da adesão entre as fases, permitindo maior eficiência na transferência de tensões na interface matriz/fibra (BATEMAN e WU, 2001 e TSERKI *et al.*, 2003).

3.5. Estado da arte e possibilidades de preparo de novos materiais

Em estudos sobre trabalhos mais recentes, buscando o estado da arte, observou-se que, além da melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos à base de PCL e reforços naturais, há um interesse no aumento da adesão celular em aplicações *in vivo* e na melhoria das propriedades de interface entre a fase contínua e fase dispersa, pois a presença de umidade vinda da fibra pode acelerar a degradação em processamento. Por sua vez, ela deve receber uma proteção hidrofóbica que reduz significativamente a sua susceptibilidade ao inchamento por absorção de água ou umidade do meio externo.

Contudo, nota-se que poucos trabalhos descrevem a fabricação da PCL e reforços naturais e que focam no melhoramento das propriedades de interface, ou seja, adesão e dispersão do reforço fibroso. Faltam também trabalhos que estudem formas de melhorar o ancoramento mecânico ou químico de fibras hidrofílicas na matriz da PCL. Nesse sentido, a utilização de compatibilizantes comerciais, como por exemplo extensores de cadeia como o Joncryl® e, de outros elementos reticulantes mais baratos, tal como o ácido cítrico, que já foram bastante testados com amido,

podem auxiliar no aprimoramento de fabricação de novos biomateriais de maior desempenho.

O Joncryl®, comercializado pela BASF, é considerado um extensor de cadeia (EC) e possui a estrutura apresentada na Figura 7. Os extensores de cadeia podem atuar como compatibilizantes reativos para biopolímeros e permitir que eles sejam ligados a diferentes componentes da mistura. Essa capacidade permite que os biopolímeros sejam projetados para uma gama mais ampla de aplicações.

Diferentes oligômeros estireno-acrílicos multifuncionais com baixa massa molar, a alta funcionalidade média numérica ($f > 4$) e polidispersidade personalizada foram projetadas e comercializadas com sucesso para funcionar como extensores de cadeia para resolver as limitações de processamento (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

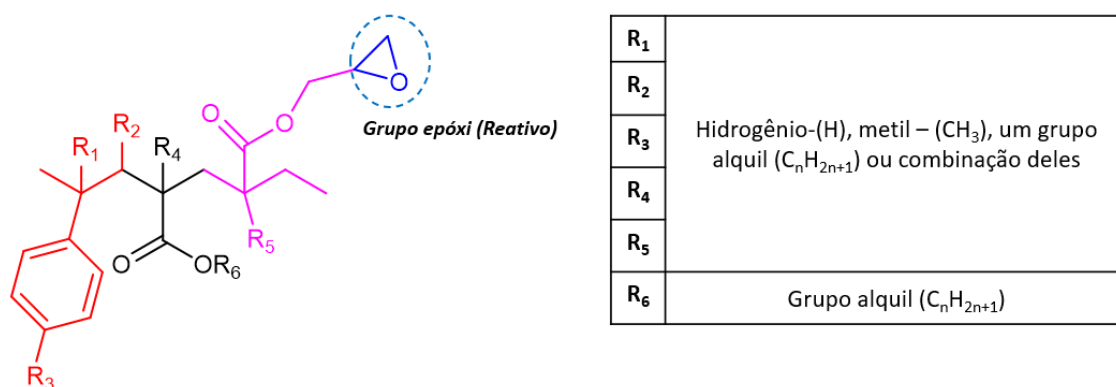


Figura 7 - Estrutura geral de extensores estireno-acrílicos contendo grupo epóxi (Adaptado de VILLALOBOS *et al.*, 2006).

Devido a presença de múltiplos grupos epóxi, este EC se torna bastante reativo e de acordo com a literatura, os grupos epóxi podem reagir tanto com grupos hidroxilas e/ou ácidos carboxílicos presentes em polímero, de acordo com o esquema proposto na Figura 8 (RACHA *et al.*, 2012 e CORRE *et al.*, 2011).

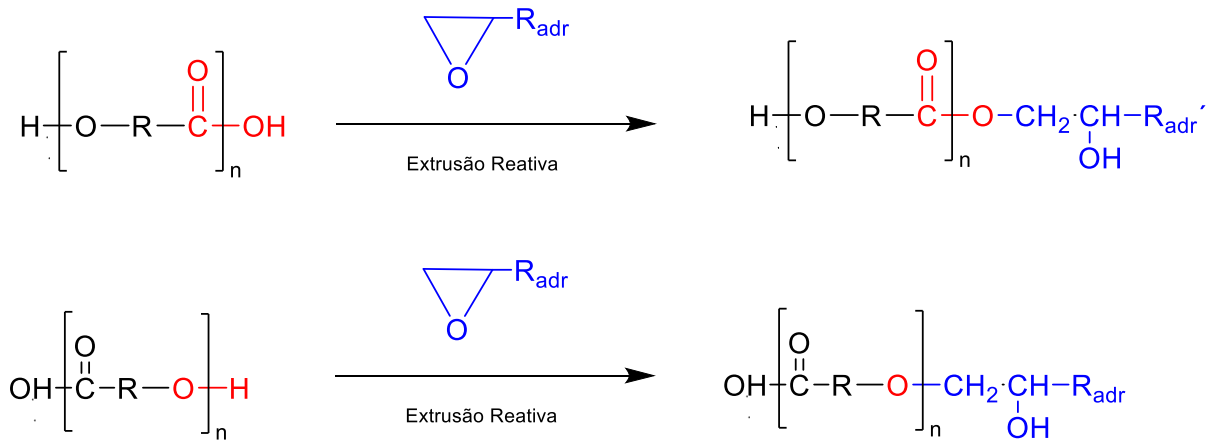


Figura 8 - Esquema propositivo de reação entre grupo epóxi com grupos funcionais derivados de ácido carboxílico e hidroxila.

Um reagente bifuncional resultaria em extensão de cadeia mais simples, porém ao analisar a estrutura do extensor utilizado nesse estudo percebe-se que é uma molécula multifuncional e uma variedade maior de estruturas pode ser formada após reação das cadeias poliméricas.

Já o ácido cítrico (AC) é um ácido carboxílico natural, solúvel em água e de custo acessível, e que pode ser utilizado para promover a reticulação parcial por meio de esterificação em polímeros hidroxilados.

De acordo com a literatura, diversos trabalhos abordam o processo de reticulação de polímeros naturais hidroxilados com AC, tais como celulose, amido e gelatina. HASSAN *et al.* (2020) utilizaram 5% de AC para preparar espumas de amido termoplástico e celulose microcristalina mais hidrofóbicas, com melhores propriedades mecânicas e de maior estabilidade térmica em relação ao compósito controle (sem AC). A melhoria de algumas propriedades foi atribuída ao processo de reticulação do amido e à formação de ligação covalente entre o amido e a celulose. A Figura 9 mostra o mecanismo de reação proposto pelos autores.

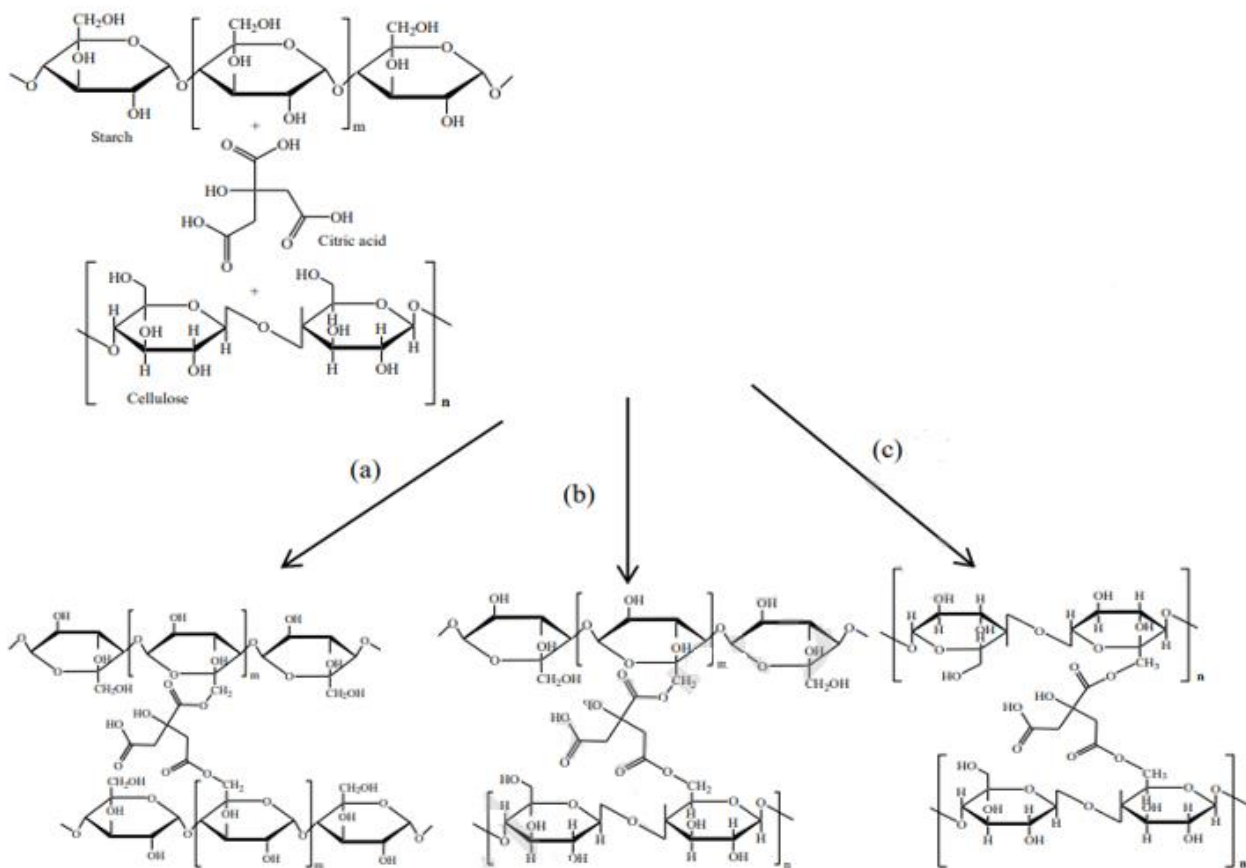


Figura 9 – Mecanismo de reação de reticulação do (a) amido, (c) celulose e (b) a reticulação entre o amido e a celulose com o ácido cítrico (HASSAN et al, 2020)

Além disso, muita atenção tem sido dada aos nanoreforços naturais, tal como a nanofibra de celulose (NFC). Entretanto, do ponto de vista de escalabilidade de produção, esse material ainda se encontra em fase desenvolvimento e com custo elevado. Estima-se que a produção de NFC seja até 100 vezes mais cara do que a produção da mesma quantidade de fibras celulósicas (LI *et al.*, 2021). Tendo em vista que a PCL ainda não é uma matriz barata, o uso de reforços naturais mais acessíveis pode reduzir os custos de produção e viabilizar esse material para aplicações onde o valor é fator determinante. Nesse sentido, torna-se interessante a utilização de fibras branqueadas de celulose, já que são consideradas commodity e estão comercialmente disponíveis com valores mais acessíveis.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A PCL empregada nesse estudo foi a CAPA 6500. Esse polímero biodegradável tem com massa molar em torno de $50.000 \text{ g.mol}^{-1}$, índice de fluidez (MFI) de 30 g/10 min (190 °C/2,16 kg) e dureza Shore D 47 (INGEVITY, 2020). Essa PCL é comercializada pela empresa Ingevity e foi utilizada como recebida.

A polpa de celulose de eucalipto utilizada como agente de reforço foi branqueada pelo processo kraft, apresenta gramatura de 710 g m^{-2} (ISO 536) e teor de umidade de 10% (TAPPI 412). Essa fibra foi fornecida pela empresa Suzano SA através de um concentrado de fibras de celulose com 50% em massa e 50% em massa de PCL, produzido via segredo industrial.

Como compatibilizantes dos biocompósitos PCL/Celulose, foram empregados o Joncryl ADR4468, um extensor de cadeia utilizado para aumentar a massa molar de poliésteres. Esse extensor de cadeias possui peso equivalente de epóxi de 310 g mol^{-1} , Tg de 59 °C, massa molar 7250 g.mol^{-1} e densidade específica de $1,08 \text{ g.cm}^{-3}$. Esse material é produzido pela empresa BASF e distribuído pela empresa ADPG, sendo utilizado como recebido.

O ácido cítrico (Synth), também utilizado como compatibilizante do biocompósitos, tem fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (CAS 77-92-9), massa molar de $192,12 \text{ g.mol}^{-1}$. O ácido cítrico também foi utilizado como recebido.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo dos compósitos via extrusão e moldagem por injeção

As formulações produzidas a partir do polímero PCL, concentrado de fibras de celulose e os dois aditivos (Joncryl ADR4468 e ácido cítrico) foram preparadas nas concentrações descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das Formulações

IDENTIFICAÇÃO	PCL (%)	FIBRA DE CELULOSE (%)	JONCRYL® (%)	ÁCIDO CÍTRICO (%)
PCL	100	-	-	-
PCL_10FC	90	10	-	-
PCL_20FC	80	20	-	-
PCL_30FC	70	30	-	-
PCL_10FC_1J	89,9	10	0,1	-
PCL_10FC_3J	89,7	10	0,3	-
PCL_10FC_5AC	89,5	10	-	0,5
PCL_10FC_10AC	89,0	10	-	1,0

Nomenclatura: PCL_XFC_Y: X= teor de fibras de celulose (FC), Y = teor de compatibilizante (J = Joncryl e AC= ácido cítrico).

Os compostos foram produzidos utilizando uma extrusora dupla rosca modelo STS35, fabricante Coperion, razão L/D 44 e as condições de processamento estão na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de processamento de extrusão.

Temperaturas das Zonas de aquecimento (°C)											
Z 1*	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6	Z 7	Z 8	Z 9	Z 10	Z 11	Z12**
60	75	90	90	90	80	80	75	75	80	80	85
Velocidade de rotação da rosca = 250 rpm											
*Z1= zona 1= alimentação											
**Z12= zona 12= matriz											

A Figura 10 mostra o perfil de rosca utilizado para esse processamento. Como é possível observar, o perfil apresenta algumas zonas de mistura intensa com elementos de malaxagem (em azul) e zonas de transporte com variação de tamanho de passos (em verde). Os materiais não foram secos previamente ao processo de extrusão.

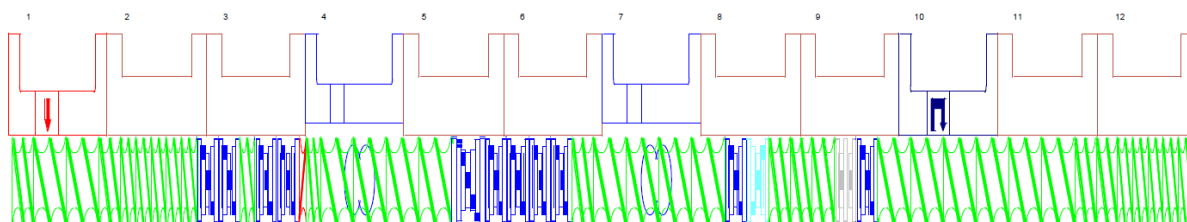


Figura 10 – Perfil de rosca utilizada no processamento de extrusão dupla rosca dos compostos deste trabalho

Os corpos de prova usados nos ensaios normatizados foram moldados por injeção com uma injetora modelo Plus 35, Battenfeld, e com uma força de fechamento de 35 toneladas. As condições de processamento em injeção estão apresentadas na Tabela 3. Antes da moldagem por injeção foi realizada a secagem das amostras em estufa com circulação de ar a 50 °C durante 48 h.

Tabela 3 – Condições de processamento em injeção

Composição	Temperatura (°C)				Velocidade de injeção (cm³/s)	Pressão (bar)
	T0 (bico)	T1 (fundido)	T2 (entrada)	Molde		
PCL	90	80	70	30	14	416
PCL_10FC	90	80	70	30	14	833
PCL_20FC	150	140	50	15	18	602
PCL_30FC	150	140	50	15	18	794
PCL_10FC_1J	90	80	70	30	14	744
PCL_10FC_3J	90	80	70	30	14	744
PCL_10FC_5AC	90	80	70	30	18	576
PCL_10FC_10AC	90	80	70	30	18	576

4.2.2. Caracterizações

4.2.2.1. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638:2014. Cinco corpos de prova injetados do tipo I: (largura $12,86 \pm 0,06$, espessura $3,7 \pm 0,2$) mm foram posicionados com distância entre garras de 115 mm em uma

máquina de ensaios universal Instron EMIC, modelo 23-30, com velocidade de ensaio de 50mm/min e célula de carga de 5kN. As condições laboratoriais foram de (23 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 10) %. Foi obtida uma curva de tensão (MPa) versus deformação (%) para cada corpo de prova de cada amostra. Além disso, para melhor efeito de comparação do comportamento entre as amostras, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

4.2.2.2. Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados de acordo com a norma ASTM D790:2017. Cinco corpos de prova injetados (largura $12,83 \pm 0,06$, espessura $3,7 \pm 0,2$) mm foram posicionados com um span de 52 mm em uma máquina de ensaios universal Instron EMIC, modelo 23-30 com velocidade de ensaio de 1,4 mm/min e célula de carga de 5kN. As condições laboratoriais foram de (23 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 10) %. Foi obtida uma curva de tensão em flexão (MPa) versus deformação (%) para cada corpo de prova de cada amostra. Além disso, para melhor efeito de comparação do comportamento entre as amostras, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

4.2.2.3. Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados de acordo com a norma ASTM D256:10(2018) - com entalhe (tipo A) e ASTM D4812-19 – sem entalhe. Dez corpos de prova injetados (largura $(10,16 \pm 0,08)$ mm, espessura $(3,7 \pm 0,2)$ mm- com entalhe/ largura $(12,83 \pm 0,07)$ mm, espessura $(3,8 \pm 0,2)$ mm- com entalhe) foram posicionados em uma máquina de ensaios NZ Philpolymer, modelo XRL 400, com pêndulos de energia 2,75 J (com entalhe) e 22 J (sem entalhe). As condições laboratoriais foram de (23 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 10) %. Foram obtidos valores de resistência ao impacto em J/m e, ao final, calculou-se a média aritmética dos valores obtidos e os respectivos desvios padrões.

4.2.2.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das formulações estudadas foi avaliado pela técnica de DSC, utilizando equipamento modelo DSC 6000 da Perkin Elmer. Amostras com 5 ± 1 mg foram depositadas em porta-amostras de alumínio e em seguida tampadas. As amostras foram aquecidas de -100°C até 100°C . Após esse tempo, as

amostras foram resfriadas até -100°C e novamente aquecidas seguindo as mesmas condições utilizadas na etapa de aquecimento anterior. As taxas de aquecimento e resfriamento empregadas foram de 10°C/min em atmosfera de N₂ e vazão de 50 mL/min. Amostras foram submetidas a um primeiro aquecimento para anular o histórico térmico. Investigou-se transições térmicas e suas entalpias envolvidas, assim como o grau de cristalinidade das fases da mistura.

A porcentagem de cristalinidade referente às amostras foi calculada segundo a equação 5. Para a PCL, foi utilizado ΔH_0 igual a 135,65 J/g (SALOM *et al.*). (1 cal = 4,1868 J). Os cálculos foram realizados utilizando as entalpias do segundo aquecimento.

$$\%C = \frac{\Delta H}{\Delta H_0 \cdot m} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

%C = porcentagem de cristalinidade (%);

ΔH = entalpia de fusão (J/g);

ΔH_0 = entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino (J/g);

m = fração mássica de PCL na formulação

4.2.2.5. Termogravimetria (TGA)

O comportamento térmico das formulações estudadas foi avaliado também pela técnica de TGA, utilizando equipamento modelo TGA-50 da Shimadzu. Amostras com 10±2 mg foram depositadas em porta-amostras de platina. As amostras foram aquecidas de 25 °C até 800 °C. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min em atmosfera de N₂ e vazão de 50 mL/min. Investigou-se transições térmicas e perdas de massa, assim como a quantidade de resíduo final.

4.2.2.6. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados de acordo com a norma ASTM D4065:2020, em um equipamento DMA 8000, Perkin Elmer, modo *dual-cantilever*, operando a 1 Hz de frequência com 30 µm de amplitude de deslocamento,

intervalo de temperatura de -80°C até 50°C com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os corpos de prova foram preparados na forma retangular de aproximadamente $12 \times 23 \times 2,4$ mm via prensagem à quente. Foram utilizadas as curvas de módulo de armazenamento (E') e amortecimento ($\tan \delta$) versus temperatura.

4.2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície de fratura das formulações estudadas foi investigada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Inspect F50. A distância de trabalho utilizada foi de 11,4 mm e aumento de até 4000 x. Os experimentos foram realizados empregando detector de elétrons secundários na tensão de 20 kV. As amostras foram preparadas a partir da fratura criogênica dos corpos de prova produzidos por moldagem por injeção, após 3 minutos de imersão em nitrogênio líquido. A seção transversal dos corpos de prova foi recoberta com uma camada de ouro antes de ser analisada. As micrografias obtidas auxiliaram na avaliação da dispersão das fibras de celulose, bem como a interface entre a matriz e fibras das amostras compatibilizadas e não compatibilizadas.

4.2.2.8. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR foram realizados nas amostras utilizando um espectrofotômetro Alpha II, Bruker, no modo de refletância total atenuada (ATR) diretamente na amostra. Foi utilizado um cristal de diamante/ZnSe e varredura abrangendo a faixa entre 4000 a 400 cm^{-1} e 32 varreduras.

4.2.2.9. Extração Soxhlet

O método de extração Soxhlet é conhecido como uma extração contínua e extensa. Foi utilizada essa metodologia com o propósito de avaliar possíveis interações químicas entre os materiais sob perspectiva do efeito compatibilizante dos aditivos na interface entre as fibras de celulose e a matriz de PCL. Foi utilizado como solvente o clorofórmio para extração da PCL. Dessa forma, toda a fase polimérica não reagida quimicamente com os aditivos compatibilizantes seria extraída durante a lavagem e a massa final resultante indicaria as possíveis reações e interações entre os componentes. Para o aquecimento do balão com o solvente foi utilizada uma manta de aquecimento e um condensador com fluxo

constante de água para o resfriamento. Aproximadamente 2,5g de amostra foi colocado em um pacote de papel filtro qualitativo e pesada. A extração foi mantida sob refluxo durante 24h, totalizando 35 ciclos, após esse período o material foi seco em um dessecador à vácuo e pesado até atingir o equilíbrio ou peso constante. Por fim a massa de PCL extraída foi determinada pela diferença entre a massa inicial da amostra e a final.

Os materiais resultantes no papel filtro após a extração Soxhlet foram submetidos a análise de FTIR para investigar possíveis interações entre a PCL, a celulose e os aditivos compatibilizantes utilizados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Compósitos reforçados com fibra de celulose

Nesta Seção serão abordados os resultados e discussões das formulações obtidas através do incremento de 10%, 20% e 30% de fibras de celulose na matriz de PCL para investigação do comportamento térmico, mecânico e morfológico, sem qualquer adição de compatibilizante.

5.1.1. Análises Térmicas

5.1.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas curvas DSC referente a PCL puro e os biocompósitos com 10%, 20% e 30% de fibras de celulose referentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento estão apresentadas na Figura 11.

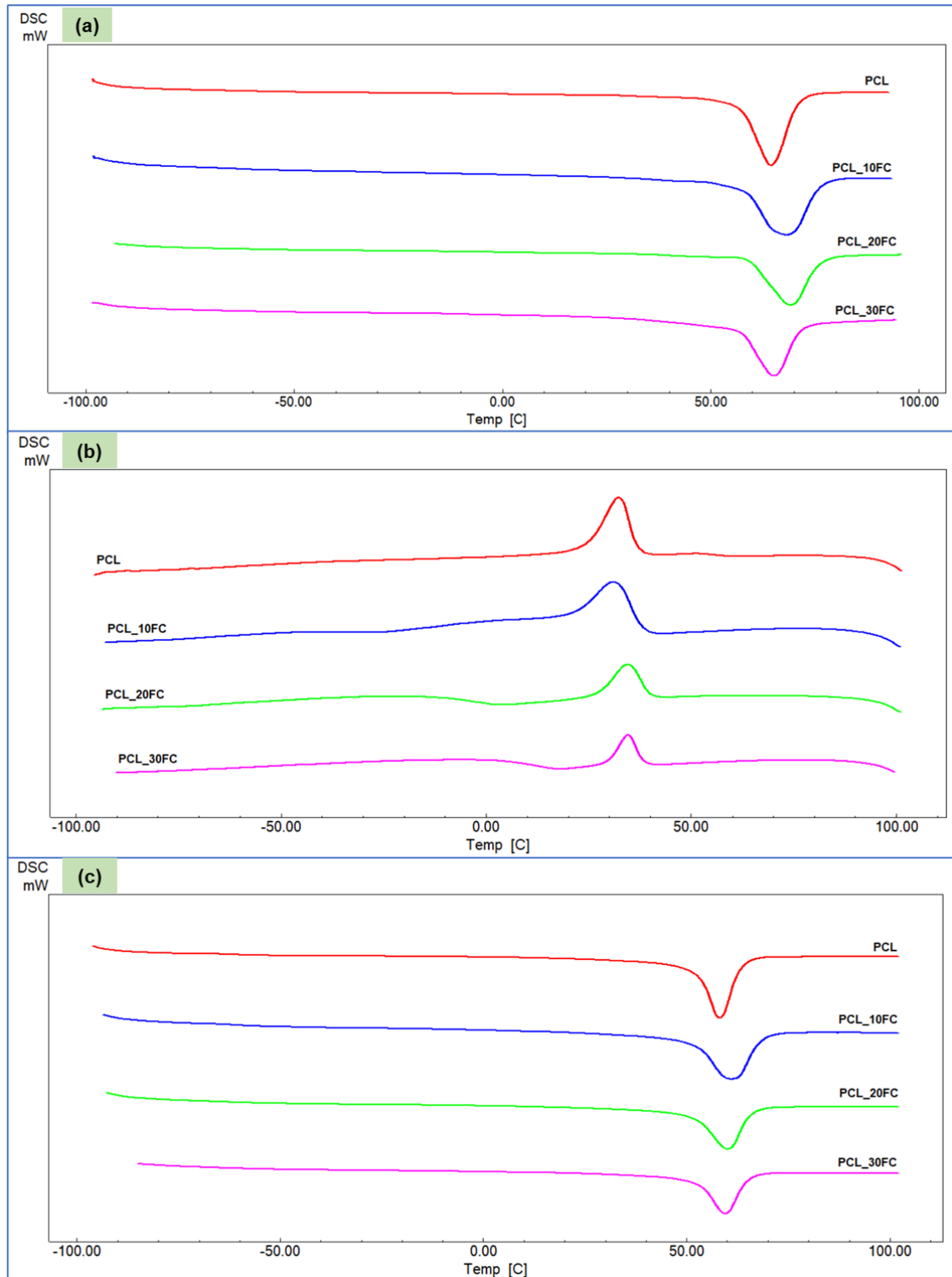


Figura 11 – Curvas DSC referentes ao (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento da PCL puro e os biocompósitos.

A Tabela 4 apresenta as propriedades térmicas das formulações estudadas.

Tabela 4 - Propriedades térmicas das formulações de PCL pura e reforçadas com fibras de celulose obtidas a partir do DSC

Amostra	1º Aquecimento			Resfriamento	2º Aquecimento			
	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PCL	-61,62	64,36	84,15	32,29	57,79	-60,57	58,08	65,23
PCL_10FC	-60,80	68,13	79,19	30,98	95,95	-60,55	60,99	58,82
PCL_20FC	-60,32	60,07	66,97	34,43	49,58	-60,91	60,05	54,58
PCL_30FC	-60,83	65,09	67,09	34,43	49,37	-61,35	59,41	39,63

T_m: Temperatura de Fusão Cristalina, **T_c**: Temperatura de Cristalização,

ΔH_m: Variação de Entalpia de Fusão, **ΔH_c**: Variação de Entalpia de Cristalização.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição termodinâmica de segunda ordem e, portanto, é caracterizada através de uma mudança na linha de base da curva durante o aquecimento no ensaio de DSC. Para a PCL pura, foi possível observar a T_g no primeiro e segundo aquecimento por volta de -61 °C. Já a temperatura de fusão da PCL pura ocorre em torno de 64 °C no primeiro aquecimento e 58 °C no segundo aquecimento. Também é possível observar um pico exotérmico de cristalização na curva de resfriamento em 32 °C, e, portanto, não apresentou divergência em relação aos valores previstos na literatura. A presença das fibras de celulose não resultou em deslocamento do pico de fusão em relação a PCL pura no segundo aquecimento, permanecendo em torno de 60 °C.

O grau de cristalinidade referente às amostras foi calculado segundo a equação 5 da Seção 4.2.2.4 e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Cálculos da porcentagem de cristalinidade das formulações de PCL pura e os biocompósitos estudados, considerando o segundo aquecimento.

Amostra	m	ΔH_m (J/g)	%C
PCL	1,0	65,23	48,1%
PCL_10FC	0,9	58,82	48,2%
PCL_20FC	0,8	54,58	50,3%
PCL_30FC	0,7	39,63	41,7%

Com relação ao grau de cristalinidade das formulações em relação à PCL puro, nota-se que apenas a formulação com alto teor de fibras de celulose diminuiu o grau de cristalinidade do material. O efeito nucleante das fibras pode alterar o mecanismo de cristalização da PCL. Na PCL pura ocorre a nucleação homogênea, enquanto na presença das fibras de celulose, quando ocorre uma incorporação efetiva das mesmas, ocorre uma nucleação heterogênea que acelera o crescimento dos cristais e assim aumenta a cristalização e a temperatura de cristalização. Nesse caso, o alto teor de fibras de celulose não compatibilizadas na matriz de PCL pode ter atrapalhado a cinética de cristalização do polímero.

De acordo com SARASINI *et al.* (2015), em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, a nucleação heterogênea da superfície de reforço é o principal mecanismo responsável pela cristalização da matriz. Nestes casos, podem se formar camadas transcristalinas, mas dependendo da natureza e da quantidade de reforço, a transcristalização pode ser limitada pelo contato fibra/fibra e pela aglomeração, o que reduz a área exposta do reforço, o que pode explicar a redução da porcentagem de cristalinidade da amostra com 30% de fibras de celulose.

5.1.1.2. Termogravimetria (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas nas formulações de biocompósitos estudadas. Na Figura 12 são apresentadas as curvas TG e dTG das amostras.

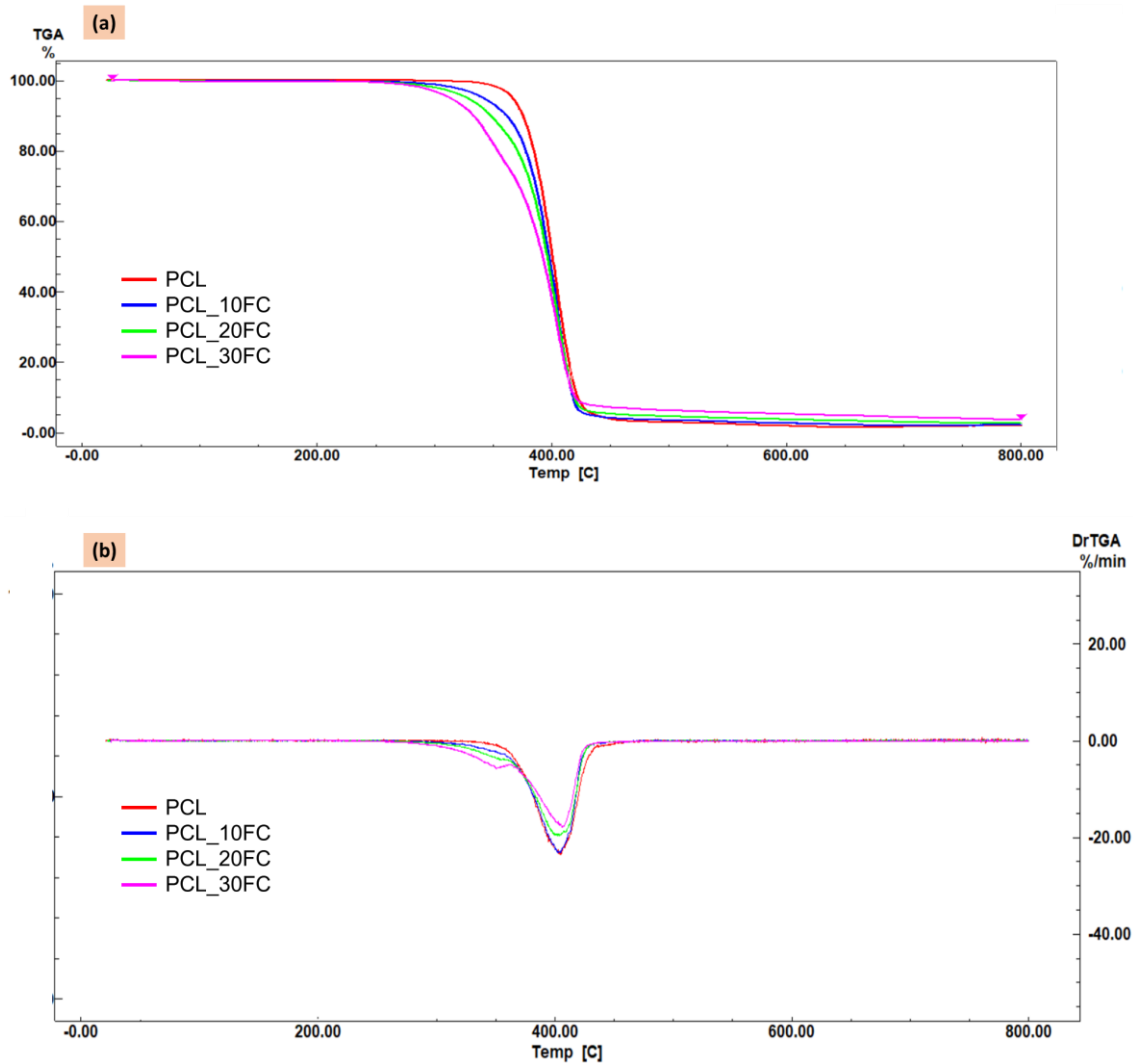


Figura 12 – Curvas (a) TG e (b) DTG das amostras de PCL pura e biocompósitos.

Observa-se que na Figura 12 que as curvas TG e DTG mostram a perda de massa ocorrendo em um único evento a partir de 310 °C. Já a curva de perda de massa do composto com 30% celulose apresenta dois eventos térmicos, como pode ser observado na curva DTG – os compostos com 10 e 20% de fibras de celulose também apresentam essa tendência em menor intensidade. O primeiro deles, por volta de 240 °C pode ser atribuído à decomposição da celulose e o segundo evento relacionado à decomposição da PCL. Os dados obtidos a partir da análise das curvas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados obtidos através das curvas TG das formulações analisadas

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
PCL	25 a 310	0,22
	310 a 460	96,48
PCL_10FC	25 a 280	0,62
	280 a 440	94,85
PCL_20FC	25 a 260	0,64
	260 a 440	93,76
PCL_30FC	25 a 240	0,56
	240 a 380	24,31
	380 a 440	67,89

Observa-se nos resultados da Tabela 6 que as amostras apresentam perda de massa inicial de até 0,6%, referente à umidade dos compostos. Conforme já mencionado, a incorporação das fibras de celulose influenciou a temperatura inicial de decomposição, já que os biocompósitos apresentaram estabilidade térmica menor, se comparados à amostra de PCL pura. Isso pode ser explicado pois as fibras de celulose se decompõem em temperatura inferior - em torno de 200 °C – como pode ser observado na Figura 13, e a PCL inicia a sua decomposição térmica a partir de 310 °C (como mostrado na Figura 12). A decomposição dos biocompósitos reforçados com fibras de celulose iniciou-se em 280 °C para 10% de FC, 260 °C para 20% de FC e 240 °C para os biocompósitos com 30% de fibras de celulose, indicando a influência da celulose na estabilidade térmica dos biocompósitos.

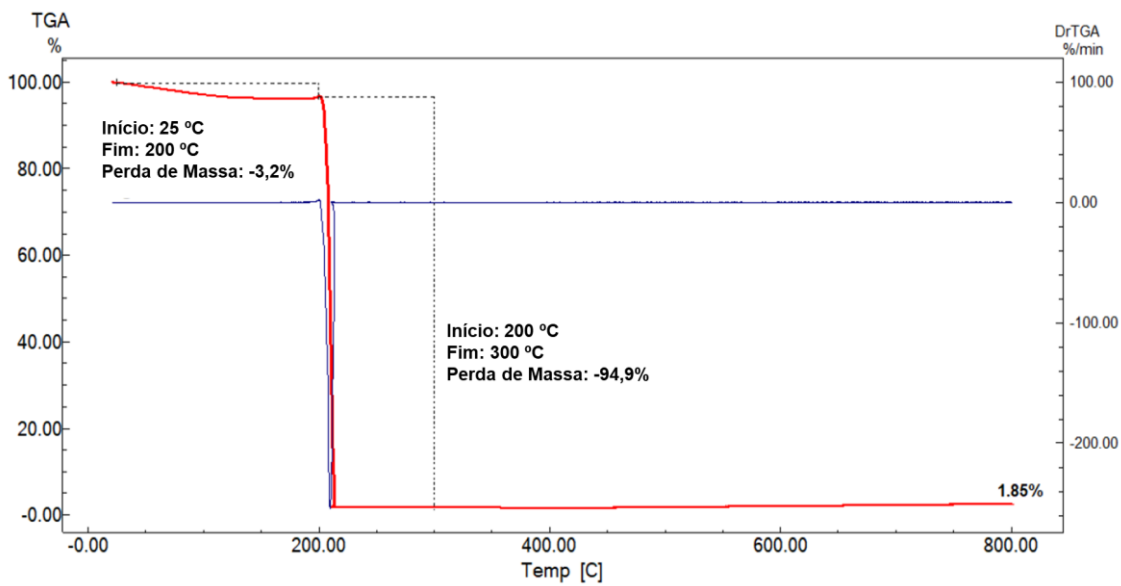


Figura 13 – Curvas de TG e DTG da fibra de celulose.

5.1.1.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Na Figura 14 podem ser observadas as curvas de E' e $\tan \delta$ como uma função da temperatura.

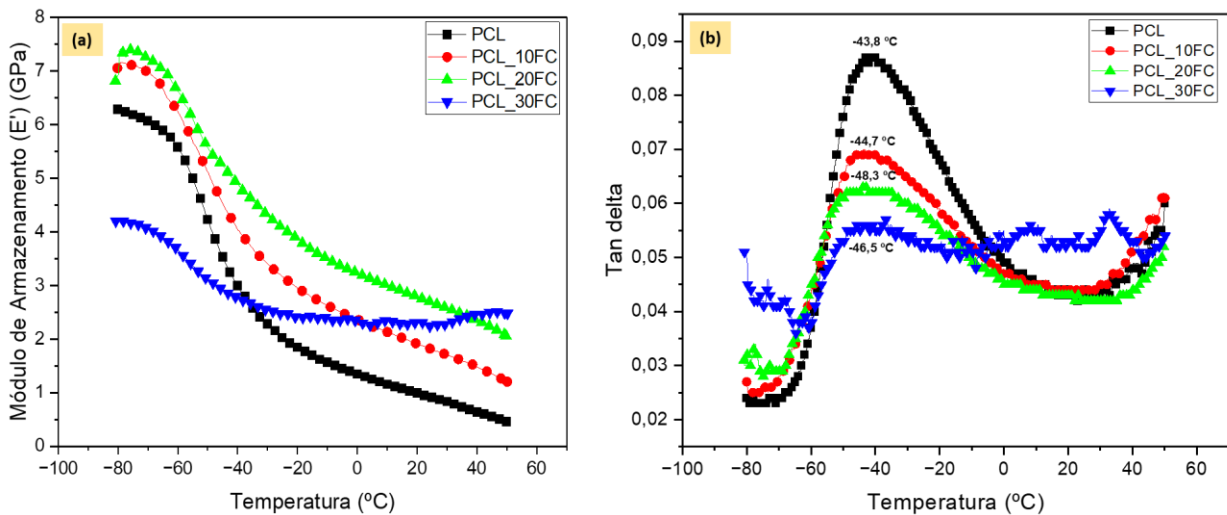


Figura 14 – Curvas de (a) E' e (b) tangente δ versus temperatura das amostras de PCL e seus biocompósitos.

Na Tabela 7 podem ser observados os resultados de tangente do módulo de armazenamento (E') e o pico de tangente Delta.

Tabela 7 – Resultados de tangente de E' e pico de tan δ obtidos das análises de DMA.

Amostra	Tangente de E' (°C)	Pico Tan Delta (°C)
PCL	-75,92	-43,78
PCL_10FC	-76,36	-44,65
PCL_20FC	-74,19	-48,25
PCL_30FC	-78,51	-46,51

De acordo com a Figura 14a, abaixo de -65 °C, os biocompósitos com 10% e 20% de fibras de celulose apresentaram valores de E' significativamente maiores em relação ao polímero puro, um comportamento esperado, visto que E' está associado à contribuição elástica do polímero, sendo uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar. Com o aumento do teor de fibras de celulose, é esperado um aumento da de E', associado ao aumento da contribuição elástica. Porém, esse comportamento não é visto para o compósito com 30% de celulose, uma vez que abaixo de -65 °C, os valores de E' são menores que os valores da PCL pura. Esse resultado pode ser atribuído a presença de uma interface com baixa adesão e nesse caso, diminuindo a contribuição elástica nessa região. Esse comportamento deverá ser mais bem estudado em trabalhos futuros para aprofundar o entendimento desse mecanismo.

As quedas abruptas observadas nessas curvas estão relacionadas à transição vítrea dos materiais.

Na Figura 14b é possível observar uma tendência de diminuição da intensidade de tan δ com o aumento da concentração de fibras de celulose nas misturas. Isso ocorre devido à substituição de uma fração de um polímero flexível (PCL) pelas fibras de celulose que é extremamente rígida na região de temperatura em que ocorre a Tg da PCL, apresentando picos de tan δ com menor intensidade.

Foi possível observar na Tabela 7 que não houve variação significativa de Tg nos biocompósitos em relação a PCL puro a partir da curva de tan δ . Esse comportamento pode ser atribuído à presença de uma fibra rígida no compósito, que substitui uma fração da PCL, um polímero flexível a essa faixa de temperatura.

5.1.2. Análises Mecânicas

5.1.2.1. Resistência à Tração

A Figura 15 apresenta as curvas tensão versus deformação para os biocompósitos estudados.

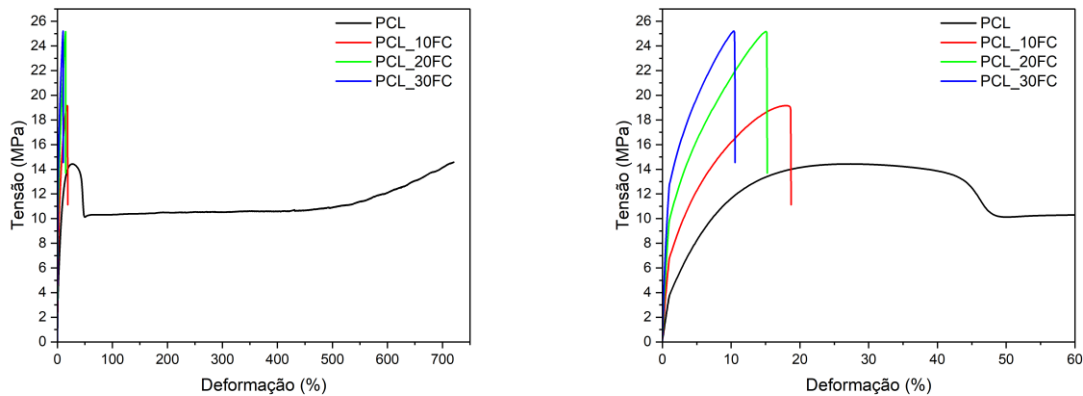


Figura 15 – Curvas de tensão *versus* deformação das amostras analisadas – (a) curvas completas e (b) ampliação até 60% de deformação para melhor visualização do comportamento dos biocompósitos.

Na Tabela 8 e Figura 16 estão apresentados os valores de módulo de elasticidade, limite de resistência à tração e deformação máxima das amostras de PCL pura e dos biocompósitos.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas em tração das amostras de PCL e de biocompósitos estudados

Amostra	Módulo de Elasticidade (0,05% - 0,25%) (GPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Deformação Máxima em Tração (%)
PCL	0,36 ± 0,03	14,49 ± 0,50	720,21 ± 0,03*
PCL_10FC	0,82 ± 0,03	19,49 ± 0,76	18,81 ± 0,23
PCL_20FC	1,25 ± 0,07	24,90 ± 0,94	15,49 ± 0,44
PCL_30FC	1,75 ± 0,04	25,13 ± 0,71	10,72 ± 0,86

* Os corpos de prova atingiram o limite de deformação do equipamento

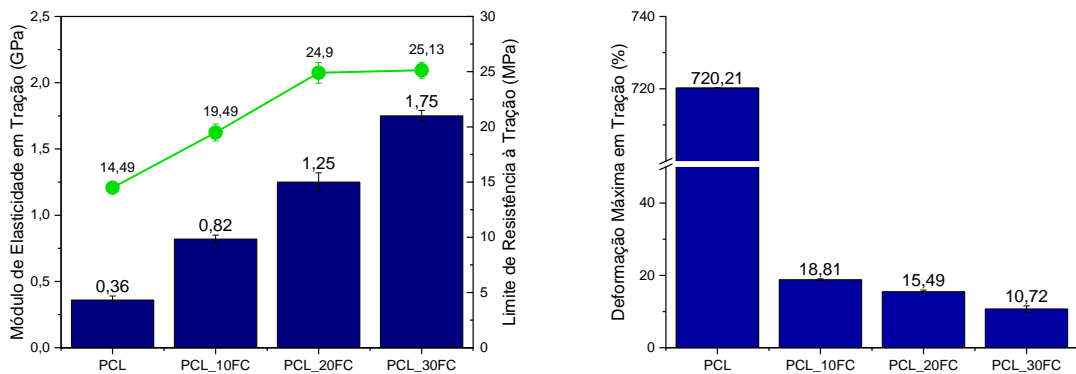


Figura 16 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de (a) módulo de elasticidade em tração (azul) e limite de resistência à tração (—) e (b) deformação máxima em tração das amostras de PCL e de biocompósitos.

A partir dos dados obtidos (Tabela 8 e Figuras 15 e 16), é possível reportar que a PCL é um polímero dúctil, capaz de sofrer grandes deformações e possui um valor baixo de módulo de elasticidade, o que impede sua utilização para aplicações com especificação de rigidez alta (AVELLA *et al.*, FREITAS JUNIOR *et al.* e RONQUI *et al.*). É possível observar que houve um considerável aumento no módulo de elasticidade e limite de resistência à tração dos biocompósitos com o aumento do teor de fibras de celulose e uma diminuição brusca da deformação máxima. Esse comportamento é esperado, já que o módulo elástico das fibras é superior ao da matriz de PCL e elas atuam reduzindo a livre movimentação das cadeias do polímero, dificultando a movimentação e, por consequência, tornando o material mais rígido. Esse fato de dificultar a mobilidade das cadeias macromoleculares também é observado pela ausência de empescoamento durante o ensaio de tração uniaxial (Figura 15b). Considerando o compósito com 30% em massa de fibras de celulose, foi possível verificar um ganho de aproximadamente 390% no módulo de elasticidade e ganho de aproximadamente 73% em limite de resistência à tração quando comparado a PCL pura. Por outro lado, o mesmo compósito apresentou queda de aproximadamente 100% em relação ao polímero puro na deformação máxima. Esses dois aspectos corroboram com o objetivo de aumentar a rigidez mecânica da PCL com o uso de fibras de celulose, tornando o polímero reforçado mecanicamente.

No trabalho de FALCÃO (2022), o efeito da adição de fibras de palha de milho (PM) e bagaço de cana-de-açúcar (BCA) em matriz de PCL foi investigado. Os resultados obtidos também mostraram maior resistência à tração, maior rigidez e menor alongamento na ruptura com adição de 1%, 3% e 5% em massa do reforço. O módulo elástico aumenta com o teor de carga, e a incorporação de 5% de BCA e 5% de PM resultaram em um aumento de 224% e 89%, respectivamente, nessa propriedade quando comparadas ao PCL puro. Da mesma forma, a incorporação das cargas reduziu o alongamento na ruptura dos biocompósitos, sendo que para a amostra com 5% de BCA a redução foi de 87% e para 5% de PM a redução foi de 84% nessa propriedade. Conforme discutido pela autora, as propriedades mecânicas dos filmes de PCL foram afetadas pela incorporação das fibras, confirmando a atuação como reforço, já que as mesmas contribuíram positivamente para o aumento da tensão máxima e rigidez das amostras.

Outros autores também estudaram esse comportamento para biocompósitos de PCL com reforços naturais. MEI *et al.* (2017) estudaram biocompósitos de PCL com adição de borra de café e verificaram aumento do módulo elástico e diminuição da deformação máxima com o aumento do teor de borra nas formulações, independente do tratamento químico de acetilação na carga. MARRAKCHI *et al.* (2012) observou o mesmo comportamento na combinação de PCL com fibras alfa, usando o processo de impregnação, onde observaram redução do alongamento nos biocompósitos com o aumento do teor de fibras na composição. Já LIMA (2017) estudou biocompósitos de PCL com adição de 5% a 30% em massa de fibra de coco, observando ligeiro aumento na resistência a tração, 76% de aumento do módulo elástico na amostra com 30% de fibra de coco e queda brusca no alongamento na ruptura quando comparado à amostra de PCL pura.

Dessa forma, é possível inferir que os resultados mecânicos de tração corroboram com os dados da literatura, onde o aumento no teor de fibras acarreta no aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração e diminuição do alongamento dos biocompósitos.

5.1.2.2. Resistência à Flexão

A Figura 17 apresenta as curvas tensão versus deformação sob flexão para os biocompósitos estudados.

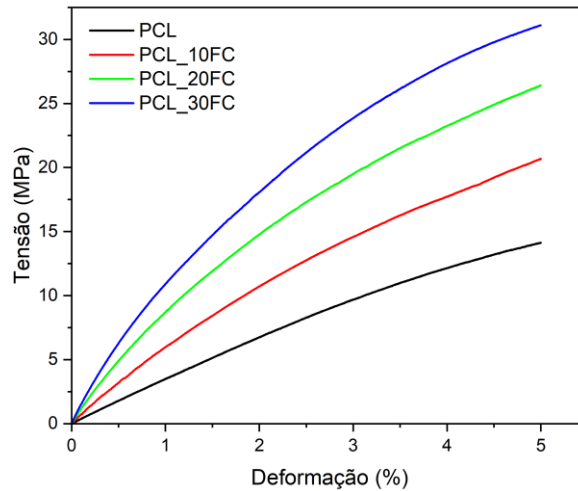


Figura 17 – Curvas de tensão versus deformação em flexão das amostras analisadas.

Na Tabela 9 e Figura 18 estão apresentados os valores de módulo de elasticidade, limite de resistência à flexão das amostras de PCL pura e dos biocompósitos. O ensaio foi realizado até os corpos de prova atingirem 5% de deformação, conforme norma. Dessa forma, nenhum corpo de prova se rompeu durante o ensaio.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PCL e de biocompósitos estudados

Amostra	Limite de Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade em Flexão (GPa)
PCL	14,28 ± 1,61	0,36 ± 0,05
PCL_10FC	21,06 ± 0,82	0,66 ± 0,02
PCL_20FC	26,27 ± 1,15	1,00 ± 0,06
PCL_30FC	31,13 ± 0,83	1,33 ± 0,05

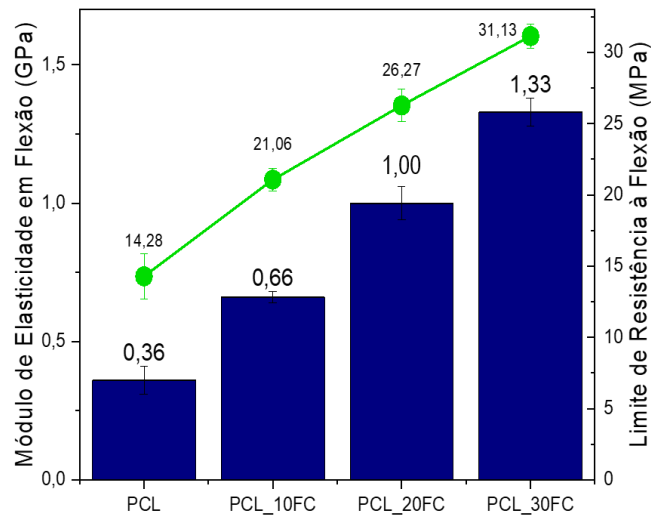


Figura 18 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de módulo de elasticidade em flexão (azul) e limite de resistência à flexão (—) das amostras de PCL e de biocompósitos.

Como pode ser observado, os resultados do ensaio de tração e flexão são similares para as amostras, evidenciando aumento da resistência mecânica e módulo de elasticidade em flexão com o aumento do teor de fibras de celulose na composição. Considerando o compósito com 30% em massa de fibras de celulose, foi possível verificar um ganho de aproximadamente 270% no módulo de elasticidade e ganho de aproximadamente 120% em limite de resistência à flexão quando comparado à PCL pura. Esses dois aspectos corroboram com o objetivo de aumentar a rigidez mecânica da PCL com o uso de fibras de celulose, tornando o polímero reforçado mecanicamente.

No trabalho de ARBELAIZ *et al.* (2006), os autores estudaram as propriedades mecânicas de biocompósitos de PCL com fibras curtas de linho, onde os resultados mostraram maior resistência à flexão nas amostras com até 40% de fibra em matriz de PCL e até 60% de fibra em matriz de PCL enxertada com anidrido maleico (PCL-g-MA). Os resultados mostram que a resistência mecânica aumentou ligeiramente até que um máximo fosse alcançado entre 30% e 40% em massa de fibra de linho. No entanto, em teores maiores de fibra, os valores de resistência à flexão mostraram uma ligeira diminuição linear, sugerindo que houve pequena transferência de tensão da matriz para as fibras, independentemente da quantidade de fibra presente. Já os biocompósitos formulados com matriz de PCL-g-MA apresentou resistência superiores aos biocompósitos de base PCL, o que mostra melhor adesão

entre a fibra e a matriz.

5.1.2.3. Resistência ao Impacto Izod

A Figura 19 apresenta os resultados da resistência ao impacto izod com e sem entalhe da PCL e dos biocompósitos estudados.

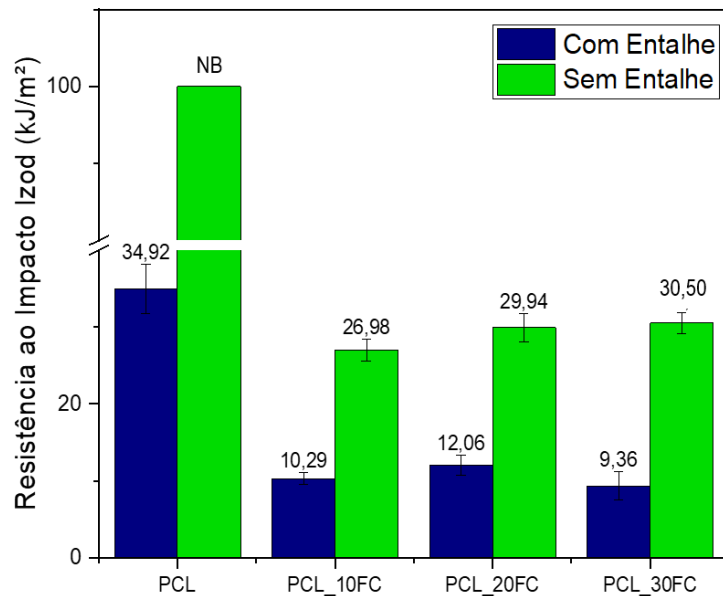


Figura 19 – Resistência ao impacto Izod com e sem entalhe das amostras de PCL e de biocompósitos.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos e consolidados de resistência ao impacto com e sem entalhe dos biocompósitos.

Tabela 10 – Resistência ao impacto Izod das amostras de PCL e de biocompósitos estudados.

Amostra	Resistência ao Impacto Izod (kJ.m ⁻²) - Com entalhe	Resistência ao Impacto Izod (kJ.m ⁻²) - Sem entalhe
PCL	34,92 ± 3,17	NB (sem quebra)
PCL_10FC	10,29 ± 0,78	26,98 ± 1,40
PCL_20FC	12,06 ± 1,28	29,94 ± 1,81
PCL_30FC	9,36 ± 1,85	30,50 ± 1,33

De acordo com a literatura, a rigidez do material pode ser prontamente

melhorada adicionando partículas na composição. No entanto, a resistência ao impacto depende fortemente dos mecanismos de fratura, apresentando relação com a capacidade do compósito de dissipar energia por impacto (LEONG *et al.*, 2005). A resistência ao impacto é uma medida da tenacidade dos compósitos. A falta de adesão interfacial entre as fibras e a matriz podem contribuir para o mecanismo de descolamento da fibra, isso porque os vazios causados pela não molhabilidade das fibras pela matriz atuam como concentradores de tensões, que aceleram o início do crescimento de fissuras, diminuindo a energia da fratura.

Os vazios poderão ser observados na Seção 5.1.3.1 com as micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura e corroboram para os resultados obtidos para essa propriedade.

Esse fenômeno também foi observado em outros trabalhos da literatura. LELUK *et al.* (2014) estudaram biocompósitos de PCL reforçados com fibras de linho. A maior resistência ao impacto foi obtida pela amostra de PCL puro e a adição de 10% em massa de fibras de linho causou uma drástica queda na propriedade, com tendência ainda decrescente para os demais teores de incorporação. Isso ocorreu devido a uma não suficiente adesão entre as fibras e a matriz, dificultando a transferência de tensão da matriz para as fibras.

5.1.3. Análises Morfológicas

5.1.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram analisadas as superfícies de fratura criogênica dos corpos de provas injetados das amostras estudadas. As Figuras 20 a 23 apresentam as micrografias obtidas das amostras de PCL pura, PCL com 10, 20 e 30% em massa de fibras de celulose, respectivamente.

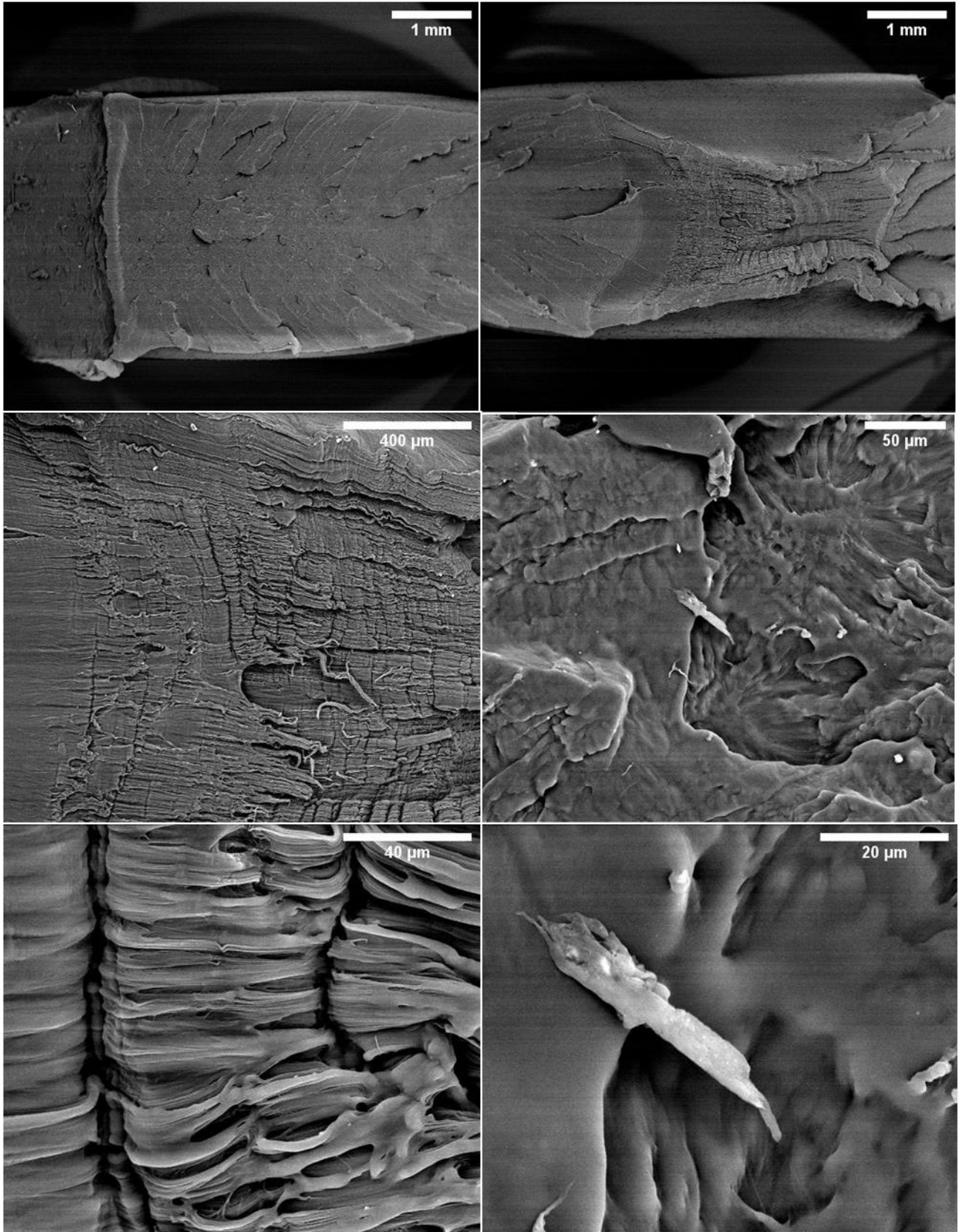


Figura 20 – Micrografias da amostra de PCL pura.

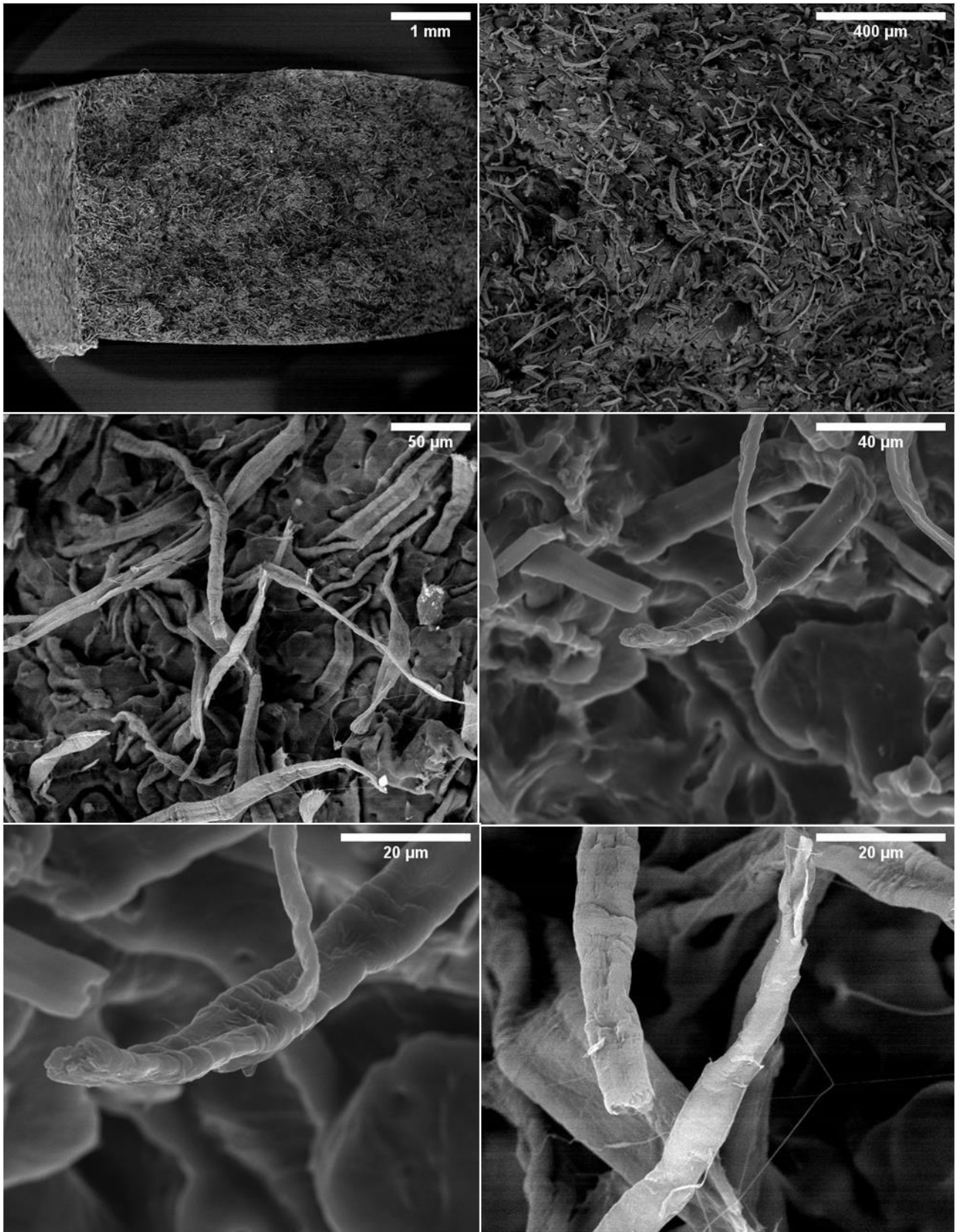


Figura 21 – Micrografias da amostra de PCL_10FC.

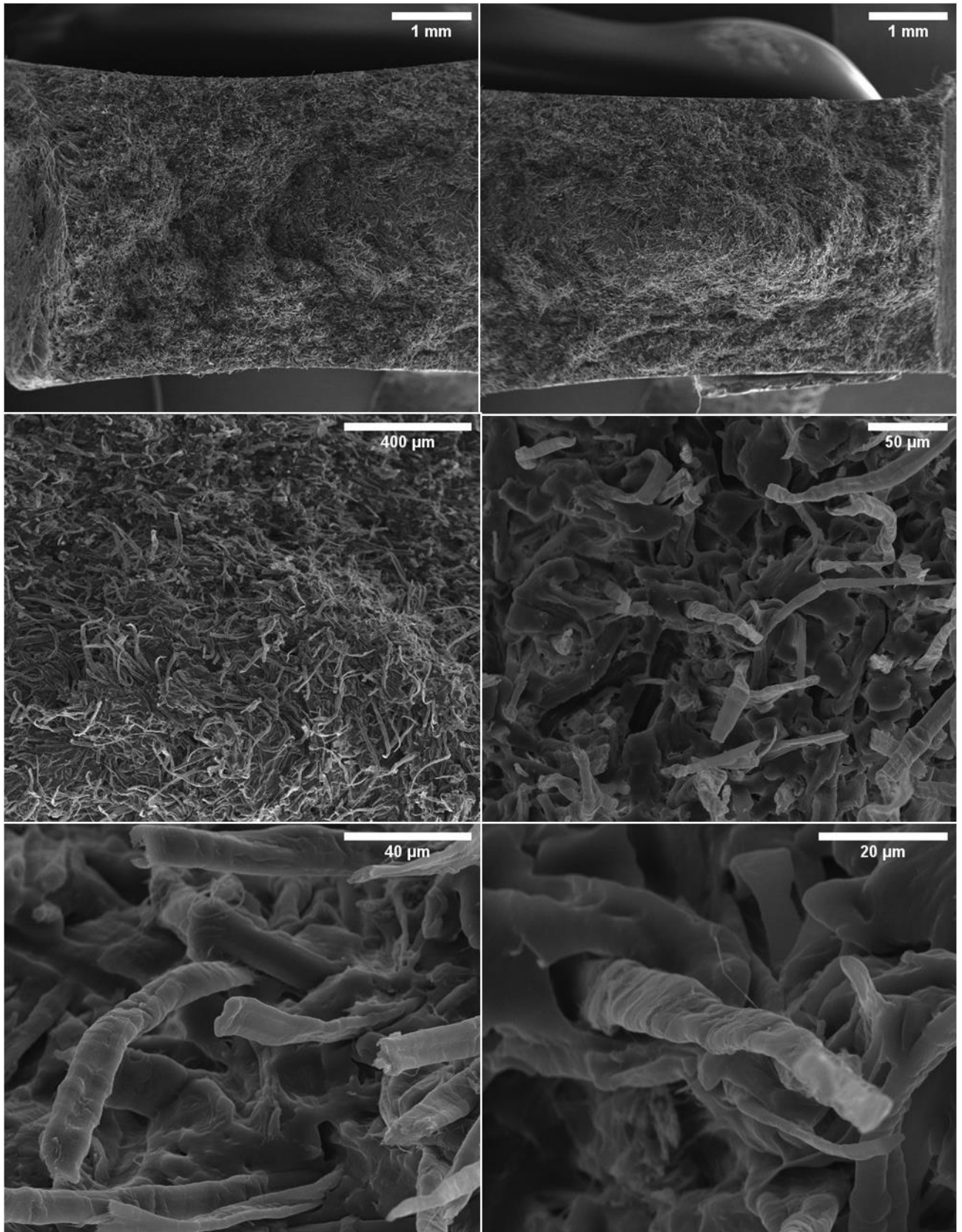


Figura 22 – Micrografias da amostra de PCL_20FC.

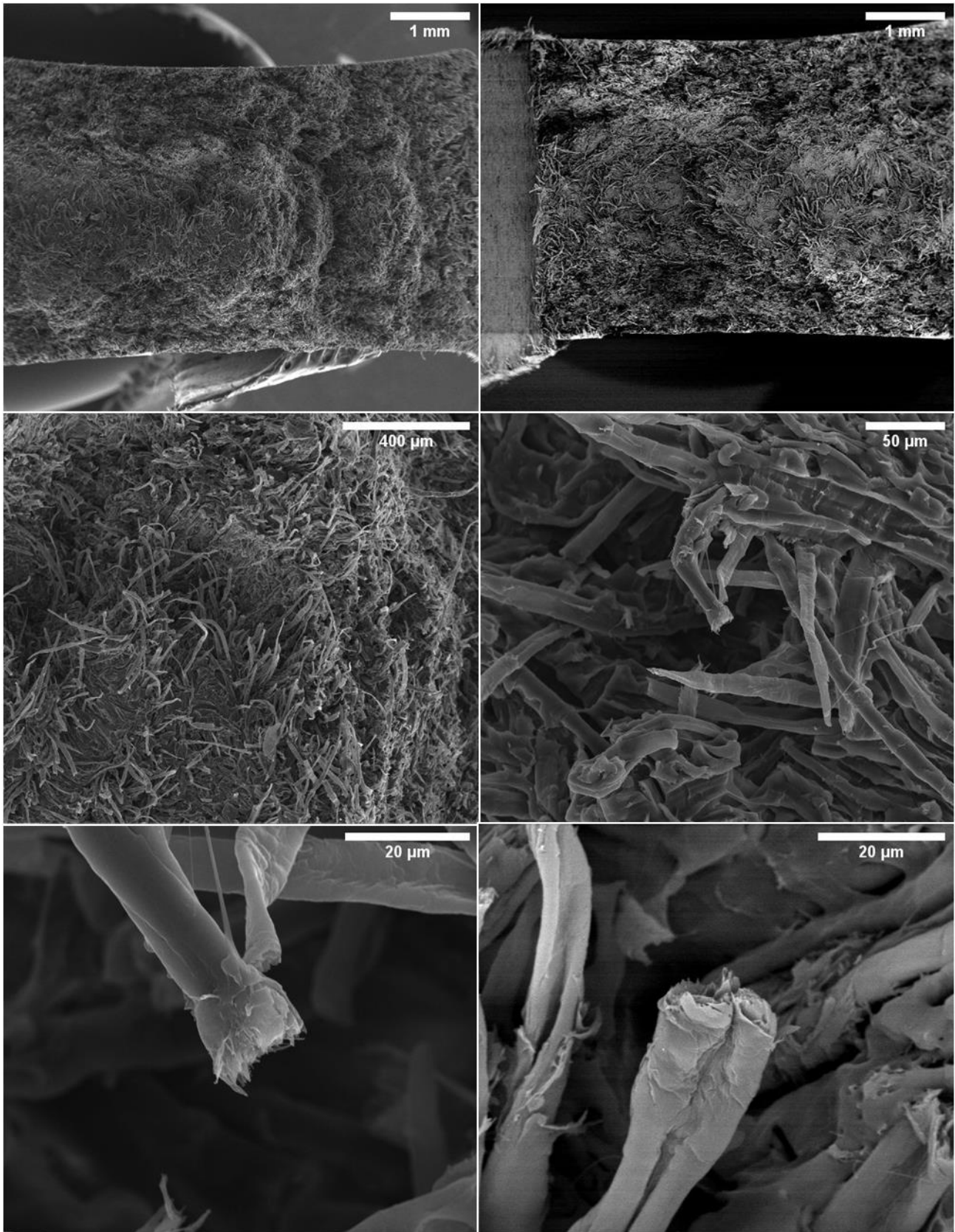


Figura 23 – Micrografias da amostra de PCL_30FC.

Quando se trata de blendas e compósitos, é muito relevante avaliar a adesão interfacial entre as fases, uma vez que, em sistemas com baixa adesão, há um efeito amplificador de tensão devido às diferenças nos módulos de elasticidade entre a matriz e a fase dispersa ou o reforço, dando início a pequenos danos nessas regiões.

Como é possível observar nas Figuras 21 a 23, a dispersão das fibras de celulose está adequada, não sendo observados grandes aglomerados nas superfícies. Apesar disso, é possível observar em diversas micrografias que as fibras estavam soltas na matriz de PCL e também o fenômeno de arrancamento (*'pull-out'* em inglês), muito comum em compósitos com baixa adesão entre o reforço e o polímero.

Na Figura 24, é possível observar as marcações indicativas de regiões de fibras soltas e mal aderidas à superfície da matriz tracejadas em amarelo e regiões de *'pull-out'* tracejadas em azul. As regiões de arrancamento (*'pull-out'*) são cavidades onde há um descolamento ou arrancamento das fibras durante a fratura, quando a tensão aplicada é maior do que a força de adesão na interface entre as fases (JIANG *et al.*, 2006).

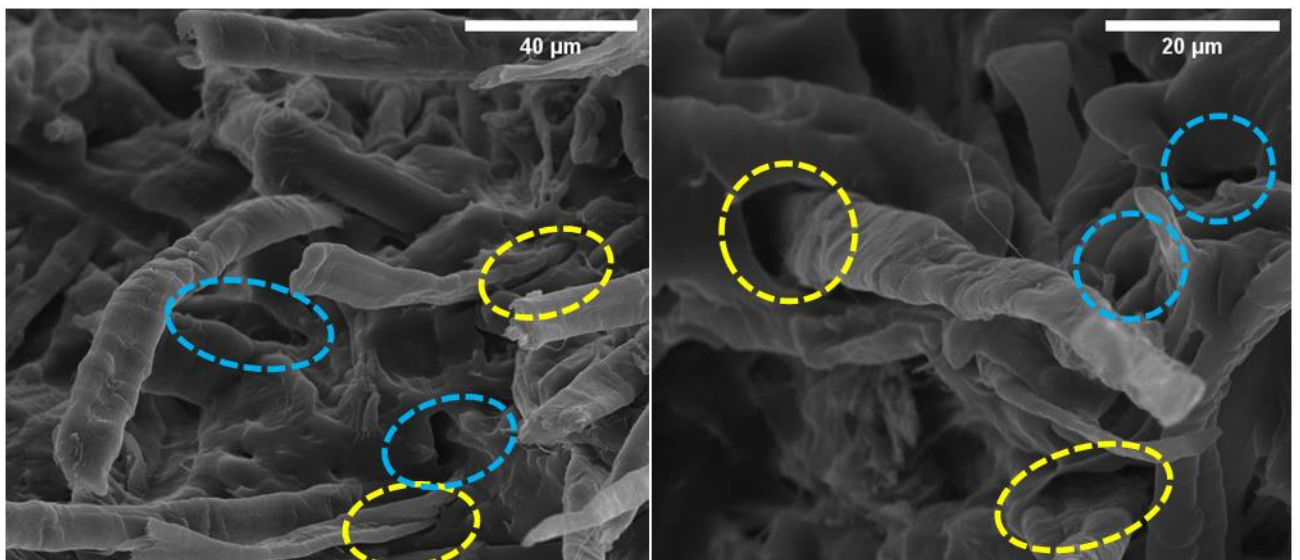


Figura 24 – Micrografias da amostra de PCL_20FC com indicação das regiões de fibras soltas (amarelo) e regiões de arrancamento (*"pull-out"*) (azul).

Conforme notado pelos resultados de resistência ao impacto, onde a incorporação das fibras de reforço não resultou em aumento da resistência nessa

propriedade, a falta de adesão entre a fibra de celulose e o PCL pode ser a causa, já que os vazios causados pela não molhabilidade das fibras pela matriz atuam como concentradores de tensões, que aceleram o início do crescimento de fissuras, diminuindo a energia da fratura.

Os biocompósitos de PCL com fibras de celulose apresentaram ganhos de propriedades mecânicas, principalmente tratando-se de tração e flexão, tornando o material mais rígido e com maior limite de resistência nessas solicitações, podendo então, considerar as fibras de celulose como cargas reforçantes nesse caso.

Na próxima seção, tem-se os resultados dos biocompósitos com o uso de aditivos compatibilizantes para auxiliar na melhor interação entre as duas fases (matriz e fibra) e estudar o comportamento dessa adesão nas propriedades estudadas.

5.2. Efeito do uso de compatibilizantes

Devido aos resultados obtidos para os biocompósitos com fibras de celulose, tais como MEV e resistência ao impacto izod, iniciou-se a investigação do uso de aditivos compatibilizantes para melhorar a interface entre as fibras e a matriz de PCL. Dessa forma, foram desenvolvidas as formulações com teor fixo de 10% de fibras de celulose e compatibilizantes Joncryl® e o ácido cítrico (AC) nas composições descritas na Tabela 11. O teor de 10% de fibras de celulose foi escolhido e fixado pois o Joncryl® é um aditivo extensor de cadeia (EC), e portanto, após a reação química com a PCL era esperado um aumento de massa molar, e poderia dificultar o processamento dos biocompósitos. Os teores utilizados para o EC foram indicados pelo próprio fabricante do aditivo. Já o teor de AC foi escolhido através de trabalhos da literatura, como por exemplo, o de HASSAN *et al.* (2020) que utilizaram 5% de AC para preparar espumas de amido termoplástico e celulose microcristalina.

Tabela 11 - Composições das formulações com compatibilizantes

IDENTIFICAÇÃO	PCL (%)	FIBRA DE CELULOSE (%)	JONCRYL® (%)	ÁCIDO CÍTRICO (%)
PCL_10FC_1J	89,9	10	0,1	-
PCL_10FC_3J	89,7	10	0,3	-
PCL_10FC_5AC	89,5	10	-	0,5
PCL_10FC_10AC	89,0	10	-	1,0

Frente a esta proposta de acoplamento polimérico entre fibras de celulose e PCL, após a extrusão reativa dos materiais com o agente extensor contendo grupos epóxi, foi realizada a análise de infravermelho (FTIR) dos biocompósitos para caracterização de possíveis novas ligações entre os componentes, já que quando se analisa os aspectos teóricos mencionados, o EC a princípio pode se ligar à celulose e a grupos ácidos terminais da PCL. Foi demonstrado em literatura que a reatividade do grupo epóxido é diferente de acordo com o grupo funcional envolvido no sistema. JAPON *et al.* fazem uma comparação entre as taxas de reação de ácido carboxílico/epóxido e hidroxila/epóxido que são respectivamente de 12 e 1, isto é, uma hidroxila de um ácido carboxílico é aproximadamente 12 vezes mais reativa do que uma hidroxila primária ou secundária em relação a abertura do anel epóxi.

A Figura 25 apresenta o espectro de infravermelho da amostra de PCL pura e as bandas de absorção dos grupamentos químicos característicos presentes na amostra estão reunidas na Tabela 12.

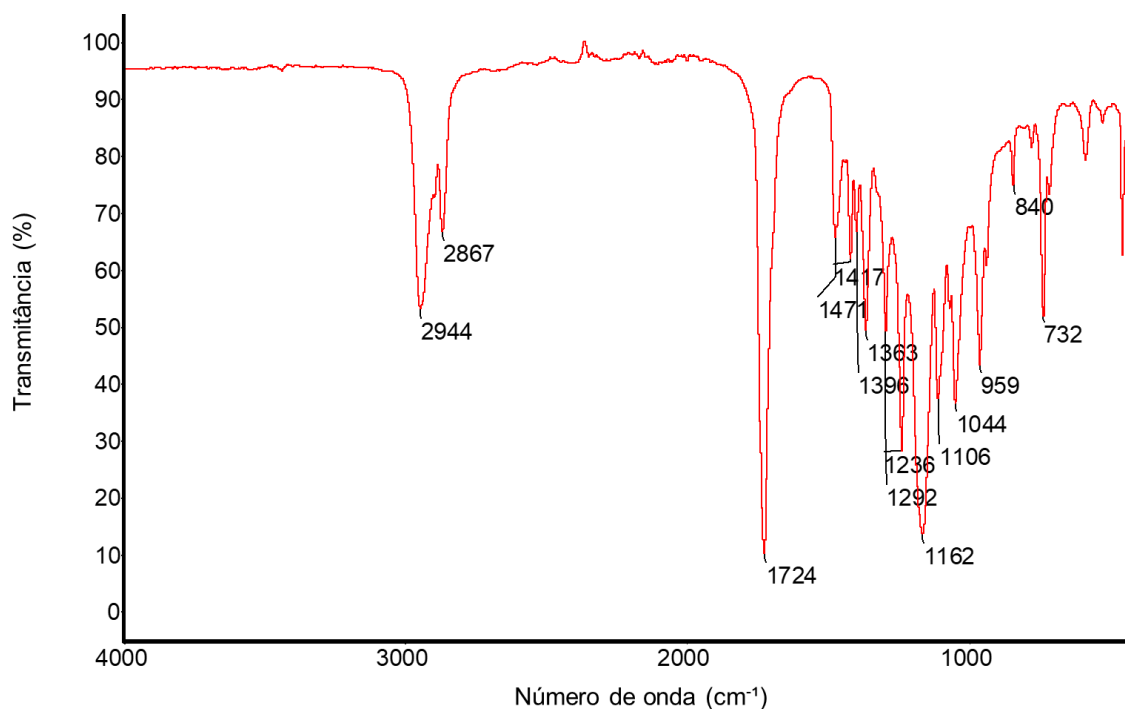


Figura 25 - Espectro no infravermelho da amostra de PCL Pura (—).

Tabela 12 - Grupamentos químicos presentes na amostra de PCL Pura.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamento Característico
3439	Deformação axial de OH
2946	Deformação axial assimétrica de CH ₂
2862	Deformação axial assimétrica de CH ₂
1722	Deformação axial de C=O
1470	Deformação angular de CH ₂
1366	Deformação angular de CH ₂
1293	Deformação axial de C-O
1238	Deformação axial de C-O
1164	Deformação axial de C-O
734	Deformação axial de CH ₂ em cadeia longa

As informações fornecidas pela Figura 25 e Tabela 12 permitiram a observação de bandas de absorção referentes a grupamentos olefínicos relativos a um éster de cadeia carbônica longa, indicando se tratar da PCL. A Figura 26 apresenta um espectro no infravermelho obtido da literatura para a PCL (GOKALP *et al.*, 2016).

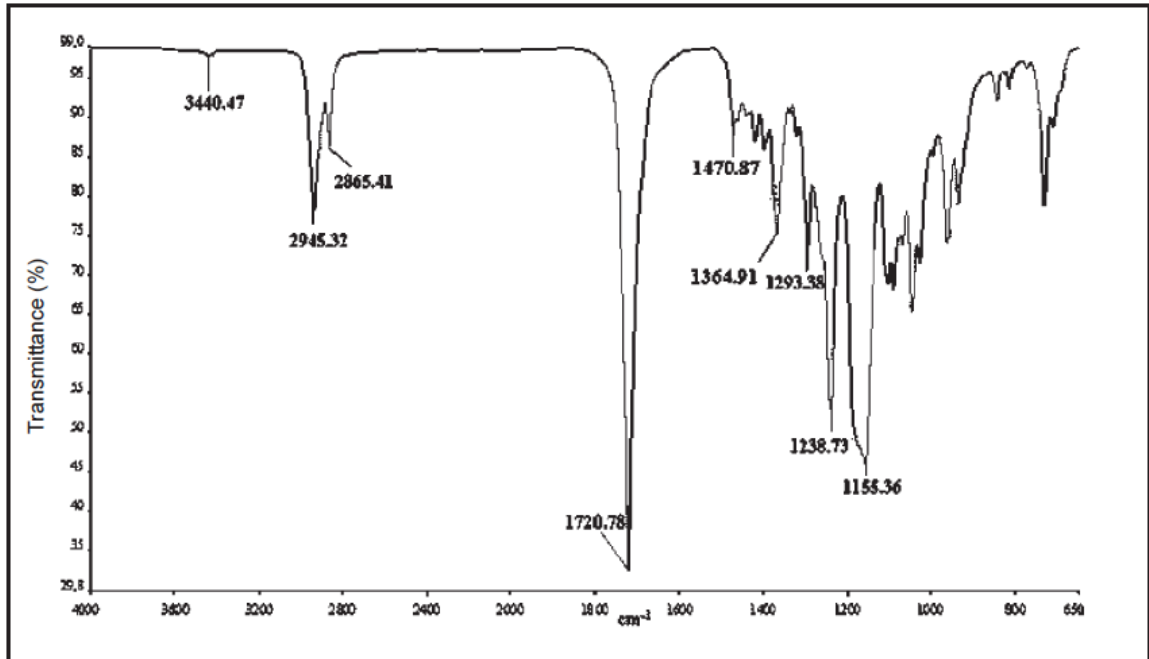


Figura 26 – Espectro no infravermelho do padrão da PCL (GOKALP *et al.*, 2016).

A Figura 27 ilustra uma comparação dos espectros no infravermelho das amostras de PCL Puro, PCL_10FC_1J e EC puro.

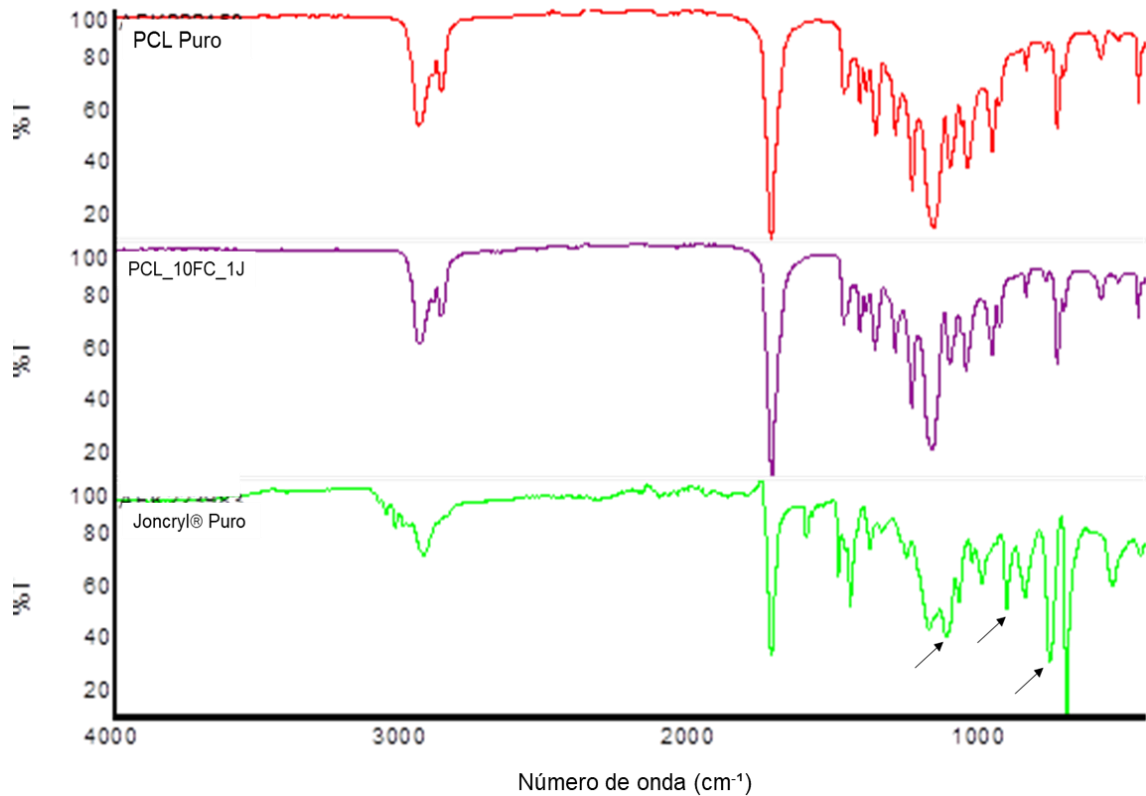


Figura 27 - Comparação entre os espectros no infravermelho das amostras PCL Puro (—), PCL_10FC_1J (—) e Joncryl® puro (—).

O EC possui grupos epóxi que tem bandas típicas de absorção na região do infravermelho relacionadas a estiramentos das ligação C-O-C cíclica entre 750-880 cm^{-1} , 810-950 cm^{-1} e 1230-1280 cm^{-1} , como apontados pelas setas na Figura 27. Na amostra PCL_10FC_1J, não foram identificadas essas bandas, o que pode ser um indício de que foram consumidas e a hipótese levantada é de que o EC tenha reagido com hidroxilas presentes na estrutura da celulose, embora a reatividade seja baixa como já explanado.

Já o ácido cítrico (AC), também utilizado nesse trabalho, pode ser um compatibilizante adequado porque é um ácido orgânico atóxico, de custo reduzido e amplamente utilizado na indústria alimentícia. O AC apresenta capacidade de reticulação via reação de seus grupos carboxilas, que podem reagir com os grupos hidroxila das moléculas de polímeros, resultando na formação de ésteres. A presença desses grupos ésteres contribui para a diminuição da natureza hidrofílica das macromoléculas, como amido ou celulose (ORTEGA, *et al.*, 2005).

Como pode ser observado no esquema da Figura 28, a formação de grupos ésteres ocorre a partir da desidratação do AC em altas temperaturas, com a formação de um anidrido mais reativo, em torno de 160-175°C (GIL GIRALDO *et al.*, 2021).

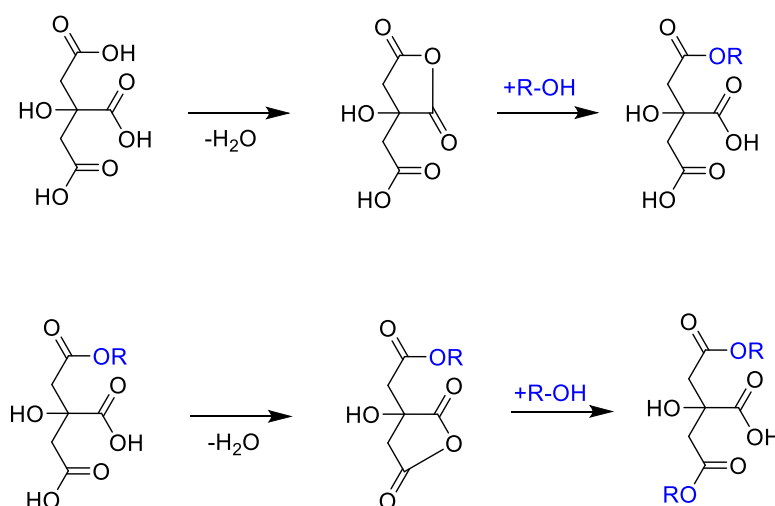


Figura 28 - Mecanismo de reticulação a seco convencional de celulose utilizando ácidos carboxílicos na presença de catalisadores ácidos. R-OH representa celulose.

Entretanto, como pode ser observado nas Tabela 2 e 3, as condições de processamento tanto em extrusão quanto na moldagem por injeção dos biocompósitos com EC e AC ocorreram com temperatura máxima de 90 °C, não sendo

suficiente para as reações esperadas.

De acordo com o fabricante do Joncryl®, a temperatura ideal de trabalho deve estar em torno de 170 °C a 330 °C e, segundo a literatura citada, a reação de reticulação do ácido cítrico ocorre por volta de 160 °C a 175 °C. Como a temperatura de fusão da PCL é baixa, em torno de 65 °C e as fibras de celulose são mais bem preservadas com baixas temperaturas de processamento, as formulações foram processadas até 90 °C, o que impossibilitou o melhor aproveitamento dos aditivos escolhidos. Assim, pode-se afirmar que a reatividade do grupo epóxi do EC com os grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos da PCL e grupos hidroxilas das fibras de celulose era baixa, assim como no caso do ácido cítrico, que apresentou baixa capacidade de reticulação via reação de seus grupos carboxilas, que podem reagir com os grupos hidroxila das moléculas de polímeros, resultando na formação de ésteres.

Ainda neste trabalho, foi realizada a técnica de extração Soxhlet seguida de FTIR para avaliar as amostras após a extração do polímero para verificar se, mesmo com baixa reatividade dos aditivos, houve interações e possíveis reações entre os componentes reativos das formulações. Os materiais resultantes no papel filtro após a extração Soxhlet foram submetidos a análise de FTIR para investigar possíveis interações entre a PCL e a celulose, conforme Figura 29.

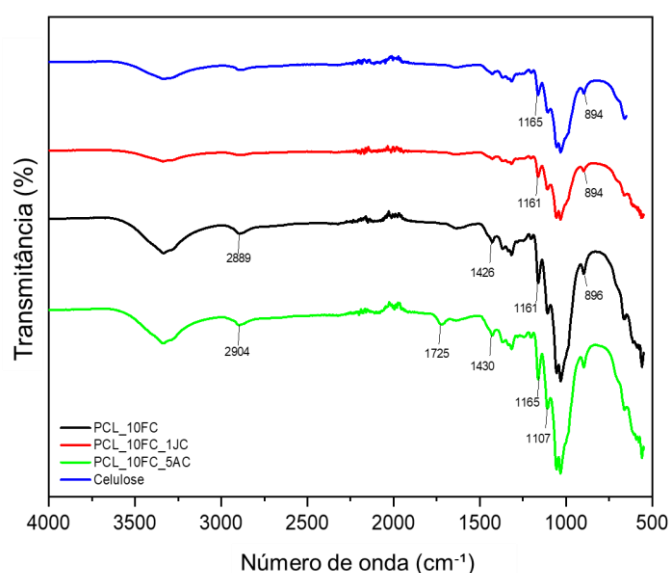


Figura 29 - Espectros no infravermelho após a extração Soxhlet das amostras PCL_10FC (—), PCL_10FC_1J (—), PCL_10FC_5AC (—) e celulose pura (—).

Como é possível observar na Figura 29, os espectros no infravermelho dos biocompósitos obtidos após a extração Soxhlet não apresentou alterações significativas quando comparada com o compósito sem compatibilizante, indicando que a temperatura de processamento utilizada na preparação desses biocompósitos não foi suficiente para promover as reações entre os componentes. Assim, sugere-se que o processo de reticulação com o AC e de reação com o EC seja mais bem estudado em trabalhos futuros para entendimento dessas interações.

5.2.1. Análises Morfológicas

As morfologias dos biocompósitos foram investigadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias foram obtidas a partir das superfícies de fratura criogênica dos corpos de provas injetados. As Figuras 30 a 33 apresentam as micrografias obtidas das amostras de PCL com 10% fibras de celulose com compatibilizantes apresentadas na Tabela 11.

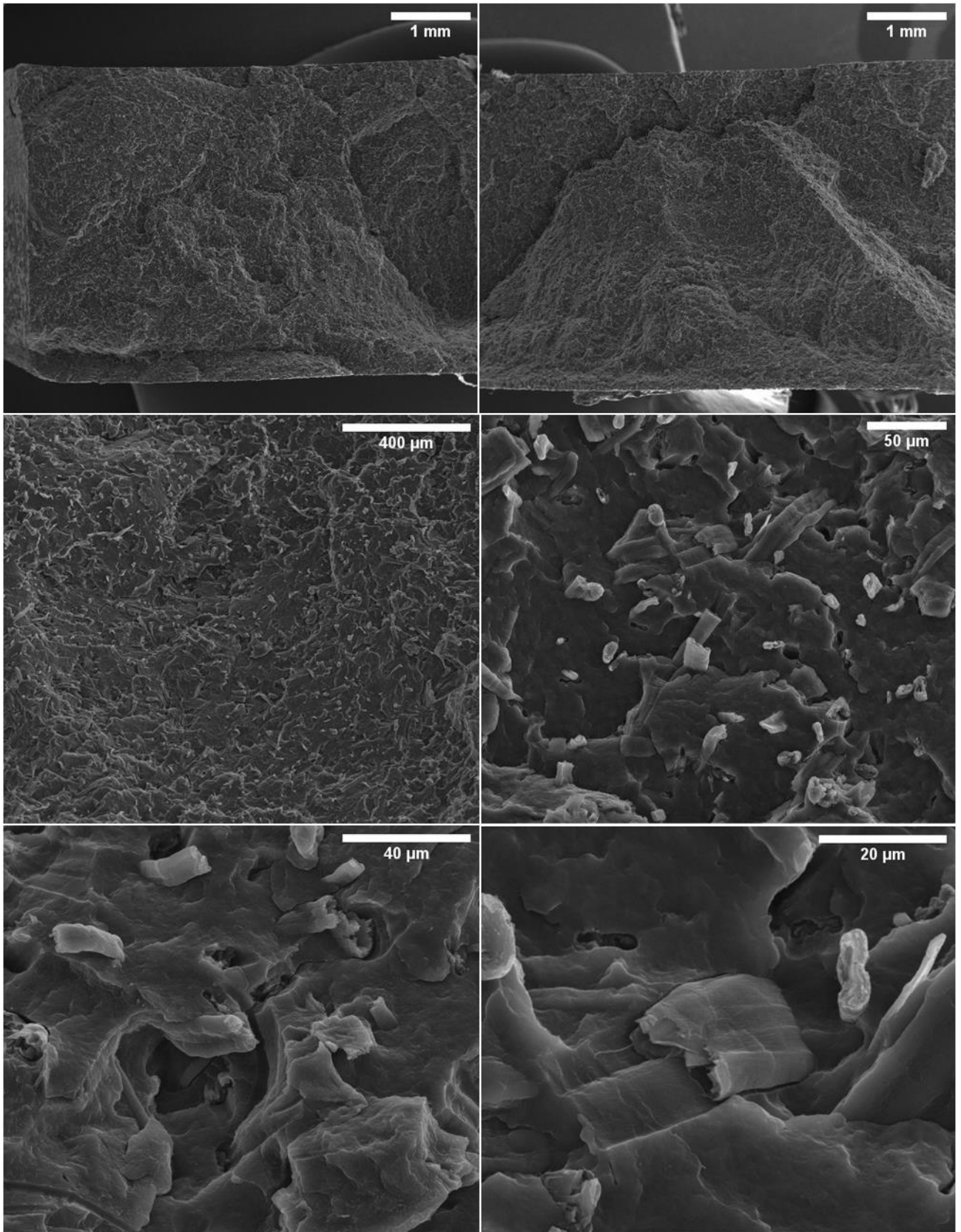


Figura 30 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_1J.

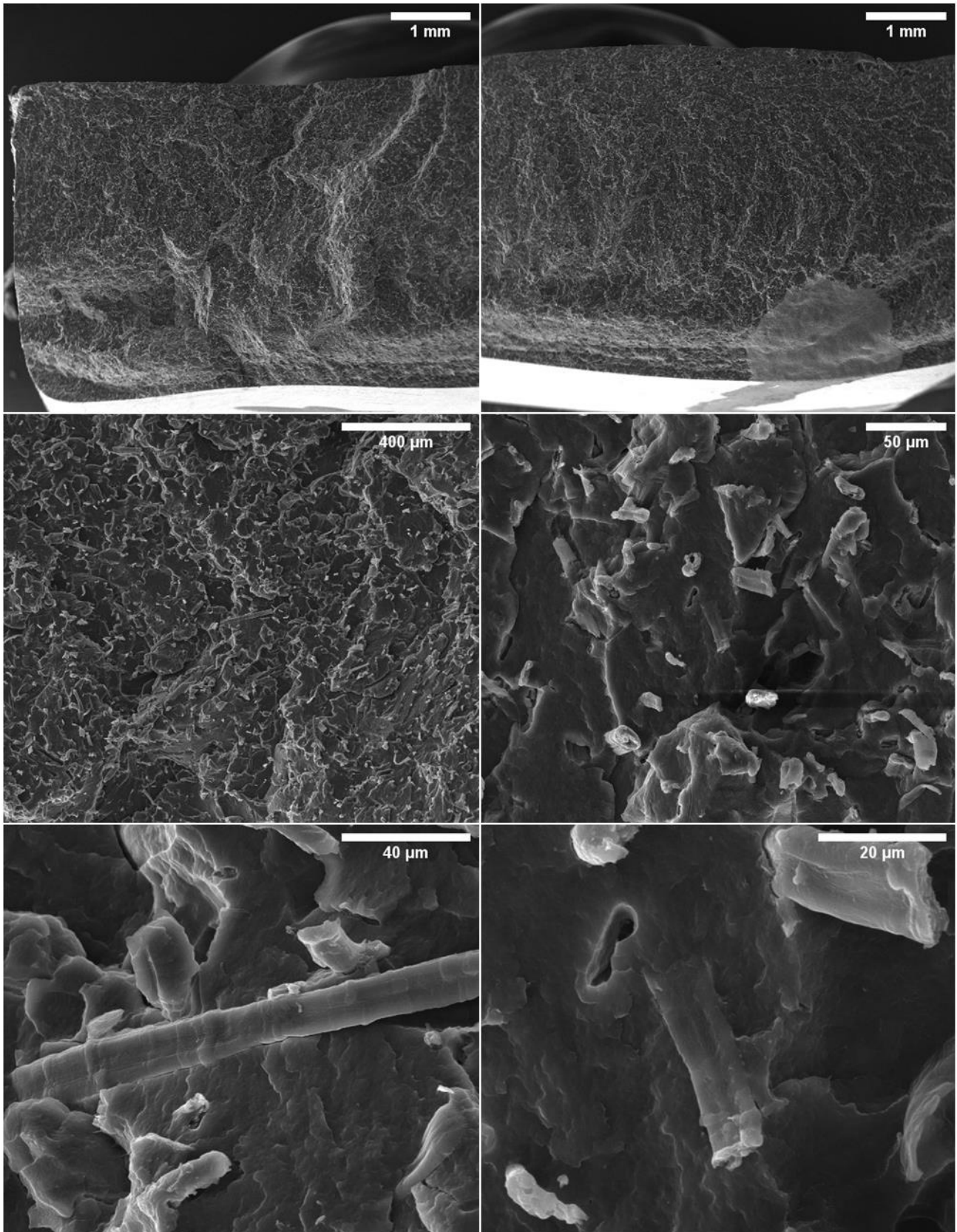


Figura 31 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_3J.

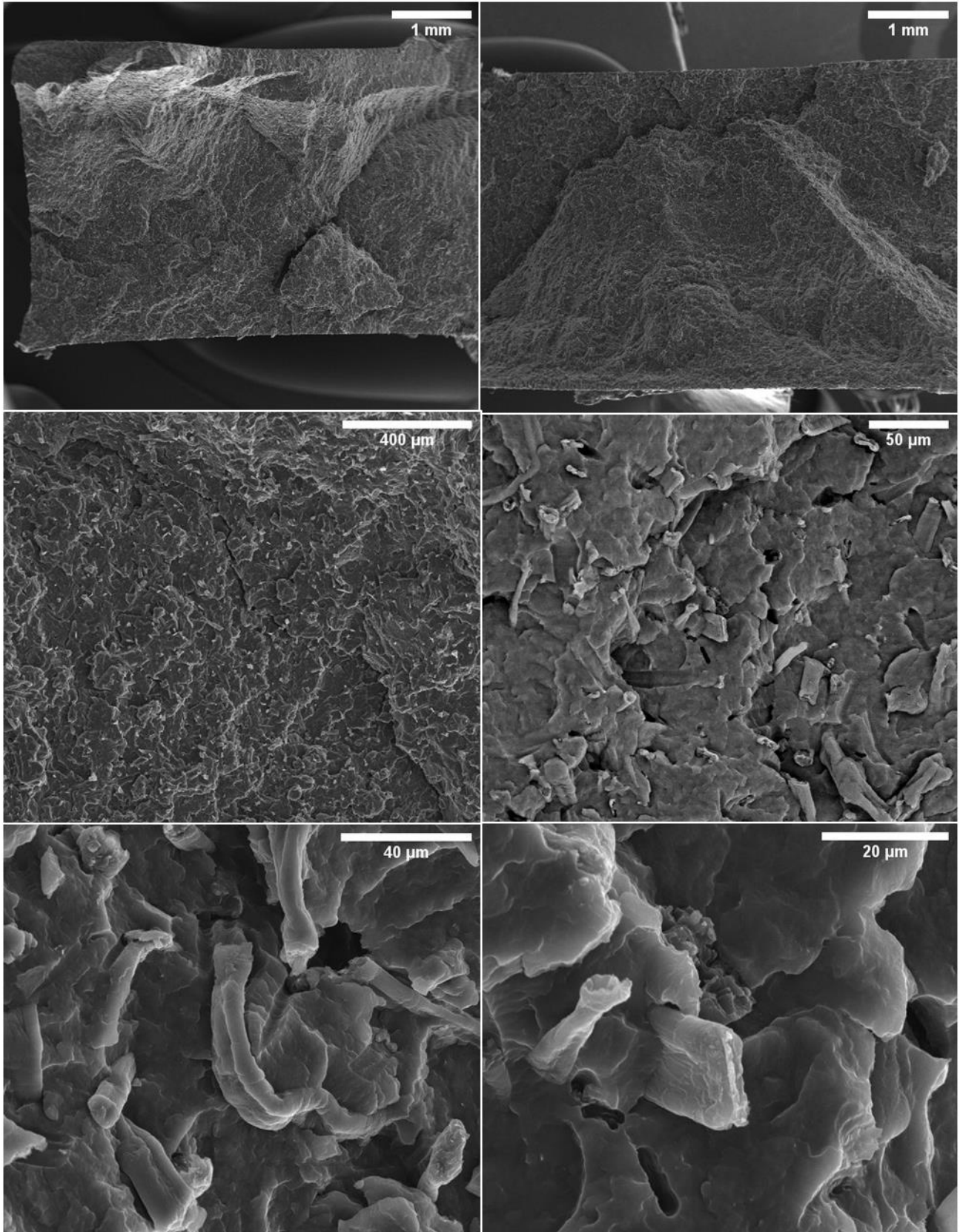


Figura 32 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_5AC.

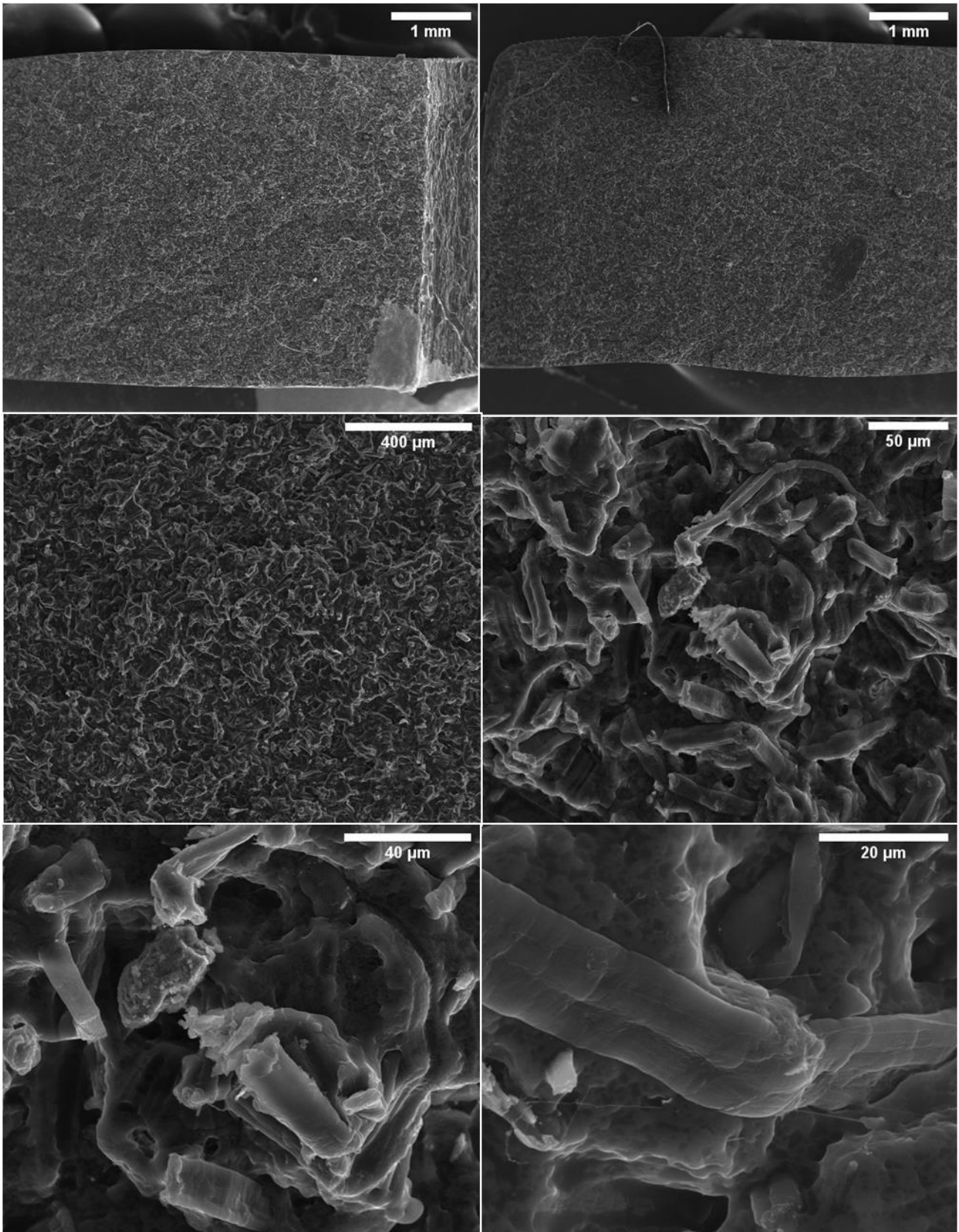


Figura 33 – Micrografias da amostra de PCL_10FC_10AC.

Como já tratado anteriormente na Seção 3.4, é muito relevante avaliar a adesão superficial entre as fases que compõem o compósito, uma vez que, em sistemas com baixa adesão, há um efeito amplificador de tensão devido às diferenças nos módulos de elasticidade entre a matriz e a fase dispersa ou o reforço, dando início a pequenos danos nessas regiões.

Como é possível observar nas Figuras 31 a 33, a dispersão das fibras de celulose está livre, não sendo observados grandes aglomerados nas superfícies. Também é possível comparar as superfícies dessas amostras de biocompósitos com compatibilizantes com a Figura 21 referente ao compósito com mesmo teor de fibras de celulose sem os aditivos (PCL_10FC). A superfície de fratura apresentou melhoria significativa de adesão entre as fibras de celulose e a matriz de PCL, sendo possível observar um melhor molhamento e ancoramento em relação à amostra sem compatibilizante. Apesar disso, ainda é possível analisar em diversas micrografias que as fibras sofreram o fenômeno de '*pull-out*', muito comum em compósitos, devido à baixa adesão entre o reforço e o polímero.

Nas Figuras 34 e 35, é possível observar as marcações indicativas de regiões de arrancamento tracejadas em amarelo para as formulações contendo EC e AC, respectivamente. As regiões de '*pull-out*' são cavidades onde há um descolamento ou arrancamento das fibras durante a fratura, quando a tensão aplicada é maior do que a força de adesão na interface entre as fases (JIANG *et al.*, 2006).

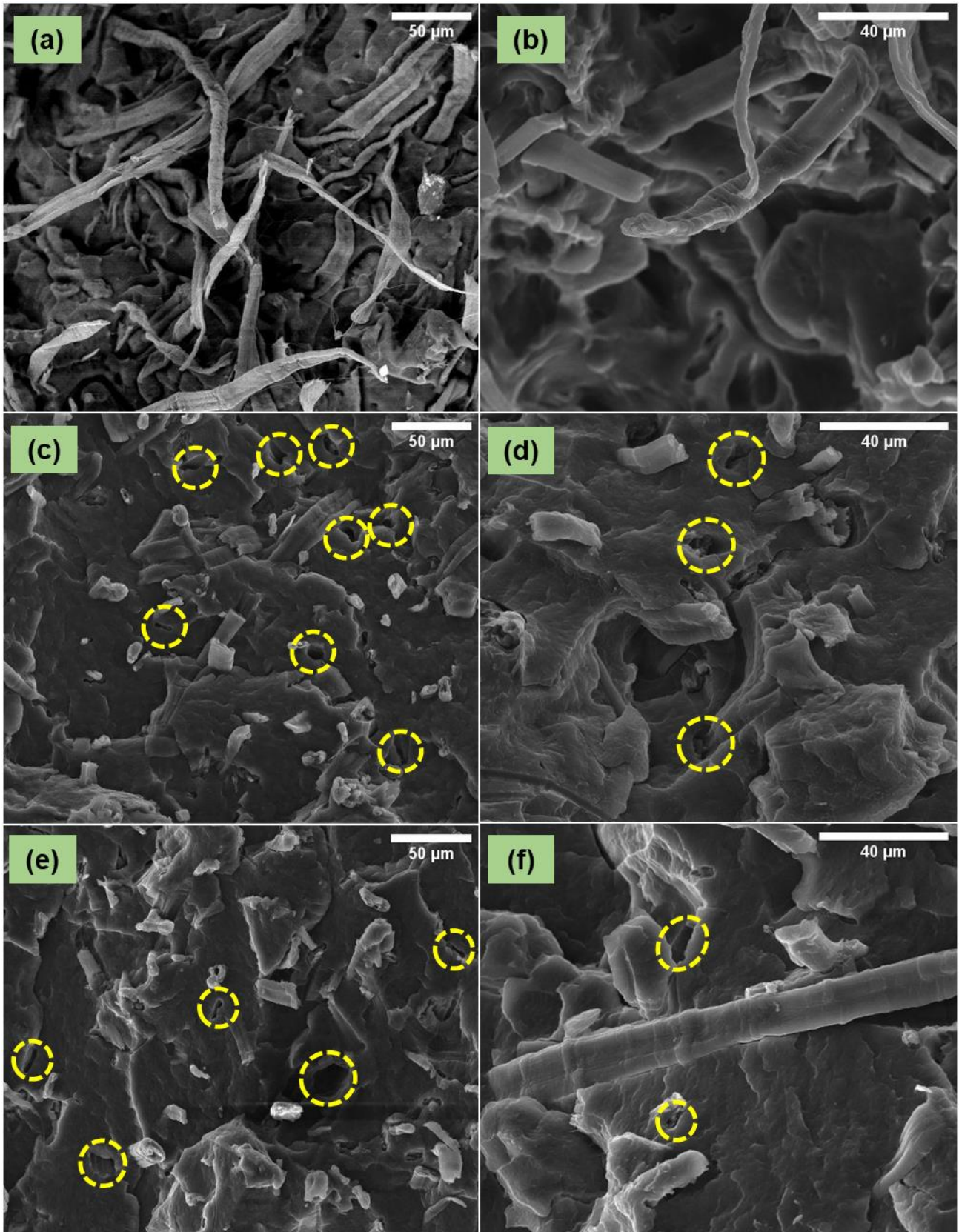


Figura 34 – Micrografias das amostras de (a) e (b) PCL_10FC, (c) e (d) PCL_10FC_1J e (e) e (f) PCL_10FC_3J com indicação das regiões de *pull-out* (amarelo).

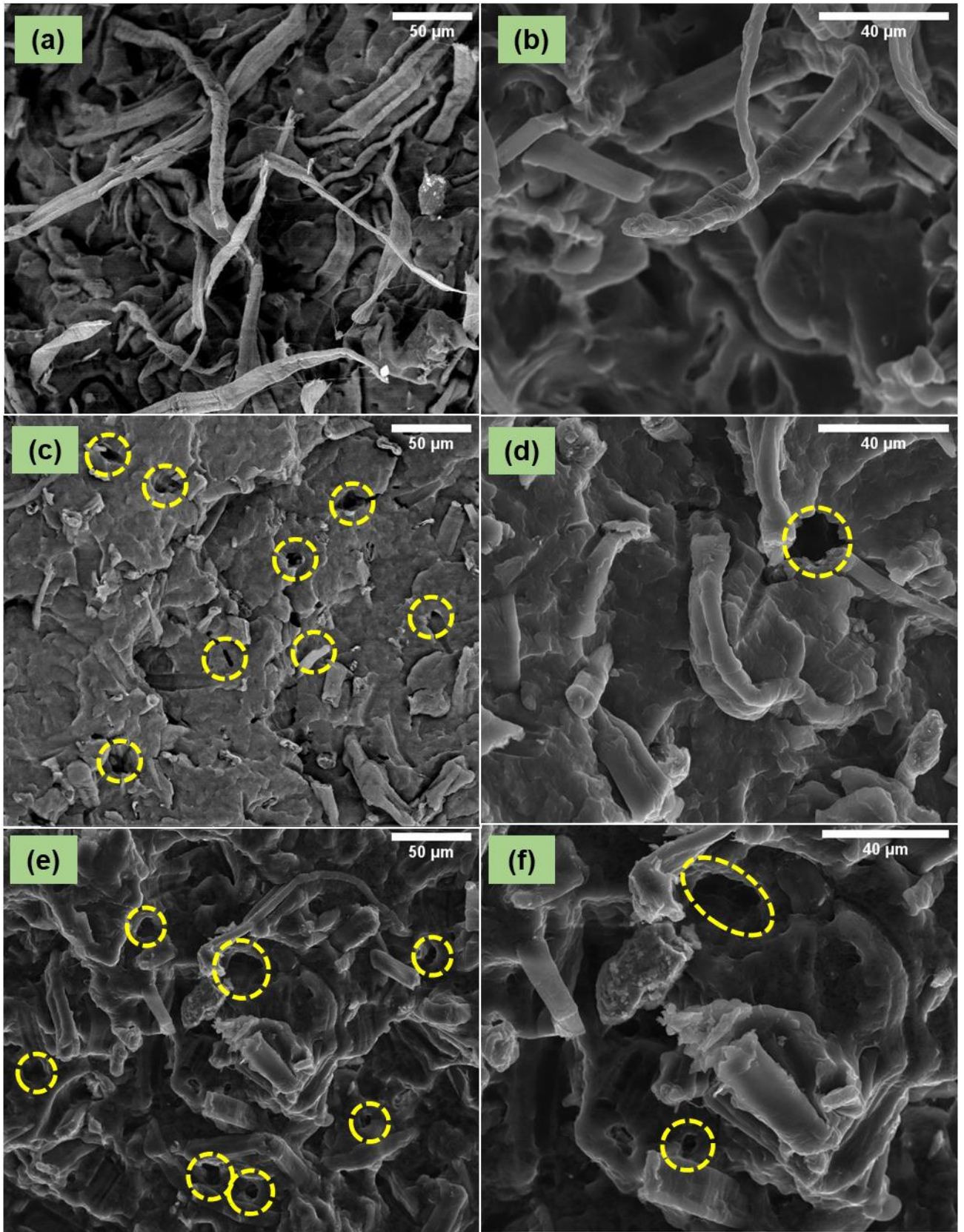


Figura 35 – Micrografias das amostras de (a) e (b) PCL_10FC, (c) e (d) PCL_10FC_5AC e (e) e (f) PCL_10FC_10AC com indicação das regiões de *pull-out* (amarelo).

Conforme observado nas micrografias, é possível notar melhoria na adesão, porém ainda não suficiente para evitar o arrancamento das fibras de celulose da matriz durante a fratura. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por FTIR, que evidenciaram pouca interação entre os componentes utilizando o EC já que a reatividade com os grupos hidroxilas é baixa e nenhuma reação química com o AC devido à baixa temperatura de processo, resultando, então, em uma má compatibilização dos biocompósitos.

5.2.2. Análises Térmicas

As curvas DSC referentes ao primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento do PCL pura, PCL_10FC e biocompósitos contendo compatibilizantes estão apresentadas na Figura 36. A Tabela 13 apresenta as propriedades térmicas das formulações estudadas.

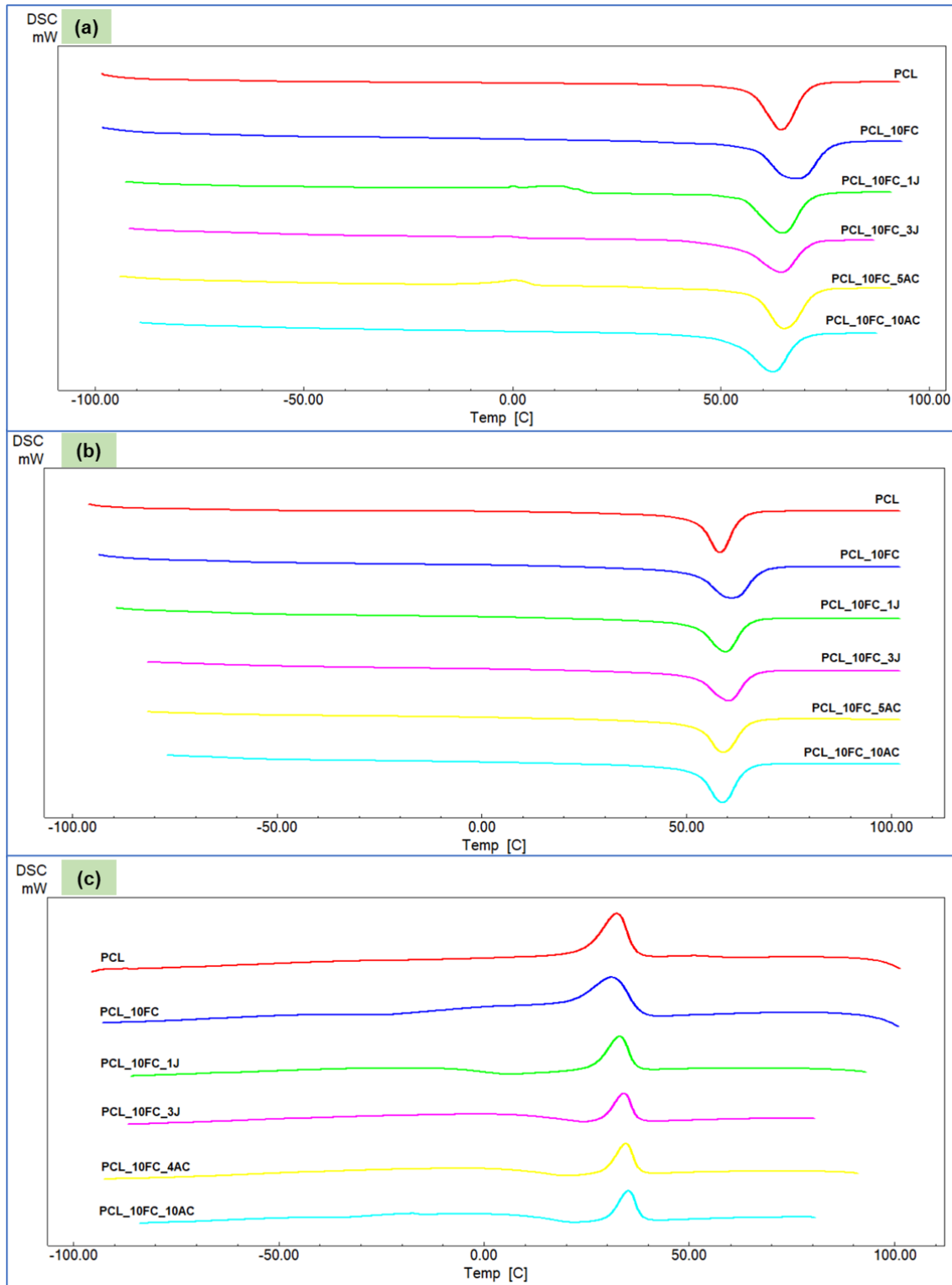


Figura 36 – Curvas DSC referentes ao (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento das amostras de PCL, PCL_10FC e com compatibilizantes.

Tabela 13 – Propriedades térmicas das formulações de PCL, PCL_10FC e com compatibilizantes obtidas a partir do DSC.

Amostra	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PCL	-61,6	64,4	84,15	32,3	57,79	-60,6	58,1	65,23
PCL_10FC	-60,8	68,1	79,19	31,0	95,95	-60,5	61,0	58,82
PCL_10FC_1J	-63,9	64,7	70,84	33,0	49,51	-61,4	59,5	55,68
PCL_10FC_3J	-58,6	64,4	70,09	34,0	42,15	-60,7	60,2	55,62
PCL_10FC_5AC	-58,1	65,2	77,10	34,5	47,05	-60,5	58,9	59,85
PCL_10FC_10AC	-59,8	62,5	72,17	35,1	45,27	-60,6	58,7	57,25

T_m: Temperatura de Fusão Cristalina, **T_c**: Temperatura de Cristalização, **ΔH_m**: Variação de Entalpia de Fusão, **ΔH_c**: Variação de Entalpia de Cristalização.

Como é possível observar na Figura 36 e Tabela 13, não foi possível observar alterações significativas nas temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperaturas de fusão (T_m) das amostras analisadas. A presença das fibras de celulose e dos compatibilizantes não resultou em deslocamento dos picos térmicos em relação a PCL pura no segundo aquecimento, permanecendo em torno de -60 °C para a T_g e 60 °C para a T_m em todas as composições estudadas. Tal comportamento corrobora com a análise de FTIR estudada na Seção 5.2, onde não são evidenciadas novas ligações químicas entre os componentes da formulação.

As análises termogravimétricas também foram realizadas nas formulações com os compatibilizantes estudados. Na Figura 37 são apresentadas as curvas TG e DTG das amostras e os dados obtidos a partir da análise são apresentados na Tabela 14.

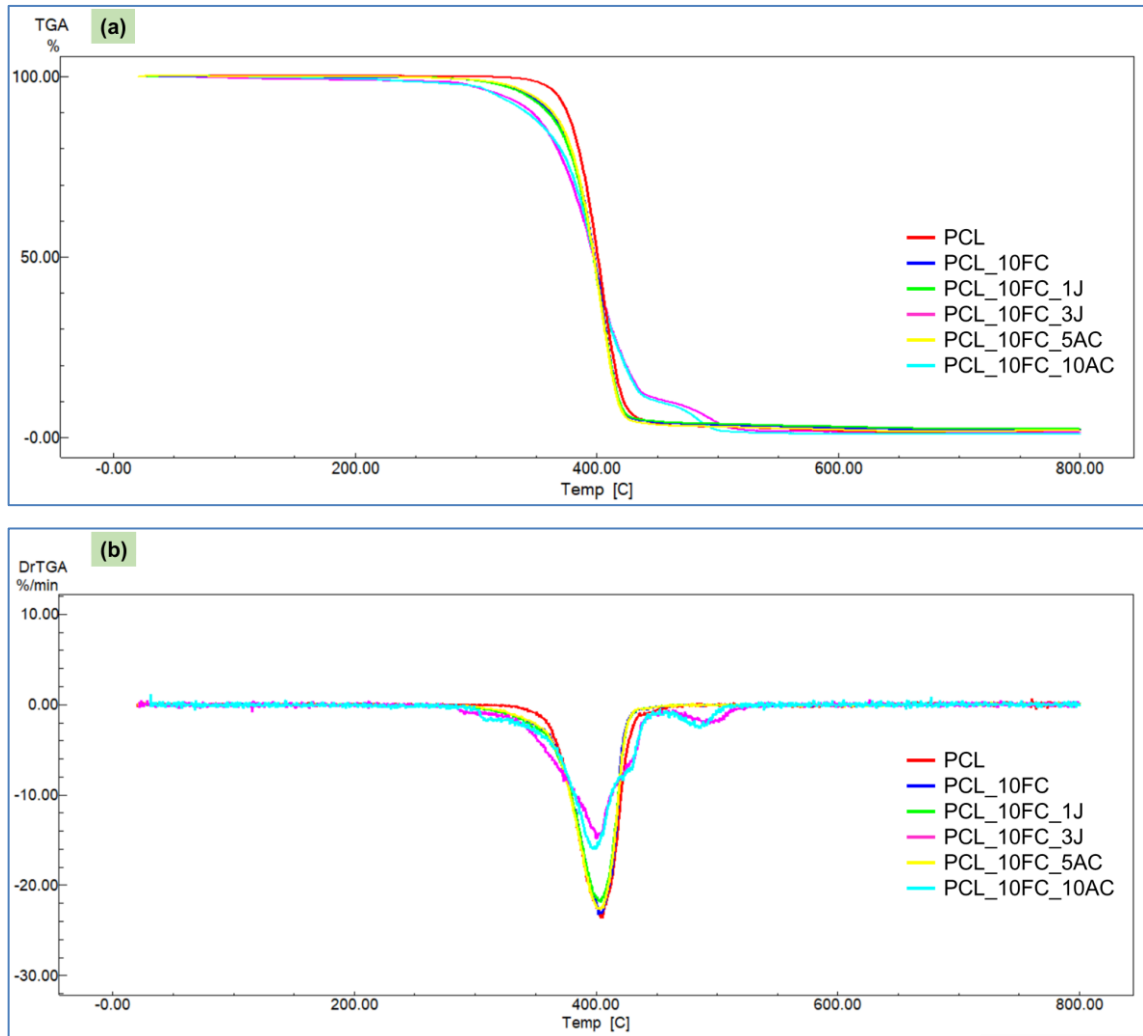


Figura 37 – Curvas de (a) TG e (b) DTG das amostras de PCL pura, PCL_10FC e com os compatibilizantes estudados.

Tabela 14 – Resultados obtidos através das curvas de DSC das formulações analisadas

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)
PCL	25 a 310	0,22
	310 a 460	96,48
	460 a 800	1,41
PCL_10FC	25 a 280	0,62
	280 a 440	94,85
	440 a 800	2,30
PCL_10FC_1J	29 a 280	0,63
	280 a 450	95,00
	450 a 800	1,96
PCL_10FC_3J	25 a 280	1,67
	280 a 440	86,43
	440 a 520	9,77
	520 a 800	0,62
PCL_10FC_5AC	25 a 280	0,72
	280 a 450	95,87
	450 a 800	1,44
PCL_10FC_10AC	25 a 280	2,13
	280 a 440	86,64
	440 a 520	9,86
	520 a 800	0,34

Observa-se nas Figura 37 e Tabela 14 que as amostras apresentam perda de massa inicial de até 2%. A incorporação dos compatibilizantes no compósito com 10% de fibras de celulose não influenciou a temperatura inicial de decomposição, mantendo-se em 280 °C.

As amostras com maiores teores de compatibilizantes, ou seja, amostra PCL_10FC_3J e PCL_10FC_10AC apresentaram um pico adicional de decomposição na faixa de temperatura de 440 °C e 520 °C, em torno de 10% de massa.

5.2.3. Análises Mecânicas

A Figura 38 apresenta as curvas tensão versus deformação para os biocompósitos estudados com e sem compatibilizantes.

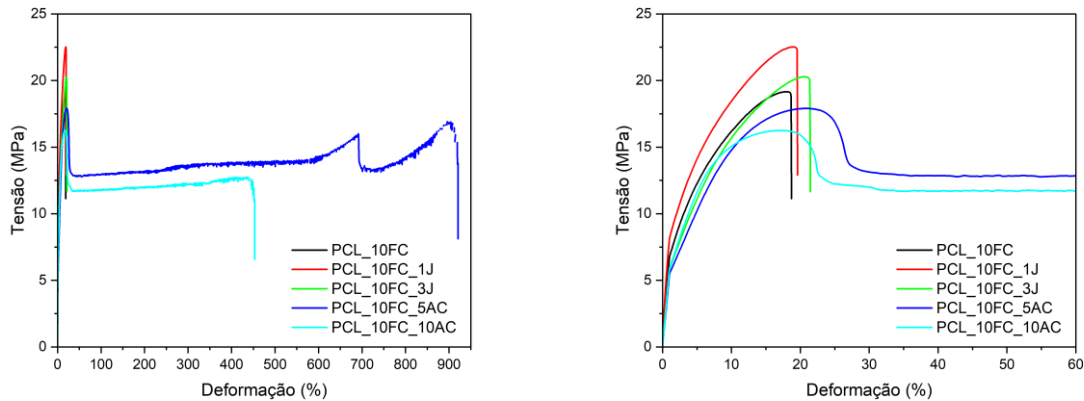


Figura 38 – Curvas de tensão *versus* deformação das amostras analisadas – (a) curvas completas e (b) ampliação até 60% de deformação para melhor visualização do comportamento dos biocompósitos.

Nas Tabela 15 e Figura 39 estão apresentados os valores de módulo de elasticidade, limite de resistência à tração e deformação máxima das amostras de PCL_10FC e com compatibilizantes.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas em tração das amostras de PCL_10FC e com compatibilizantes estudadas

Amostra	Módulo de Elasticidade (0,05% - 0,25%) (GPa)	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Deformação Máxima em Tração (%)
PCL_10FC	0,82 ± 0,03	19,49 ± 0,76	18,81 ± 0,23
PCL_10FC_1J	0,89 ± 0,12	22,28 ± 0,32	19,70 ± 0,60
PCL_10FC_3J	0,65 ± 0,06	20,25 ± 0,39	20,48 ± 0,1,09
PCL_10FC_5AC	0,63 ± 0,20	17,00 ± 2,93	889,00 ± 92,75*
PCL_10FC_10AC	0,63 ± 0,05	12,37 ± 0,47	451,83 ± 150,09

* Os corpos de prova atingiram o limite de deformação do equipamento

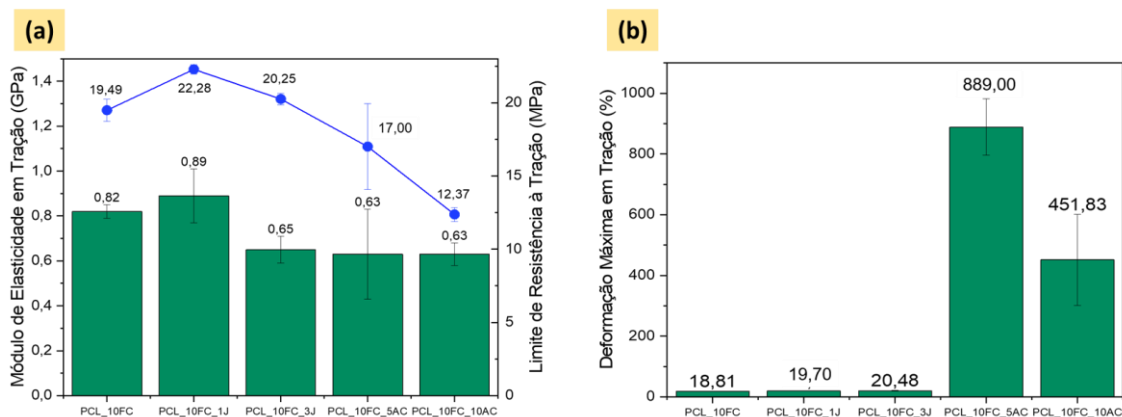


Figura 39 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de (a) módulo de elasticidade em tração (verde) e limite de resistência à tração (—) e (b) deformação máxima em tração das amostras de PCL_10FC e de compatibilizantes.

A partir dos dados obtidos (Tabela 15 e Figuras 38 e 39), é possível afirmar que o EC não alterou significativamente as propriedades de tração dos biocompósitos com 10% de fibras de celulose na composição. Isso pode ser explicado pela baixa reatividade entre os grupos epóxi do EC e os grupos hidroxila da celulose e a baixa temperatura de processamento utilizada, que não foi suficiente para promover maior interação entre os componentes.

Já o compatibilizante AC pode-se observar um decréscimo do limite de resistência à tração e um aumento considerável na deformação do material, sendo que a amostra de PCL_10FC_5AC atingiu valor de deformação similar ao valor encontrado para a PCL pura (720%). Esse fato precisa ser melhor investigado, pois o AC pode ter atuado como um plastificante, já que plastificantes têm por finalidade diminuir o módulo de elasticidade e aumentar a deformação dos materiais. Porém, era esperado que nesse caso, a Tg da PCL diminuísse para essa amostra, o que não foi observado pela análise de DSC. Na Figura 40 é possível observar o comportamento dos corpos de prova pós ensaio de tração das formulações com AC. Esse comportamento é muito diferente do comportamento apresentado pelos biocompósitos e biocompósitos com uso do EC, os quais apresentaram fratura frágil sem empescoçamento.



Figura 40 – Imagens de corpos de prova das amostras de biocompósitos com ácido cítrico, pós ensaio de tração.

A Figura 41 apresenta as curvas tensão versus deformação para os biocompósitos estudados com e sem compatibilizantes pelo ensaio de flexão.

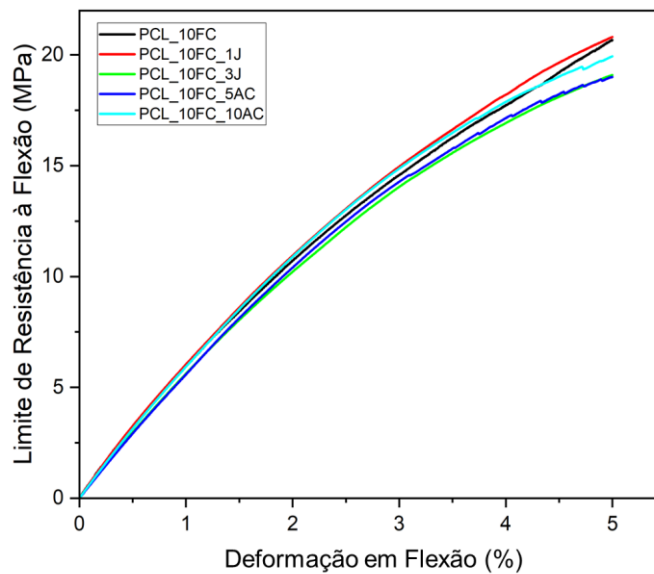


Figura 41 – Curvas de limite de resistência à flexão x deformação das amostras analisadas referente aos compatibilizantes.

Nas Tabela 16 e Figura 42 estão apresentados os valores de módulo de elasticidade e limite de resistência à flexão das amostras de PCL_10FC e com compatibilizantes.

Tabela 16 – Propriedades mecânicas em flexão das amostras de PCL_10FC e com compatibilizantes estudadas

Amostra	Módulo de Elasticidade em flexão (GPa)	Limite de Resistência à Flexão (MPa)
PCL_10FC	0,66 ± 0,02	21,06 ± 0,82
PCL_10FC_1J	0,69 ± 0,03	21,40 ± 1,15
PCL_10FC_3J	0,60 ± 0,04	19,04 ± 0,04
PCL_10FC_5AC	0,58 ± 0,02	18,97 ± 0,56
PCL_10FC_10AC	0,61 ± 0,02	19,81 ± 0,04

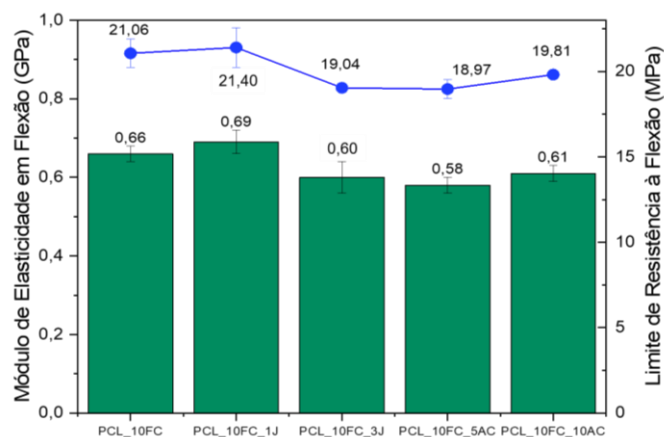


Figura 42 – Gráficos representativos dos resultados obtidos de (a) módulo de elasticidade em flexão (verde) e limite de resistência à tração (—) das amostras de PCL_10FC e com os compatibilizantes.

Analisando as propriedades mecânicas em flexão dos biocompósitos estudados pode-se afirmar que a adição do EC e do AC não alteraram significativamente os resultados obtidos.

Diante dos resultados obtidos nas análises de tração e flexão, é possível inferir que os compatibilizantes não foram efetivos para a melhoria da propriedade mecânica dos compostos estudados, corroborando com os resultados já evidenciados nas seções anteriores.

6. CONCLUSÕES

A preparação dos biocompósitos de PCL reforçados com até 30% de fibras de celulose se mostrou viável durante o processamento via extrusora dupla rosca e moldagem por injeção, a partir do uso do concentrado de fibras de celulose enviado pela Suzano.

Pelas micrografias obtidas por MEV, foi possível observar que os biocompósitos com 10, 20 e 30% em massa de fibras de celulose exibiram, de um modo geral, boa dispersão e homogeneidade das fibras na matriz polimérica, apesar de não terem apresentado boa adesão interfacial nem com o uso dos compatibilizantes escolhidos, já que foi possível observar regiões onde as fibras estavam soltas na matriz de PCL e o fenômeno de arrancamento (*"pull-out"*) foi observado em todos os biocompósitos estudados. Esse comportamento era esperado para os biocompósitos sem adição de agentes compatibilizantes, devido às polaridades distintas das duas fases, sendo as fibras polares e a matriz de PCL apolar, a hidrofiliabilidade das fibras e hidrofobicidade da matriz, resultando em baixa compatibilidade desses materiais entre si.

Apesar da adesão interfacial ser considerada baixa, os biocompósitos com 10, 20 e 30% em massa de fibras de celulose apresentaram melhoria nas propriedades de módulo em tração e flexão e limite de resistência à tração e à flexão, evidenciando um material resultante mais rígido. Por outro lado, notou-se uma queda na resistência ao impacto, comportamento esperado para compósitos reforçados com fibras em matrizes dúcteis. Como era esperado, observou-se diminuição da deformação de ruptura nos biocompósitos, devido à maior rigidez do sistema. Comparando os resultados mecânicos, o compósito com 30% em massa de fibra de celulose apresentou os maiores ganhos de propriedade, sendo 390% e 270% para os módulos de elasticidade em tração e em flexão, respectivamente, e 73% e 120% para os limites de resistência à tração e à flexão, respectivamente, quando comparado ao polímero puro.

Os resultados de DSC e DMA evidenciaram que as amostras mantiveram as temperaturas típicas de transição térmica quando comparadas com aquelas presentes no polímero puro. Pelas análises de TG, foi possível observar que a incorporação das fibras de celulose diminuiu a resistência térmica dos biocompósitos em até 60 °C, já que o polímero puro inicia sua degradação térmica em torno de 310

°C e os biocompósitos iniciam em 280 °C, 260 °C e 250 °C com 10, 20 e 30% em massa de fibras de celulose na composição, respectivamente.

Já as formulações contendo EC e AC, não foram satisfatórias, pois apesar das micrografias obtidas por MEV apresentarem uma mudança significativa na superfície de fratura das amostras, evidenciando maior adesão interfacial e molhabilidade das fibras, ainda assim não foram suficientes para resultar em melhores propriedades. Isso pode ser explicado pelo fato de ter sido usada baixa temperatura de processamento, tanto na extrusora dupla rosca quanto na moldagem por injeção. No intervalo de temperatura utilizado (60 a 90 °C), a reatividade do grupo epóxi do EC com os grupos hidroxilas e ácidos carboxílicos do polímero e grupos hidroxilas das fibras de celulose era baixa, uma vez que a temperatura de trabalho desse aditivo é de 170°C a 330°C e no caso do ácido cítrico a capacidade de reticulação via reação de seus grupos carboxilas, que podem reagir com os grupos hidroxila das moléculas de polímeros, resultando na formação de ésteres ocorre de 160°C a 175°C, não sendo suficiente para promover as interações necessárias tanto no uso do AC quanto no uso do extensor de cadeia Joncryl®.

Não foram observadas alterações significativas nos ensaios de tração, flexão e impacto, sendo as propriedades semelhantes aos resultados do biocompósito com o mesmo teor de fibras de celulose e sem o extensor de cadeia, corroborando com o fato da baixa reatividade devido à baixa temperatura de processamento. Porém, o biocompósito com adição de AC apresentou aumento significativo de deformação em tração, podendo ter atuado como um plastificante, apesar de não ter sido evidenciada alterações na Tg do polímero via análise térmica.

O mesmo comportamento também foi observado para as análises térmicas de DSC e TG, que não evidenciaram alterações significativas com a presença dos compatibilizantes.

Esses resultados corroboram com a análise de extração por Soxhlet seguida de FTIR das amostras de PCL pura, PCL_10FC, PCL_10FC_1J e PCL_10FC_5AC, que não evidenciaram ligações químicas entre as fibras de celulose e os compatibilizantes utilizados, e, portanto, pode-se inferir que não foram efetivos para essas composições e processamentos utilizados, principalmente relacionada à baixa temperatura de processo utilizada para essas amostras.

7. SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

A realização deste trabalho foi de grande valia para o grupo de pesquisa e gerou novos conhecimentos a respeito de biocompósitos de PCL com fibras de celulose e uso de compatibilizantes.

Diante dos resultados obtidos, pode-se ampliar os conhecimentos a partir desse trabalho através de estudos complementares com o intuito de aprofundar o entendimento.

Como sugestão de trabalhos futuros, os seguintes temas podem ser interessantes:

- a. estudos do efeito de maiores teores dos compatibilizantes estudados Joncryn® e ácido cítrico, para avaliar se em maiores concentrações há melhor adesão interfacial entre a fibra e a matriz, já que as micrografias de MEV evidenciaram uma mudança na superfície de fratura – mas ainda insuficiente para ganhos de performance;
- b. investigar a influência do perfil de temperatura utilizado na preparação dos biocompósitos na reatividade dos compatibilizantes;
- c. Estudos com outros tipos de agentes compatibilizantes;
- d. Realizar modificações químicas na superfície das fibras de celulose para investigar a adesão interfacial entre a fibra e a matriz;
- e. Estudar a influência do tamanho das fibras de celulose sobre as propriedades mecânicas, já que as fibras de celulose advindas do eucalipto são consideradas fibras curtas;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al-Itry, Racha, Khalid Lamnawar, e Abderrahim Maazouz. 2012. "Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy". *Polymer degradation and stability* 97 (10): 1898–1914.

AL-Oqla, Faris M., e S. M. Sapuan. 2014. "Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry". *Journal of cleaner production* 66 (março): 347–54.

AMOR, I.B.; AROUS, M.; KALLEL, A. Effect of maleic anhydride on dielectric properties of natural composite. *Journal of Electrostatics*, v.72, p.156-160, 2014.

Araújo, J. R., W. R. Waldman, e M. A. De Paoli. 2008. "Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect". *Polymer degradation and stability* 93 (10): 1770–75.

Arbelaiz, A., B. Fernández, G. Cantero, R. Llano-Ponte, A. Valea, e I. Mondragon. 2005. "Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization". *Composites. Part A, Applied science and manufacturing* 36 (12): 1637–44.

Arbelaiz, A., B. Fernández, A. Valea, e I. Mondragon. 2006. "Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(ϵ -caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content". *Carbohydrate polymers* 64 (2): 224–32.

Arikan, Ezgi Bezirhan, e Havva Duygu Ozsoy. 2015. "A Review: Investigation of Bioplastics". *Journal of civil engineering and architecture* 9 (2). <https://doi.org/10.17265/1934-7359/2015.02.007>.

Avella, M., G. La Rota, E. Martuscelli, M. Raimo, P. Sadocco, G. Elegir, e R. Riva. 2000. "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour". *Journal of Materials Science* 35 (4): 829–36.

Azizi Samir, My Ahmed Said, Fannie Alloin, e Alain Dufresne. 2005. "Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field". *Biomacromolecules* 6 (2): 612–26.

Baker, A., and P. K. Mallick. "Composites engineering handbook." Joining and repair of aircraft composite structures. New York: Marcel Dekker (1997).

Bateman, Stuart A., e Dong Yang Wu. 2001. "Composite Materials Prepared

from Waste Textile Fiber”. *Journal of Applied Polymer Science* 81 (13): 3178–85.

Ben Amor, I., M. Arous, e A. Kallel. 2014. “Effect of maleic anhydride on dielectric properties of natural fiber composite”. *Journal of electrostatics* 72 (2): 156–60.

Callister, William D., Jr. 2008. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos.

Campbell, M. D., e R. S. P. Coutts. 1980. “Wood Fibre-Reinforced Cement Composites”. *Journal of Materials Science* 15 (8): 1962–70.

Canevarolo, Sebastião V., Jr. 2002. “Polymer Science”. *Artliber, Sao Paulo, Brazil*.

https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781569907269_A38993838/preview-9781569907269_A38993838.pdf.

Chung D. D. 2005. “Dispersion of Short Fibers in Cement”. *Journal of Materials in Civil Engineering* 17 (4): 379–83.

Corre, Yves-Marie, Jannick Duchet, Joël Reignier, e Abderrahim Maazouz. 2011. “Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains”. *Rheologica Acta* 50 (7): 613–29.

Coutts, R. S. P., e P. G. Warden. 1992. “Sisal pulp reinforced cement mortar”. *Cement and Concrete Composites* 14 (1): 17–21.

DUFRESNE, A. (editor). A special issue devoted to cellulose-based composites. *Composite Interfaces*, v. 12, 1-22. 2005.

El-Sabbagh, A. 2014. “Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour”. *Composites Part B Engineering* 57 (fevereiro): 126–35.

FAEZ, M. S.; BASSA, A. Eucalyptus fibre for fibre-cement composites. In: INTERNATIONAL INORGANIC BONDED FIBER COMPOSITES CONFERENCE 10, São Paulo, 2006.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 367–392, dez. 2016.

Falcão, Gabriella Amorim Muniz. 2022. “Efeito de diferentes tipos de cargas nas propriedades de filmes compósitos de policaprolactona”. Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/48736>.

Fiore, V., G. Di Bella, e A. Valenza. 2015. "The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites". *Composites Part B Engineering* 68 (janeiro): 14–21.

Freitas Junior, N. F. Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

Fowler, P.A., Hughes, J.M. and Elias, R.M. (2006) Review Biocomposites: Technology, Environmental Credentials and Market Forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1781-1789. <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2558>

Franchetti, Sandra Mara Martins, e José Carlos Marconato. 2006. "Biodegradable Polymers - a Partial Way for Decreasing the Amount of Plastic Waste". *Química Nova* 29 (4): 811–16.

Gil Giraldo, Gina Alejandra, Janaina Mantovan, Beatriz M. Marim, João Otávio F. Kishima, e Suzana Mali. 2021. "Surface Modification of Cellulose from Oat Hull with Citric Acid Using Ultrasonication and Reactive Extrusion Assisted Processes". *Polysaccharides* 2 (2): 218–33.

GOKALP, Nurefsan; ULKER, Cansu; GUVENILIR, Yuksel Avcibasi. Synthesis of polycaprolactone via ring opening polymerization catalyzed by *Candida antarctica* lipase B immobilized onto an amorphous silica support. *J Polym Mater*, v. 33, p. 87-100, 2016.

Hassan, M. M., N. Tucker, e M. J. Le Guen. 2020. "Thermal, Mechanical and Viscoelastic Properties of Citric Acid-Crosslinked Starch/cellulose Composite Foams". *Carbohydrate Polymers* 230 (fevereiro): 115675.

Ibrahim, N. A., B. W. Chieng, e W. M. Z. Wan Yunus. 2010. "Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/Clay Nanocomposites". *Polymer-plastics technology and engineering* 49 (15): 1571–80.

Ilyas, R. A., M. Y. M. Zuhri, H. A. Aisyah, M. R. M. Asyraf, S. A. Hassan, E. S. Zainudin, S. M. Sapuan, et al. 2022. "Natural Fiber-Reinforced Polylactic Acid, Polylactic Acid Blends and Their Composites for Advanced Applications". *Polymers* 14 (1). <https://doi.org/10.3390/polym14010202>.

ILSCHNER, B., LEES, J.K., ET AL. Composite Materials. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012, p. 657–699.

Iwata, Tadahisa. 2015. "Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics". *Angewandte Chemie* 54 (11): 3210–15.

Japon, S., L. Boogh, Y. Leterrier, e J-A E. Månson. 2000. "Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives". *Polymer* 41 (15): 5809–18.

Jiang, Long, Michael P. Wolcott, e Jinwen Zhang. 2006. "Study of Biodegradable Polylactide/poly(butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends". *Biomacromolecules* 7 (1): 199–207.

Ju, Dandan, Lijing Han, Fan Li, Shan Chen, e Lisong Dong. 2014. "Poly(ϵ -Caprolactone) Composites Reinforced by Biodegradable poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Fiber". *International Journal of Biological Macromolecules* 67 (junho): 343–50.

Kai, Weihua, Yuuki Hirota, Lei Hua, e Yoshio Inoue. 2008. "Thermal and Mechanical Properties of a Poly(ϵ -Caprolactone)/graphite Oxide Composite". *Journal of Applied Polymer Science* 107 (3): 1395–1400.

Kalia, Susheel, Kamini Thakur, Annamaria Celli, Marjorie A. Kiechel, e Caroline L. Schauer. 2013. "Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (3): 97–112.

Kelly, A., e A. Mortensen. 2001. "Composite Materials: Overview". Em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1361–71.

Klemm, Dieter, Emily D. Cranston, Dagmar Fischer, Miguel Gama, Stephanie A. Kedzior, Dana Kralisch, Friederike Kramer, et al. 2018. "Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state". *Materials Today* 21 (7): 720–48.

Klemm, Dieter, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, e Andreas Bohn. 2005. "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material". *Angewandte Chemie* 44 (22): 3358–93.

Kuzmanović, Maja, Laurens Delva, Dashan Mi, Carla Isabel Martins, Ludwig Cardon, e Kim Ragaert. 2018. "Development of Crystalline Morphology and Its Relationship with Mechanical Properties of PP/PET Microfibrillar Composites Containing POE and POE-G-MA". *Polymers* 10 (3). <https://doi.org/10.3390/polym10030291>.

Leluk, K., e M. Kozlowski. 2014. "Thermal and mechanical properties of flax-reinforced polycaprolactone composites". *Fibers and Polymers* 15 (1): 108–16.

Leonard, James A., Alberto Esquenazi, Steven V. Fisher, Jeanne E. Hicks, Robert H. Meier, e Virginia S. Nelson. 1989. "General concepts". *Archives of physical medicine and rehabilitation* 70 (5, Supplement): S195–201.

Leong, Y. W., M. B. Abu Bakar, Z. A. Mohd Ishak, e A. Ariffin. 2004. "Characterization of Talc/calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites Weathered in a Natural Environment". *Polymer Degradation and Stability* 3 (83): 411–22.

Li, Jiawei, Hongyao Wang, Hongfu Zhou, Jing Jiang, Xiaofeng Wang, e Qian Li. 2021. "Fabrication of Highly Interconnected Poly(ϵ -Caprolactone)/cellulose Nanofiber Composite Foams by Microcellular Foaming and Leaching Processes". *ACS Omega* 6 (35): 22672–80.

Lima, Juliana Cisneiros. 2017. "Estudo da cristalização não-isotérmica de Biocompósitos de poli(caprolactona)/fibra de coco". Dissertação de Mestrado, Engenharia Química. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/24269>.

Majeed, K., M. Jawaid, A. Hassan, A. Abu Bakar, H. P. S. Abdul Khalil, A. A. Salema, e I. Inuwa. 2013. "Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites". *Materials & design* 46 (abril): 391–410.

Mallick, P. K. 1997. *Composites Engineering Handbook*. CRC Press.

Marrakchi, Z., H. Oueslati, M. N. Belgacem, F. Mhenni, e E. Mauret. 2012. "Biocomposites based on polycaprolactone reinforced with alfa fibre mats". *Composites. Part A, Applied science and manufacturing* 43 (4): 742–47.

Megiatto, Jackson D., Cristina G. Silva, Derval S. Rosa, e Elisabete Frollini. 2008. "Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties". *Polymer degradation and stability* 93 (6): 1109–21.

Mei, Lúcia Helena, e Natália Oliveira. 2017. "Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli (ϵ -caprolactona) e borra de café". *Polímeros* 27 (spe): 99–109.

Messersmith, Phillip B., e Emmanuel P. Giannelis. 1995. "Synthesis and Barrier Properties of Poly(ϵ -Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites". *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry* 33 (7): 1047–57.

Mohanty, A. K., M. Misra, e G. Hinrichsen. 2000. "Biofibres, biodegradable

polymers and biocomposites: An overview". *Macromolecular materials and engineering* 276-277 (1): 1–24.

Nam, Joo Young, Masami Okamoto, Hirotaka Okamoto, Mitsuru Nakano, Arimitsu Usuki, e Masatoshi Matsuda. 2006. "Morphology and Crystallization Kinetics in a Mixture of Low-Molecular Weight Aliphatic Amide and Polylactide". *Polymer* 47 (4): 1340–47.

Neto, Flaminio Levy, e Luiz Claudio Pardini. 2016. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. Editora Blucher.

Ojeda, Telmo Francisco Manfron. 2008. "Biodegradabilidade de materiais poliméricos". Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/17265>.

Ortega-Toro, Rodrigo, Sofía Collazo-Bigliardi, Pau Talens, e Amparo Chiralt. 2016. "Influence of Citric Acid on the Properties and Stability of Starch-Polycaprolactone Based Films". *Journal of Applied Polymer Science* 133 (2). <https://doi.org/10.1002/app.42220>.

Patrício, Tatiana, e Paulo Bártolo. 2013. "Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process". *Procedia Engineering* 59 (janeiro): 292–97.

Peijs, T., e C. Baillie. 2003. "Eco-Composites (A special issue of 14 publications devoted to cellulose-based composite materials)". *Composites science and technology* 63 (9).

Prasad, Arya, e Balasubramanian Kandasubramanian. 2019. "Fused deposition processing polycaprolactone of composites for biomedical applications". *Polymer-Plastics Technology and Materials* 58 (13): 1365–98.

Al-Itry, Racha, Khalid Lamnawar, and Abderrahim Maazouz. "Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy." *Polymer Degradation and Stability* 97.10 (2012): 1898-1914.

Rosseto, Marieli, Cesar V.T. Riguetto, Daniela D.C. Krein, Naiana P. Balbé, Lillian A. Massuda, e Aline Dettmer. 2020. "Biodegradable polymers: Opportunities and challenges". Em *Organic Polymers*, editado por Arpit Sand e Elsayed Zaki. London, England: IntechOpen.

Ronqui, C. L., Jesus, R. C., Mei, L. H. I. Estudo para estabelecimento das melhores condições de processamento do PHB e de suas blendas com fibras naturais

à base de sisal. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica; 2005; Campinas: COBEQ-IC; 2005.

Sabu, T., e L. Pothan. 2008. *Cellulose fibre reinforced polymer composites*. Philadelphia: Old City Publishing.

Sarasini, Fabrizio, Jacopo Tirillò, Debora Puglia, José M. Kenny, Franco Dominici, Carlo Santulli, Marco Tofani, e Rita De Santis. 2015. "Effect of Different Lignocellulosic Fibres on Poly(ϵ -Caprolactone)-Based Composites for Potential Applications in Orthotics". *RSC Advances* 5 (30): 23798–809.

Savastano Júnior, Holmer, e P. G. Warden. 2005. "Natural fibre reinforced cement composites". *Cement & Concrete Composites* 27 (5): 517.

Shah, Aamer Ali, Fariha Hasan, Abdul Hameed, e Safia Ahmed. 2008. "Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review". *Biotechnology Advances* 26 (3): 246–65.

Sinha, V. R., K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, e A. Trehan. 2004. "Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview". *International journal of pharmaceutics* 278 (1): 1–23.

Siqueira, Gilberto, Julien Bras, e Alain Dufresne. 2010. "Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications". *Polymers* 2 (4): 728–65.

Tserki, V., P. Matzinos, e C. Panayiotou. 2003. "Effect of Compatibilization on the Performance of Biodegradable Composites Using Cotton Fiber Waste as Filler". *Journal of Applied Polymer Science* 88 (7): 1825–35.

Tserki, V., P. Matzinos, N. E. Zafeiropoulos, e C. Panayiotou. 2006. "Development of Biodegradable Composites with Treated and Compatibilized Lignocellulosic Fibers". *Journal of Applied Polymer Science* 100 (6): 4703–10.

Villalobos, M., A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, e G. Deeter. 2006. "Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics". *Energy* 31 (15): 3227–34.

Wietlisbach, Christine M. 2019. *Cooper's Fundamentals of Hand Therapy: Clinical Reasoning and Treatment Guidelines for Common Diagnoses of the Upper Extremity*. Elsevier.

Wood, Benjamin M., Stuart R. Coles, Steven Maggs, James Meredith, e Kerry Kirwan. 2011. "Use of lignin as a compatibiliser in hemp/epoxy composites". *Composites science and technology* 71 (16): 1804–10.

Wu, Chin-San. 2010. "Preparation and Characterizations of Polycaprolactone/green Coconut Fiber Composites". *Journal of Applied Polymer Science* 115 (2): 948–56.