

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FLÁVIO RENATO LABANCA CASTELLÕES

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE UM BIOCOMPÓSITO DE MATRIZ DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) COM REFORÇO DE CELULOSE BRANQUEADA

BELO HORIZONTE

2016

FLÁVIO RENATO LABANCA CASTELLÕES

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE UM BIOCOMPÓSITO DE MATRIZ DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) COM REFORÇO DE CELULOSE BRANQUEADA

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Dra. Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2016

FLÁVIO RENATO LABANCA CASTELLÕES

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA PARA A PRODUÇÃO DE UM BIOCOMPÓSITO DE MATRIZ DE POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) COM REFORÇO DE CELULOSE BRANQUEADA

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Aprovado em 04/06/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Aline Bruna da Silva

Prof. Roberta Viana

Prof. Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor incondicional e por me possibilitarem chegar até aqui.

Ao meu irmão pelo apoio e pela amizade.

À minha avó, que sempre foi muito carinhosa e estará sempre presente em minha vida.

À professora Aline Bruna da Silva, por todo o suporte e conhecimento transmitido para realização deste trabalho.

Ao Daniel, que forneceu a extrusora para os testes do PBS.

Aos meus amigos e colegas que participaram do meu dia-a-dia.

À todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que proporcionaram um ambiente propício para o meu desenvolvimento intelectual e pessoal durante o curso.

RESUMO

Nesse trabalho foi realizado um estudo das condições de prensagem e extrusão do poli(succinato de butileno) (PBS) avaliando a influência da presença de umidade nas suas propriedades térmicas e mecânicas. Foram estudadas as temperaturas de prensagem de 150, 170 e 190°C, antes e após a secagem em estufa do material, esses resultados foram comparados aos obtidos para o PBS submetido ao processo de extrusão, também avaliando as propriedades do material com e sem secagem prévia. Os materiais obtidos foram caracterizados pelos ensaios de calorimetria diferencial por varredura (DSC) e termogravimetria (TGA) para avaliação das propriedades térmicas e pelo ensaio de tração, para avaliação das propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que a presença de umidade afeta a cristalinidade do PBS, indicando a ocorrência de degradação por hidrólise do material. A extrusão, por envolver a temperatura e ainda ter a presença de cisalhamento, levou a uma redução mais acentuada da resistência à tração do PBS, sendo ainda maior quando o processamento foi feito sem secagem prévia. Nesse trabalho realizou-se também a caracterização da celulose branqueada, fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, com o objetivo de avaliar a viabilidade da sua incorporação em matriz de PBS para a produção de biocompósitos de PBS/fibras de celulose. Para tanto avaliou-se o comportamento térmico das fibras de celulose, por TGA e a sua morfologia, por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que para tal incorporação a celulose deve ser passar por um processo de secagem.

Palavras-chave: Poli(succinato de butileno); Celulose branqueada; Polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

In this paper we present a study of the pressing and extrusion conditions of poly(butylene succinate) (PBS) evaluating the influence of the presence of water in their thermal and mechanical properties. For pressing temperatures, 150, 170 and 190 ° C were studied before and after drying the material. These results were compared to those obtained with PBS subjected to the extrusion process also evaluating the properties of the material with and without prior drying. The materials were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA) to evaluate thermal properties and the tensile test to evaluate mechanical properties. The results showed that the presence of moisture affects the PBS crystallinity when pressed at higher than 150 ° C temperatures, indicating the occurrence of degradation by hydrolysis of the material. Extrusion, by involving temperature and also have the presence of shear, led to a greater reduction of the tensile strength of PBS, being even higher when the processing was done without drying. In this work also was carried out to characterize the bleached pulp, provided by Suzano Papel e Celulose, with the aim of assessing the feasibility of their incorporation in PBS matrix for biocomposites production of PBS / cellulose fibers. Therefore the thermal behavior of cellulose fibers and its morphology were evaluated by TGA and scanning electron microscopy (SEM) respectively. It was observed that a drying processing in cellulose is essential for this incorporation.

Keywords: Poly(butylene succinate); Bleached pulp, Biodegradable polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química dos principais polímeros biodegradáveis sintéticos.	14
Figura 2 - Estrutura química do Poli (succinato de butileno).....	15
Figura 3 - Estrutura molecular típica da celulose.....	21
Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) referente a uma fibra de eucalipto.	23
Figura 5 - Celulose fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose.....	28
Figura 6 - Extrusora PolyLab OC System da marca HAAKE.	29
Figura 7 - Extrusora utilizada, construída por alunos da FIEMG.	30
Figura 8 - Prensa hidráulica com aquecimento SL 11.....	31
Figura 9 - Gráfico de fluxo de energia por temperatura para o resfriamento da amostra 0 de PBS.....	33
Figura 10 - Equipamento de ensaio de tração.	34
Figura 11 - Corpos de prova da amostra 0.	34
Figura 12 - Equipamento utilizado para ensaio de microscopia eletrônica de varredura.	36
Figura 13 - Corpos de prova da amostra 0.	37
Figura 14 - Corpos de prova da amostra 1.	38
Figura 15 - Amostra 3 após prensagem.....	38
Figura 16- Curva de DSC do primeiro aquecimento das amostras com diferentes temperaturas de prensagem.	40
Figura 17- Curvas de DSC para o resfriamento das amostras com diferentes condições de prensagem.	42
Figura 18 - Curvas obtidas por DSC do segundo aquecimento das amostras com diferentes temperaturas de prensagem.	43
Figura 19 - Curvas obtidas por DSC no primeiro aquecimento da amostra controle e das amostras que passaram por extrusão.	44
Figura 20- Curvas obtidas por DSC do resfriamento da amostra controle e das amostras extrudadas.	45
Figura 21 - Curvas de DSC do segundo aquecimento da amostra controle e das amostras extrudadas.	46
Figura 22 - Curvas de TGA para diferentes amostras.	47
Figura 23 - Gráficos tensão x deformação para todas as amostras.....	48
Figura 24 - Curva obtida no ensaio de termogravimetria para a celulose branqueada.....	51
Figura 25 - Imagens da celulose obtidas por microscopia eletrônica de varredura.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PBS comparadas com as de outras resinas de finalidades gerais.	15
Tabela 2 - Composição química parcial de alguns materiais polissacarídeos.	24
Tabela 3 - Propriedades do Poli(succinato de butileno) NaturePlast PBE 003 BB.	27
Tabela 4 - Condições de processamento das amostras.	31
Tabela 5 - Massas das amostras para o DSC.	32
Tabela 6 - Análise térmica para amostras com diferentes temperaturas de prensagem.	39
Tabela 7 - Análise da recristalização das amostras com diferentes temperaturas de prensagem durante o primeiro aquecimento.	40
Tabela 8 - Análise térmica das amostras extrudadas com e sem secagem prévia.	43
Tabela 9 - Propriedades mecânicas das amostras.	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL	12
2.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	13
3.1.1. POLI(SUCCINATO DE BUTILENO)(PBS)	14
3.1.1.1. PROCESSABILIDADE DO PBS	16
3.2. DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA	16
3.2.1. DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE	17
3.2.2. DEGRADAÇÃO DO PBS	17
3.3. BIOCMPÓSITOS.....	19
3.3.1. COMPÓSITOS COM MATRIZ DE PBS	20
3.4. CARGA: CELULOSE	21
3.4.1. POLPAÇÃO.....	24
3.4.2. BRANQUEAMENTO	25
3.5. BIOCMPÓSITOS DE MATRIZ DE PBS E CARGA DE CELULOSE.....	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. MATERIAIS	27
4.1.1. POLI (SUCCINATO DE BUTILENO)(PBS)	27
4.1.2. CELULOSE BRANQUEADA	28
4.2. MÉTODOS	28
4.2.1. EXTRUSÃO DO PBS.....	28
4.2.2. PRENSAGEM DO PBS.....	30
4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO PBS.....	32
4.2.3.1. ANÁLISE TÉRMICA.....	32

4.2.3.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	33
4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE	35
4.2.4.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	35
4.2.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PBS.....	37
5.1.1. ANÁLISE VISUAL DAS PLACAS PRENSADAS.....	37
5.1.2. ANÁLISE TÉRMICA.....	39
5.1.3 ENSAIO DE TRAÇÃO	47
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE	51
5.2.1. ANÁLISE TÉRMICA.....	51
5.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
6. CONCLUSÕES.....	55
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

A sociedade mundial tem um problema ambiental crescente de acúmulo de resíduos ao qual tem tentado encontrar maneiras de minimizar procurando alcançar uma forma mais sustentável de se viver. O maior volume de resíduos produzidos são embalagens de plástico, tais como recipientes alimentares e de remédios, sacos de lixo, filmes agrícolas, entre outros que não sofrem degradação natural. Polímeros biodegradáveis com propriedades químicas e físicas adequadas têm sido cada vez mais estudados como uma alternativa de substituição desses materiais (CAMPOS *et al.*, 2010).

Entre a classe dos polímeros biodegradáveis, o poli(succinato de butileno)(PBS) se destaca devido a sua boa processabilidade e às suas ótimas propriedades mecânicas, comparáveis ao polietileno e ao polipropileno, plásticos classificados como *commodities*, produzidos em elevada escala e de baixo custo, com aplicações nas mais diversas áreas. Além disso, o PBS é considerado um polímero de fácil processabilidade, podendo utilizar em sua conformação processos comuns dos termoplásticos, tais como moldagem por extrusão e injeção. Contudo, o PBS pode ser quimicamente degradado por hidrólise, assim vários cuidados devem ser tomados durante seu processamento (MIZUNO *et al.*, 2015).

Buscando aumentar o leque de aplicações dos polímeros biodegradáveis e ainda, mantendo a sua sustentabilidade, cada vez mais tem se procurado novos materiais compósitos incorporando aos mesmos fibras naturais. Dentre elas, as fibras lignocelulósicas vêm sendo muito estudadas, uma vez que são provenientes da biomassa e são muito abundantes no meio ambiente (SILVA *et al.*, 2009).

Nesse contexto o presente trabalho teve como objetivo o estudo da influência das condições de processamento e moldagem do PBS, avaliando principalmente a influência da presença de umidade com o objetivo de identificar as condições ótimas para incorporação de fibras de celulose na matriz de PBS.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a influência de condições de processamento, durante a extrusão e prensagem, nas propriedades térmicas e mecânica do poli(succinato de butileno) (PBS) e caracterizar a celulose branqueada.

2.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as condições ótimas de processamento para o PBS em uma extrusora monorosca;
- Determinar as condições ótimas de prensagem para o PBS antes e após a secagem do polímero;
- Avaliar a influência da secagem do PBS nas propriedades térmicas, pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA), e mecânicas, através de ensaios de tração;
- Caracterizar a celulose branqueada por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TGA).
- Avaliar a viabilidade da incorporação da celulose como carga em uma matriz de PBS, identificando os cuidados a serem observados durante o processamento da matéria-prima utilizada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Nos países em desenvolvimento, a poluição ambiental causada por polímeros sintéticos assumiu proporções perigosas. Plásticos derivados do petróleo não são prontamente biodegradáveis e se acumulam no ambiente devido à sua resistência à degradação microbiana (GHANBARZADEH *et al.*, 2013).

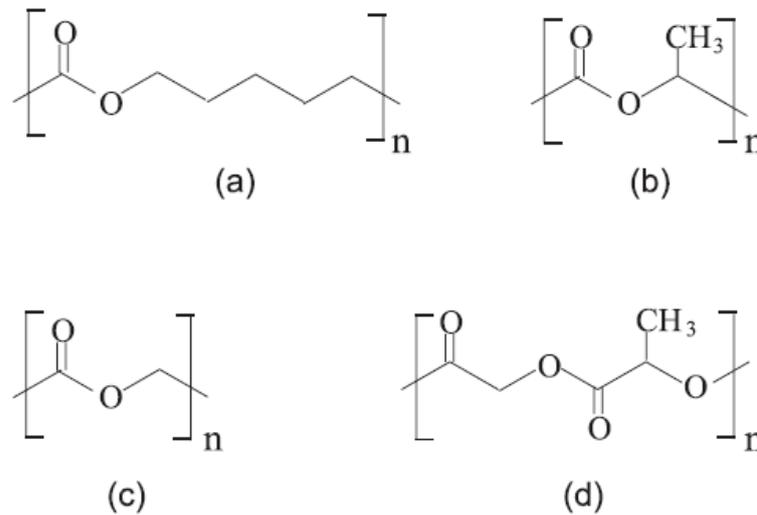
Existem muitas fontes de plásticos biodegradáveis que podem ser naturais, disponíveis em grandes quantidades a partir de fontes renováveis, ou sintéticas, produzidos a partir de recursos petrolíferos não renováveis. Os plásticos renováveis produzidos a partir de recursos renováveis têm atraído cada vez mais atenção devido, principalmente, às preocupações ambientais, e possibilidade de esgotamento dos recursos petrolíferos.

A biodegradação de materiais poliméricos envolve a clivagem de ligações hidroliticamente ou enzimaticamente sensíveis no polímero que levam à erosão do mesmo. Muitos polímeros biodegradáveis têm sido sintetizados e alguns microrganismos e algumas enzimas capazes de degradá-los (GHANBARZADEH *et al.*, 2013, CAMPOS, 2010).

Os polímeros biodegradáveis naturais são aqueles que se formam no interior de organismos vivos através de processos metabólicos complexos. Os principais polímeros naturais são os polissacarídeos, os ácidos algínicos, os polipeptídios naturais e os poliésteres bacterianos (poli(β -hidroxibutirato)(PHB), poli(β -hidroxivalerato)(PHV)). No mercado atual, eles podem ser encontrados como papéis, algodão, madeira, géis de liberação de drogas no organismo, hidrogéis e bioplásticos (poliésteres bacterianos).

Já os polímeros biodegradáveis sintéticos são utilizados em embalagens especiais, cápsulas liberadoras de drogas em organismos vivos e fixadores em cirurgias (exemplo: pinos para ossos). Dentre eles, os mais utilizados são os ésteres alifáticos: poli(ácido glicólico)(PGA), poli(ácido lático)(PLA), poli(ϵ -caprolactona)(PCL) e poli(ácido glicólico-ácido lático)(PGLA), aos quais as estruturas químicas podem ser observadas na figura 1. Devido à facilidade de degradação por hidrólise de cadeia simples de poliéster do PLA, do PGA e do PGLA, esses polímeros são muito utilizados como suturas absorvíveis, já que podem degradar sob a ação de fluidos corporais (FRANCHETTI *et al.*, 2006).

Figura 1 - Estrutura química dos principais polímeros biodegradáveis sintéticos.



a) poli(ε-caprolactona) (PCL); b) poli(ácido lático) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) e, d) poli(ácido glicólico-lático)(PGLA).

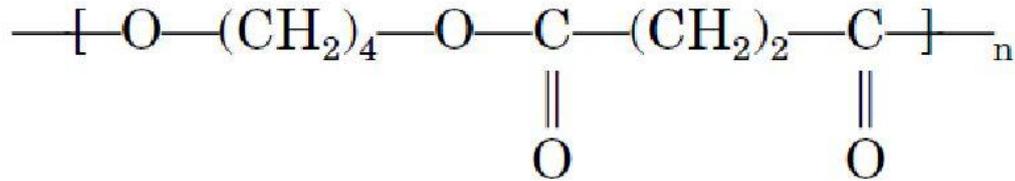
Fonte: FRANCHETTI *et al.*, 2006.

Os polímeros biodegradáveis podem apresentar regiões amorfas no estado vítreo e/ou alto grau de cristalinidade, podendo gerar polímeros muito frágeis para certas aplicações (PLA, PGA, PHB) ou polímeros com rigidez muito baixa para outras aplicações (poli (álcool vinílico)(PVOH), poli(butileno-adipato-tereftalato)(PBAT), poli(ε-prolactona)(PCL)). Dessa forma, os polímeros biodegradáveis têm sido muito utilizados em misturas para se obter materiais com as propriedades desejadas para certas aplicações (OJEDA, 2008).

3.1.1. POLI(SUCCINATO DE BUTILENO)(PBS)

Dentro do cenário mundial atual, com a crise dos recursos e as preocupações ambientais causadas pelo uso de plásticos a base de fósseis tradicionais (petróleo), o Poli(Succinato de Butileno)(PBS) é considerado um dos mais promissores poliésteres. O PBS é polímero sintético biodegradável produzido através da policondensação de dois biomônmeros: o ácido succínico(SA)que se origina do açúcar e apresenta grande potencial de mercado e o 1,4 butanodiol que é facilmente obtido da redução do SA. Ou seja, esse polímero tem origem renovável, proveniente da biomassa, o que o torna vantajoso sobre produtos similares obtidos a partir do petróleo. A estrutura química do PBS pode ser vista na figura 2 (FERREIRA *et al.*, 2014; JACQUEL *et al.*, 2011).

Figura 2 - Estrutura química do Poli (succinato de butileno).



Fonte: GHANBARZADEH *et al.*, 2013.

O PBS é um poliéster alifático, trata-se de um termoplástico semicristalino com aparência branca (opaco). A temperatura de transição vítrea desse polímero pode variar entre -45 e -10°C e a sua temperatura de fusão cristalina encontra-se na faixa de 90 a 120°C (FIGUEIREDO, 2015). Na tabela 1 é mostrado um comparativo entre as propriedades do PBS, do polipropileno (PP), o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de baixa densidade (PEBD).

Tabela 1 - Propriedades do PBS comparadas com as de outras resinas de finalidades gerais.

Propriedade	PBS	PP	PEAD	PEBD
Densidade(g/ml)	1,25	0,9	0,95	0,92
Fusão (°C)	115	170	135	110
Temperatura de transição vítrea (°C)	-30	15	-60	-60
Temperatura de amolecimento (°C)	96	110	85	83
Grau de cristalinidade (%)	35-40	55	75	50
Resistência à tração (MPa)	46	31	27	15
Alongamento (%)	430	500	650	800
Resistência à flexão (MPa)	37	-	-	16
Modulo de flexão (MPa)	530	1370	1070	600

Fonte: Tradução de ZHANG *et al.*, 2012.

O mercado de plásticos biodegradáveis tem crescido nos últimos anos e junto com ele, também cresce o mercado do PBS, já que as suas ótimas propriedades mecânicas e térmicas são comparadas as do polietileno e do propileno (tabela 1), polímeros tradicionalmente utilizados na indústria de plásticos. Além disso, tais propriedades facilitam a sua processabilidade, fazendo com que seja possível a utilização de métodos convencionais de

processamento, como extrusão e injeção. Assim, é possível obter filamentos, fibras têxteis e também produtos injetados em molde, tornando as frentes de aplicação do PBS cada vez mais amplas. Hoje já é possível encontrar esse poliéster em produtos espumados, materiais biomédicos, filmes agrícolas, embalagens e até em materiais para a indústria automobilística (FIGUEIREDO, 2015; ADAMOPOULOU, 2012).

3.1.1.1. PROCESSABILIDADE DO PBS

Como é comum aos polímeros, a processabilidade do Poli(Succinato de Butileno) depende da sua estabilidade térmica, que nesse caso é sensível à quantidade de água presente, a presença de ácidos carboxílicos residuais e à estrutura molecular das suas cadeias. Dessa forma, PBS com massa molar menor do que 100.000 g/mol podem ser usados em extrusão e em injeção, enquanto os de massa molar maior são mais processados mais adequadamente através de moldagem e extrusão a sopro, lembrando que ele sempre deve ser secado antes desses processos (ADAMOPOULOU, 2012).

Wang et. al, em 2013, promoveram um estudo sobre a influência da extrusão na morfologia microcristalina do PBS. Esses autores produziram filmes de PBS em diferentes temperaturas (155, 165 e 180°C) e diferentes velocidades de recolhimento de material ao final do processo de extrusão. O resultado final, verificado pelas técnicas de MEV e DSC, foi o aumento da orientação tanto dos cristais, quanto a nível lamelar, quando aumentou-se a velocidade de recolhimento e diminuiu-se a temperatura de extrusão.

Yoo e Im, em 1999, verificaram a ocorrência do fenômeno da fusão-recristalização no comportamento térmico do PBS. Esse fenômeno ocorre em polímeros com estrutura de lamelas metaestáveis, que, devido a elevada entalpia livre em suas dobras, são capazes de se rearranjar quando recebem energia. Dessa forma, esses polímeros, como é o caso do PBS, ao serem aquecidos, passam por um processo exotérmico de recristalização, antes do processo endotérmico de fusão.

3.2. DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A degradação de polímeros é definida pela norma ABNT NBR 15448-1 como uma alteração na estrutura química de um polímero, que leva a mudanças irreversíveis nas suas propriedades. Essas alterações estruturais podem ser físicas e químicas e são relacionadas à cisão das cadeias e à quebra ou, algumas vezes, formação de retículos cristalinos do polímero.

Os principais indícios da degradação polimérica são a perda de brilho, a mudança de cor, trincas e a perda de resistência mecânica, que podem ocorrer de acordo com os processamentos, a aplicação ou o ambiente ao qual o material é submetido (RIBEIRO, 2011; SADI, 2010).

Os fatores que causam a degradação polimérica podem ser bióticos, por meio de microrganismos, ou abióticos, que dependem do ambiente. Dentro dos fatores bióticos, as bactérias e os fungos são os seres vivos capazes de causar a biodegradação dos polímeros. E dentre os fatores abióticos, os principais tipos de degradação são: térmica, por hidrólise, por oxidação, fotodegradação e mecânica (BRANDALISE, 2008; SADI 2010).

3.2.1. DEGRADAÇÃO POR HIDRÓLISE

Os polímeros quando em ambiente úmido ou em contato com a água podem inchar, devido a absorção de água, o que gera tensões residuais em sua estrutura, principalmente quando a essa absorção não é uniforme. Esse processo pode causar a degradação desses polímeros, uma vez que pode ocorrer a cisão das cadeias poliméricas através da hidrólise (OLIVIER, 2007).

"A hidrólise (hidro + lisis) consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Pode ser causada por enzimas (hidrolases) ou por processo químico comum. A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico. Por exemplo, a celulose sofre cisão hidrolítica da ligação éster em presença de ácidos fortes ou na presença de celulase (enzima que atua especificamente na hidrólise de celulose). Poliamidas ou poliésteres sofrem hidrólise na presença de ácido, base ou alta temperatura. A hidrólise também pode ser vista como um tipo específico de ataque químico. "(DE PAOLI, 2008, p. 27) .

3.2.2. DEGRADAÇÃO DO PBS

Segundo Adamopoulou, 2012, devido a sensibilidade dos poliésteres a água, uma das principais formas de degradação do PBS é a hidrolítica. A degradação por hidrólise gera a diminuição da massa molar do PBS através da cisão das cadeias e ela pode ser influenciada principalmente pela temperatura, pelo pH e pela morfologia do polímero. As áreas amorfas

têm maior facilidade de penetração da água do que as cristalinas, dessa forma a degradação tem uma taxa maior nessa região.

Em 2008, Nakashima *et al.* pesquisou sobre as propriedades mecânicas do PBS quando prensado por mais de uma vez e quando imerso em água em diferentes temperaturas e tempos. O autor realizou ensaios mecânicos de flexão três pontos nas amostras e chegou a conclusão de que quando o PBS passa por até três processos de prensa, à 140°C, ele não sofre nenhuma consequência drástica na sua resistência. Com relação aos testes com imersão em água, Nakashima testou as amostras imersas, com e sem prensagem e concluiu que o PBS sofre degradação por hidrólise quando imerso, porém, quando ele é prensado depois de imerso, sua resistência tem uma ligeira melhora.

Phua *et al.*, em 2011, e Mhuthuraj *et al.*, em 2015, verificaram que o PBS apresenta um comportamento de cristalização na presença de umidade, muito comum aos polímeros biodegradáveis alifáticos e semicristalinos. Os autores compararam, através de ensaios de DSC, o PBS exposto por 30 dias a 90% e 100% de umidade ao polímero sem condicionamento e verificaram que houve um aumento da cristalinidade do polímero com a exposição à umidade. Esse fenômeno é explicado pela ocorrência de uma cristalização induzida das cadeias de baixo peso molecular causada pelas condições aos quais o polímero foi submetido no experimento. Segundo os autores, as regiões amorfas desses polímeros semicristalinos degradam preferencialmente, em relação as cristalinas, levando a cisão de cadeias e a redução do número de enroscos moleculares nessa região, de tal maneira, são geradas pequenas cadeias com potencial para se rearranjar na forma cristalina, aumentando a cristalinidade do polímero. Através de ensaios de tração e de impacto das amostras úmidas, os autores mostraram uma redução na resistência mecânica do PBS, o que confirmou a teoria da degradação da região amorfa.

A biodegradação do PBS pode ocorrer em solução de lipase, enterrando no solo, em água, em lama ativada e em ambiente de compostagem (XU *et al.*, 2010). A sua taxa de biodegradação é relativamente baixa devido à sua rápida velocidade de cristalização e a sua alta cristalinidade. Assim, para aumentar o seu campo de utilização, promover as suas propriedades físicas e aumentar a sua biodegradabilidade, o PBS tem sido abordado de várias formas, dentre elas a copolimerização, a mistura física e a formação de compósitos (GHANBARZADEH *et al.*, 2013).

3.3. BIOCMPÓSITOS

Os materiais compósitos são formados, geralmente, por uma fase contínua, chamada matriz, e outra fase dispersa. Os principais fatores que influenciam nas propriedades desses materiais são a quantidade e as propriedades de cada fase constituinte, a adesão interfacial entre as fases, além da geometria, distribuição e orientação da fase dispersa (CALLISTER, 2002).

Ao trabalharmos com esses materiais podemos obter propriedades únicas em relação aos materiais convencionais, uma vez que o ajuste de parâmetros nos leva a otimização das suas propriedades, proporcionando assim inúmeras vantagens. Boa adaptação a necessidades estruturais, elevadas resistência e/ou dureza, baixa densidade, resistência à corrosão, boa condutividade térmica, resistência ao desgaste e muitas outras são as propriedades que podemos obter ao utilizarmos materiais reforçados com algum tipo de carga. A facilidade de se obter uma configuração otimizada em materiais compósitos ocorre devido aos muitos graus de liberdade da estrutura, gerados pelas características heterogêneas e anisotrópicas do material (PANOSSO, 2011).

No intuito de minimizar o impacto ambiental, maior barreira enfrentada com os compósitos utilizados no mercado atual, muito se tem investido na melhorada reciclagem química e mecânica desses materiais. Seguindo essa linha, dentro dessa classe de materiais compósitos, novos tipos de materiais tem sido desenvolvidos e estudados, os biocompósitos. O objetivo principal, tanto do setor acadêmico quanto industrial, é desenvolver materiais com propriedades mecânicas e térmicas semelhantes aos do mercado, mas, ao mesmo tempo, capazes de serem biodegradáveis após o seu consumo (GUTIÉRREZ *et al.*, 2012).

Materiais naturais, como fibras celulósicas à base de plantas, como linho, sisal, fibra de coco, cânhamo, e de resíduos, como casca de arroz, jornais e bagaço de cana, tem sido incorporados a polímeros como reforço, substituindo fibras de vidro, em vários estudos devido a sua capacidade de degradação em sistemas naturais. O processo de mistura e a compatibilidade dos materiais são de suma importância para desenvolver suas aplicações industriais, pois tem uma grande influência nas propriedades físico-químicas do composto final. As fibras naturais têm baixa densidade e rigidez, o que faz com que possam gerar materiais compósitos com grande concentração de cargas, mas que tenham baixa densidade. (CHATTOPADHYAY, 2014)

Em 2010, Machado *et al.* estudaram compósitos com matriz de polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHB-HV) com reforço de casca e resíduos da colheita de café, obtendo

materiais com propriedades mecânicas melhores do que o PHB-HV puro e mesma estrutura cristalina do polímero puro.

Jesus, 2008, estudou biocompósitos de PHB reforçados com sisal e fibras de coco e constatou mudanças nas propriedades mecânicas, tendo o polímero reforçado mais resistência do que o mesmo puro. Através dos ensaios mecânicos percebeu-se também, que a triacetina, utilizada para modificar quimicamente as fibras e melhorar a adesão, foi eficiente no efeito plastificante, sobrepondo o efeito de esforço gerado pelas fibras naturais. Além disso, através de ensaios de biodegradação, percebeu-se que o PHB é um polímero biodegradável e que a presença de triacetina e os reforços de sisal e de fibras de coco aumentam a velocidade da biodegradação do material.

3.3.1. COMPÓSITOS COM MATRIZ DE PBS

Como foi dito anteriormente, formas de controlar a biodegradabilidade e otimizar as propriedades físicas do Poli(Succinato de Butileno) têm sido estudadas através da formação de materiais compósitos. Dessa forma, em 2011, Wang *et al.* obteve um material formado por PBS e nanotubos de carbono com paredes múltiplas e comparou a morfologia do polímero puro com a do compósito. A concentração máxima de nanotubos de carbono foi de 3%p/p e com ela já foi possível perceber um aumento da temperatura de cristalização em 10°C e uma melhora na estabilidade térmica com relação ao PBS puro.

Wan *et al.*, em 2013, conseguiu aumentar a rigidez, a força e a tenacidade do PBS ao adicionar no material nanopartículas de óxido de grafeno (GO), nesse trabalho foi adicionado 2,0% p/p de GO e, devido as fortes interações superficiais entre os materiais e a mobilidade das nanopartículas sob tração, o compósito obteve um aumento de 53% da resistência à tração, 70% do módulo de Young e 100% da energia de fratura. Além disso, a adição do óxido de grafeno ao PBS causou um aumento da temperatura de cristalização e na cristalinidade com relação ao polímero puro, o que indica que a carga agiu como agente nucleação.

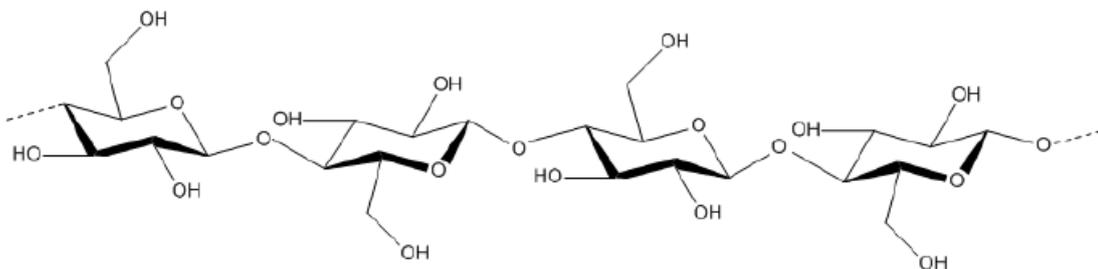
No campo dos biocompósitos, Liang *et al.*, em 2010, e Thirmizir *et al.* em 2011, introduziram fibras naturais de hibisco (kenaf) em matrizes de PBS. Os primeiros autores, concluíram que a incorporação de até 30% p/p de fibras aumenta o módulo de elasticidade e o módulo de armazenamento com relação ao PBS puro, porém, em ensaio de microscopia eletrônica de varredura, perceberam que a interface entre a matriz e a fibra poderia ser melhorada. No ano seguinte, Thirmizir *et al.*, utilizaram anidrido maleico (MA) como agente

compatibilizante entre a matriz e a carga. A mistura dos materiais foi feita com 30% p/p de fibras de kenaf e foi utilizado um misturador com rotores corrotativos de asa dupla a uma temperatura de 130°C. O material biocompósito obtido teve uma melhor adesão interfacial com uma concentração de 5 partes por cem de MA, gerando um aumento de 13% na resistência a flexão se comparado ao material compósito sem agente compatibilizante.

3.4. CARGA: CELULOSE

A celulose é o biopolímero mais abundante presente na crosta terrestre, encontrado em maior parte presente nas paredes celulares de plantas. Ela é formada unicamente por unidades de D-glucose, conectadas por ligações β -1,4-glicosídicas. As cadeias de glicose não ramificadas dão origem a estruturas fibrilares, pois possuem um elevado número de grupos livres de hidroxila, como pode ser visto na figura 3, o que resulta em ligações intra e intermoleculares de hidrogênio entre as cadeias adjacentes. Esta estrutura faz com que a celulose tenha características desejáveis e com que seja mais fácil modificação da sua superfície, tornando a assim, um material com grande potencial de uso como reforço em compósitos biodegradáveis (RUKA, 2014).

Figura 3 - Estrutura molecular típica da celulose.



Fonte: RUKA, 2014.

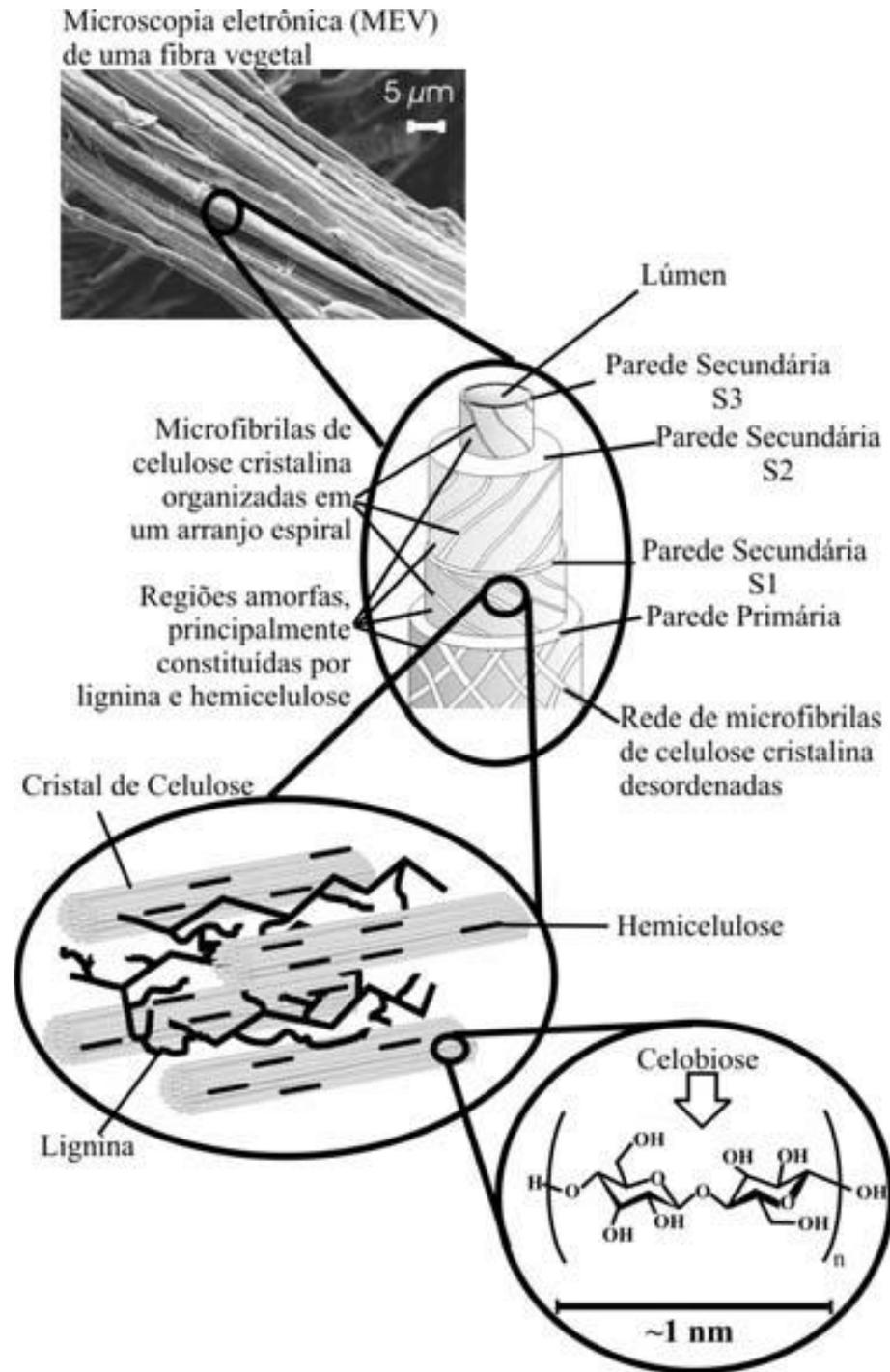
As ligações de hidrogênio da celulose geram uma grande tendência à formação de cristais, o que faz com que ela seja completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Os graus de cristalinidade da celulose variam de acordo com a sua origem e o processamento a que ela é submetida, apresentando cadeias mais ordenadas em algodões, aproximadamente 70% de cristalinidade, do que em árvores, que tem aproximadamente 40% (DE SALVI, 2010).

A celulose apresenta polimorfismo tendo como formas conhecidas as celuloses I, II, III e IV, sendo as mais comuns I e II. A celulose I se encontra na natureza e é composta por cadeias paralelas. Existem duas alomorfias distintas dessa celulose: I_{α} , célula unitária tricíclica de cadeia única, e I_{β} , unidade monocíclica de duas cadeias. A alomorfia I_{α} é metaestável e pode ser facilmente convertida em I_{β} , essas duas alomorfias podem ser encontradas na mesma amostra, com a proporção a depender da origem do material. A celulose II não pode ser encontrada na natureza, ela é obtida a partir do processo de mercerização da celulose natural (PINHEIRO, 2012; RUKA, 2014).

A produção da celulose nas plantas ocorre através das reações de fotossíntese, água e sais minerais do solo são absorvidos pelas plantas e sobem pelo tronco até as folhas, onde reagem com a luz solar e o CO_2 , produzindo glicose e oxigênio. Milhares de unidades de glicose formam cadeias que juntas geram longas moléculas de celulose. As espécies de madeiras apresentam fibras com características e composições diferentes que influenciam na eficiência do processo de extração da celulose. As classes mais conhecidas são as folhosas (ex.: eucaliptos), que apresentam fibras curtas, e as coníferas (ex.: pinus), que possuem fibras longas e mais lignina do que os primeiros. Dessa forma, a menor quantidade de lignina das madeiras folhosas facilita a sua polpação e o seu branqueamento com relação às madeiras coníferas. As células da madeira têm como componentes estruturais: celulose, lignina e hemicelulose, e como componentes não estruturais materiais orgânicos e inorgânicos de baixo peso molecular (DA SILVA, 2011).

Na figura 4 observa-se a estrutura geral de uma fibra vegetal de eucalipto. Na parede celular, a hemicelulose é formada por vários monossacarídeos polimerizados, que geram uma estrutura hidrofílica com alto grau de ramificação entre suas cadeias. Dessa forma, esse material tem natureza amorfa e com grau de polimerização variando entre aproximadamente 100 e 200. Também na parede celular tem-se a presença da lignina, material que pode ser classificado como polifenol, pois se constitui de unidades de fenilpropano, em que o grupo fenil pode ser substituído por metoxila ou hidroxila. Também na parede celular, a lignina é uma resina amorfa, hidrofóbica e de estrutura tridimensional que atua como ligante entre as fibrilas e enrijecedor no interior das mesmas. Até hoje não se tem um método muito claro de isolamento da lignina em sua forma nativa, o que faz com que se tenha uma grande dificuldade de definir de forma exata a sua estrutura química (SILVA, 2009).

Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) referente a uma fibra de eucalipto.



Fonte: SILVA *et al.*, 2009.

A partir da tabela 2 observa-se as composições químicas parciais de algumas fibras vegetais. Para aplicação dessas fibras é necessário separar os três materiais que a compõem, principalmente a lignina, pois a mesma é uma barreira física que cimenta as três frações. O tipo de processo a ser utilizado depende da utilização das fibras e pode ser biológico, químico, físico ou mecânico. Esses processos atuam basicamente rompendo a parede celular das fibras

e removendo, despolimerizando ou solubilizando a lignina, o mais eficiente deles é o processo químico de polpação (CANDIDO, 2011).

Tabela 2 - Composição química parcial de alguns materiais polissacarídeos.

Material Lignocelulósico	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	95,0	2,0	1,0
Juta	60,0	15,0	16,0
Sisal	73,0	14,0	11,0
Pinus	49,5	11,0	27,2
Farelo de cevada	23,0	32,7	24,4
Sabugo de milho	31,7	34,7	20,3
Folhas de milho	37,6	34,5	12,6
Bagaço de cana	40,2	26,4	25,2
Palha de arroz	43,5	22,0	17,2
Palha de trigo	33,8	31,8	20,1
Palha de sorgo	34,0	44,0	20,0
Casca de aveia	30,5	28,6	23,1
Eucalipto Grandis	40,2	15,7	26,9
Eucalipto Globulus	46,3	17,1	22,9

Fonte: DA SILVA, 2011.

3.4.1. POLPAÇÃO

O processo de polpação é um tratamento utilizado para a separação dos constituintes dos materiais lignocelulósicos sem que a celulose seja degradada e sem a perda das suas propriedades. Podem-se utilizar três técnicas diferentes de separação: a remoção química da lignina, a separação mecânica ou a polpação semi-química, em que se combinam as duas primeiras (MILÉO, 2011; RUAS, 2008).

Atualmente a polpação Kraft é o processo químico mais utilizado no mundo, sendo o mais eficiente na separação da celulose e da hemicelulose dos outros elementos, lignina e extrativos. Em digestores, reatores pressurizados, a lignina é dissolvida, obtendo-se uma pasta forte da qual se origina o nome do processo, uma vez que Kraft significa forte em alemão. O licor branco, no qual é feito o cozimento da madeira, tem como principais reagentes químicos

o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na_2S), reagente que acelera as reações de deslignificação e produz uma polpa mais resistente. O resultado desse processo é uma polpa marrom, ou celulose industrial não-branqueada, que ainda possui aproximadamente de 10 a 20% da quantidade inicial da lignina (SEGURA, 2012; RUAS, 2008).

Fábricas de celulose têm dificuldades de controlar o processamento do material, uma vez que o processo de polpação tem que variar de acordo com a matéria-prima e esses materiais são muito heterogêneos. A qualidade da matéria-prima e a polpação devem ser bem controlados, pois ambos afetam diretamente a qualidade, o rendimento e as condições de branqueamento da polpa. Muitos estudos tem sido feitos para comprovar tal efeito da polpação no produto final, porém, apesar de conseguirem comprovar que são muito importantes, ainda não se sabe ao certo o efeito de cada variável do processo (SANTOS, 2005).

3.4.2. BRANQUEAMENTO

O principal objetivo do branqueamento das polpas é a retirada e a modificação da lignina residual presente nas fibras da polpa marrom, fazendo assim com que a polpa perca essa coloração e fique branca, justificando o nome do processo. O branqueamento é realizado por meio de etapas, em que a polpa sofre a ação de agentes oxidantes e/ou enzimas, tendo diferentes procedimentos que variam de acordo com a fábricas de celulose (RUAS, 2008).

Segundo Frigieri (2012), o branqueamento faz com que a polpa aumente sua alvura em mais de 60% em relação a polpa não branqueada, chegando a uma alvura superior a 88% ISO. Além disso, durante as etapas do processo, a degradação da celulose deve ser a mínima possível, para que assim possa se manter a resistência e a qualidade da polpa. As fábricas de celulose determinam o número de estágios do branqueamento de acordo com a utilização do produto final, controlando assim o tipo de fibra (curta ou longa), a alvura, a qualidade e os efeitos causados ao meio ambiente.

O processo de branqueamento mais utilizado atualmente, correspondente a uma utilização mundial de 75%, utiliza a tecnologia ECF (livre de cloro elementar). No Brasil, essa tecnologia já atingiu 70% de utilização e sua vantagem principal em relação aos outros processos é a diminuição dos impactos ambientais causados pela produção de celulose. Além disso, o processo ECF faz com que a polpa tenha menos perda de resistência causada pelo cloro elementar de outros processos e também diminui a quantidade de compostos organoclorados presentes nos efluentes do branqueamento (COMELATO, 2011).

3.5. BIOCAMPÓSITOS DE MATRIZ DE PBS E CARGA DE CELULOSE

Estudos têm sido feitos sobre a incorporação de celulose em matriz de poli(succinato de butileno). Frollini *et al.*, em 2013, fez um estudo comparando reforços de fibras lignocelulósicas em PBS. Através de análises químicas, o autor evidenciou que fibras de coco e de bagaço de cana-de-açúcar possuem uma fração maior de lignina do que fibras de sisal e de curauá, conferindo assim um caráter mais alifático para elas. Essa característica das fibras de coco e do bagaço de cana-de-açúcar fizeram com que as ligações mecânicas entre o reforço e a matriz ficassem mais fracas, tendo resistência ao impacto Izod e resistência à flexão inferiores aos compósitos reforçados com fibras de sisal e de curauá. Além disso, devido a composição química e a maior rugosidade superficial das fibras de sisal e de curauá, essas fibras apresentaram uma adesão mecânica melhor entre as interfaces da matriz e do reforço.

Em 2012, Zhou *et al.*, preparam materiais compósitos de PBS com diacetato de celulose pelo método de mistura de solução. Através do método de microscopia eletrônica de varredura foi possível perceber que a mistura entre os materiais é miscível devido as ligações de hidrogênio formadas, o que gerou uma melhora na tenacidade do material compósito se comparado ao PBS puro. A incorporação do diacetato de celulose ao PBS aumentou o alongamento na ruptura e diminuiu a resistência à tração e o módulo de elasticidade do material, graças à diminuição da cristalinidade do PBS e à dureza da celulose. O material compósito também teve uma melhora na sua hidrofiliabilidade devido aos grupos hidroxila no diacetato de celulose.

Flores *et al.*, em 2009, adicionaram reforços de celulose e de amido de milho junto com o agente plastificante furfural ao PBS, obtendo resultados muito significativos. Através de ensaios de tração em filmes produzidos, o autor comparou as propriedades mecânicas dos compósitos sem furfural, encontrando um aumento de deformação de 27% para os compósitos sem o plastificante e de 450% quando adicionado 15% p/p de furfural se comparados ao PBS puro. Dessa forma, Flores *et al.*, concluiu que bioplásticos misturados à biocargas e bioplastificantes, como o furfural, são o futuro dos materiais para a formação de uma sociedade sustentável.

Apesar dos estudos feitos nessa área, não foram encontradas publicações sobre a obtenção de biocompósitos formados por matriz de poli(succinato de butileno) e carga de celulose branqueada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

4.1.1. POLI (SUCCINATO DE BUTILENO)(PBS)

No trabalho, foi utilizado um polímero biodegradável Poli(Succinato de Butileno)(PBS), o NATUREPLAST PBE 003 BB, em forma de pellets, produzido pela empresa NaturePlast. De acordo com o fornecedor, esse material é uma resina termoplástica de biopoliéster obtida parcialmente a partir de recursos renováveis (38%). Além disso, esse polímero é reciclável, industrialmente compostável seguindo a norma NF EN 13432:2000 e foi produzido especificamente para aplicações de extrusão. As propriedades especificadas pelo fabricante podem ser vistas na tabela 3:

Tabela 3 - Propriedades do Poli(succinato de butileno) NaturePlast PBE 003 BB.

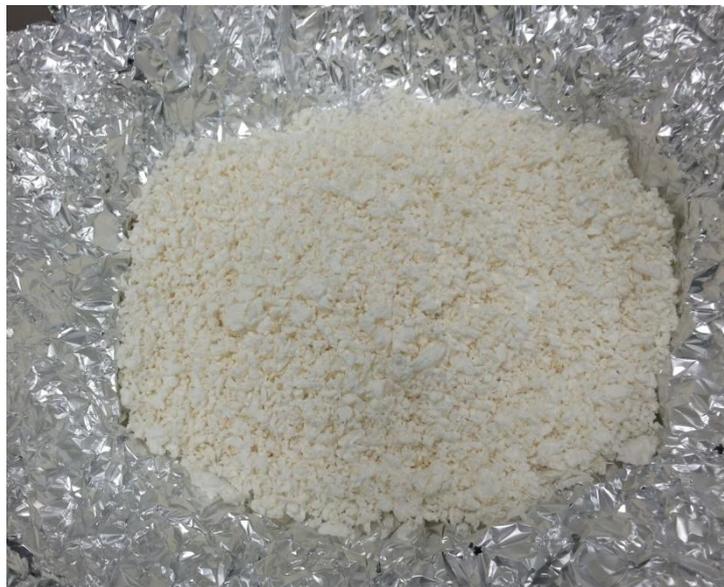
Propriedade	Método	Unidade de medida	Valores
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,27
Índice de fluidez (MFI 190°C 2,16kg)	ISO 1133	g/10min	2-5
Propriedade ótica	-	-	Opaco
Temperatura de fusão		°C	110-120
Método HDT B120	ISO 75-2	°C	89
Tensão máxima de tração	ISO 527	MPa	39
Alongamento máximo sob tração	ISO 527	%	21
Tensão de tração na ruptura	ISO 527	MPa	30
Alongamento em tensão de ruptura	ISO 527	%	330
Módulo de Young	ISO 527	MPa	780
Módulo de flexão	ISO 178	MPa	680

Fonte: Fabricante NaturePlast

4.1.2. CELULOSE BRANQUEADA

A celulose branqueada utilizada no trabalho foi fornecida em forma floculada pela empresa Suzano Papel e Celulose (figura 5). A empresa forneceu esse material para caracterização e desenvolvimento de novas pesquisas, pois trata-se de uma linha nova de produtos e portanto ainda não foi caracterizado. Por se tratar de uma material na forma floculada, este é ideal para processamento por extrusão.

Figura 5 - Celulose fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose.



Fonte: Próprio autor.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. EXTRUSÃO DO PBS

Inicialmente, foram testadas as condições ideais de extrusão do PBS na extrusora monorosca PolyLab OC System da marca HAAKE (figura 6) para que fosse incorporada a celulose em flocos ao polímero e assim fosse produzido um biocompósito. A extrusora possuía 4 zonas de temperatura para a extrusão e as temperatura ideais encontradas foram 88, 120, 125 e 130°C nas zonas 1, 2, 3 e 4 respectivamente, com velocidade rotacional da rosca de 20 rpm.

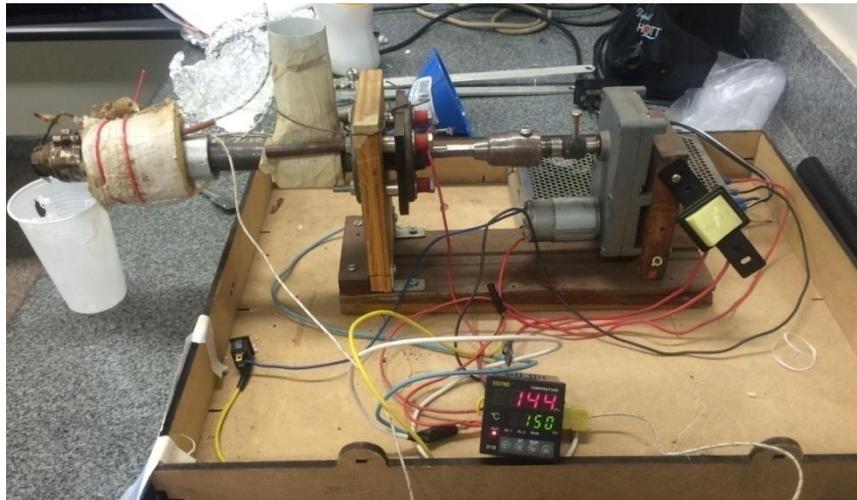
Figura 6 - Extrusora PolyLab OC System da marca HAAKE.



Fonte: Próprio autor.

Porém ocorreram problemas com a máquina, impossibilitando a utilização da mesma. Para a continuidade do trabalho foi utilizada então outra extrusora de menor porte, produzida por alunos da FIEMG (Figura 7). Devido às limitações do novo equipamento utilizado durante o processamento, percebeu-se que não seria possível a incorporação dos flocos de celulose ao PBS, pois o tempo de residência do material na máquina seria reduzido, já que a rosca utilizada tinha um comprimento curto e insuficiente para proporcionar uma boa mistura entre os materiais. A extrusora utilizada não possibilita a variação da rotação da rosca, a rotação é constante e fixa em aproximadamente 3,75 rpm; a alimentação do polímero é feita de forma manual através de um funil e a temperatura é o único parâmetro possível ser controlado de forma eficaz. A condição ideal encontrada para a extrusão do poli(succinato de butileno) foi a uma temperatura de 150°C, que tornava possível a fusão do polímero durante o curto percurso da rosca. Como a extrusora não possuía um cortador automático, o material foi recolhido manualmente e, posteriormente, cortado em pellets à mão com um alicate, para posterior prensagem.

Figura 7 - Extrusora utilizada, construída por alunos da FIEMG.

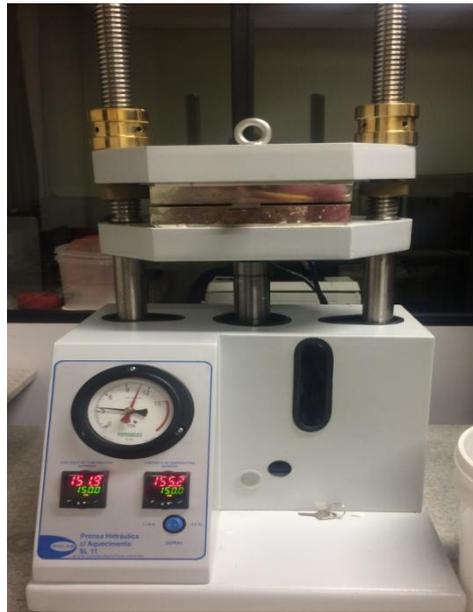


Fonte: Próprio autor.

Considerando as limitações experimentais, o objetivo inicial do trabalho, que era a obtenção do biocompósito PBS/celulose, foi alterado para o estudo de influência das condições de processamento do PBS em sua degradação, o que possibilitaria prever as precauções e condições que devem ser utilizadas para futuras incorporações de cargas ao mesmo por meio de extrusão. O PBS é um polímero que possui uma grande capacidade de absorção de água, dessa forma, para comparação dos efeitos da extrusão sobre esse polímero, o material foi submetido a extrusão, no equipamento da figura 9, em duas condições: uma sem a secagem prévia e outra após a secagem em uma estufa por 24 horas sob uma temperatura de 60°C.

4.2.2. PRENSAGEM DO PBS

Placas de poli(succinato de butileno) de dimensões (9,84 x 14,92 x 0,122)cm foram produzidas em uma prensa hidráulica com aquecimento SL 11, da marca SOLAB (figura 8). O molde utilizado tinha volume de preenchimento de 17,9 centímetros cúbicos e a massa utilizada para preenchê-lo foi de 22,74 gramas, uma vez que a densidade do polímero é de 1,27 g/cm³. Como desmoldante foram utilizadas folhas de krapton.

Figura 8 - Prensa hidráulica com aquecimento SL 11.

Fonte: Próprio autor.

A prensagem foi realizada com aplicação de uma pressão de 19,65MPa mantida por 1 hora e 10 minutos. A temperatura inicial utilizada durante os primeiros 40 minutos variou entre 150 (amostras 0, 1, 4 e 5), 170 (amostra 2) e 190°C (amostra 3), e após esse tempo, a prensa foi desligada, fazendo com que o molde tivesse um resfriamento lento e ainda sob pressão por mais 30 minutos. Ao todo 6 tipos de amostras foram obtidas sob diferentes condições, como mostrado na tabela 4. A secagem das amostras 0 e 4 foram feitas na estufa à temperatura de 60°C, durante 24 horas.

Tabela 4 - Condições de processamento das amostras.

Amostra	Secagem	Extrusão	Temp. de prensagem
0	Sim	Não	150°C
1	Não	Não	150°C
2	Não	Não	170°C
3	Não	Não	190°C
4	Sim	Sim	150°C
5	Não	Sim	150°C

Fonte: Próprio autor.

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO PBS

4.2.3.1. ANÁLISE TÉRMICA

O comportamento de fusão e o grau de cristalinidade das amostras de PBS foram determinados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As amostras foram cortadas e em seguida pesadas em cadinho de alumínio para a realização do ensaio de DSC. As massas utilizadas foram as seguintes (tabela 5):

Tabela 5 - Massas das amostras para o DSC.

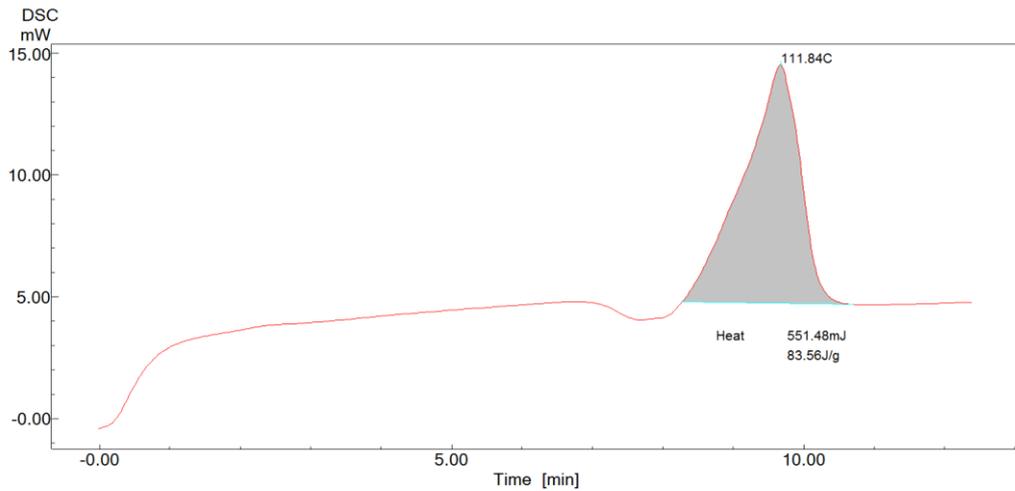
Amostra	Massa (mg)
0	6,6
1	7,1
2	6,7
3	8,8
4	7,2
5	6,2

Fonte: Próprio autor

Os ensaios foram realizados no equipamento DSC – 60 Shimadzu, localizado no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, e as amostras foram aquecidas de 30 a 150°C, resfriadas e depois aquecidas novamente até 150°C. A taxa utilizada tanto para os aquecimentos, quanto para resfriamento foi de 10°C/min. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio, com fluxo do gás de 50 ml/min.

As entalpias de fusão e cristalização e as temperaturas de cristalização e de fusão foram calculadas através do software TA60. O gráfico da figura 9 apresenta o resultado obtido no resfriamento da amostra 0, a fim de mostrar o procedimento utilizado no cálculos dos parâmetros obtidos por DSC.

Figura 9 - Gráfico de fluxo de energia por temperatura para o resfriamento da amostra 0 de PBS.



Fonte: Próprio autor.

O grau de cristalinidade (X_c) foi obtido através da Equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0} \times 100\% \quad (1)$$

Onde:

ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra;

ΔH_f^0 é a entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina.

O ΔH_f^0 para o PBS é assumido como sendo igual a 110,3 J/g (Xu *et al.*, 2010).

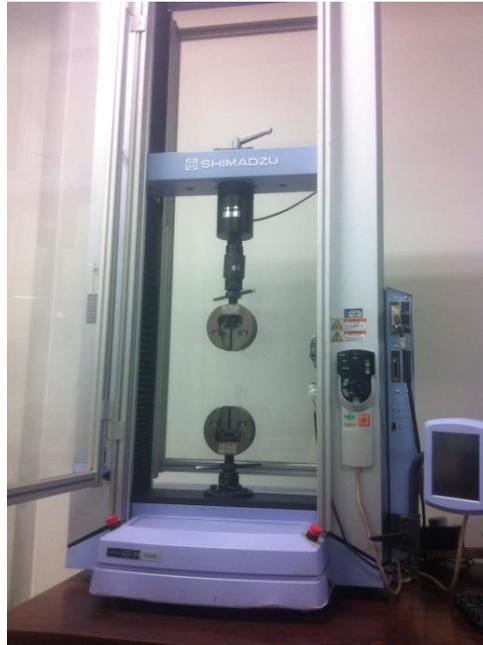
A estabilidade térmica das amostras de PBS foi avaliada através de ensaios de análise de termogravimétrica (TGA), utilizando o equipamento SHIMADZU DTG-60H. Foram medidas 6,12 mg da amostra 0, 7,53 mg da amostra 1 e 6,20 mg da amostra 4, que foram aquecidas de 30 °C a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. As amostras 0 e 1 foram escolhidas para efeito de comparação entre as amostras prensadas sob uma mesma temperatura, verificando o efeito da presença de umidade na estabilidade térmica do PBS, sendo a amostra 0 com secagem prévia em estufa e a amostra 1 sem secagem. A amostra 4 foi escolhida para identificar possíveis alterações geradas pelo processo de extrusão na estabilidade térmica do PBS.

4.2.3.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica das amostras foi realizada através do ensaio de tração utilizando uma máquina de ensaio universal SHIMADZU® modelo MWG-20KNA

Autograph AG-X com célula de carga de 10KN (Figura 10), localizada no Laboratório de Polímero do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG, a uma temperatura ambiente de aproximadamente 20°C e uma taxa de deformação de 50mm/min.

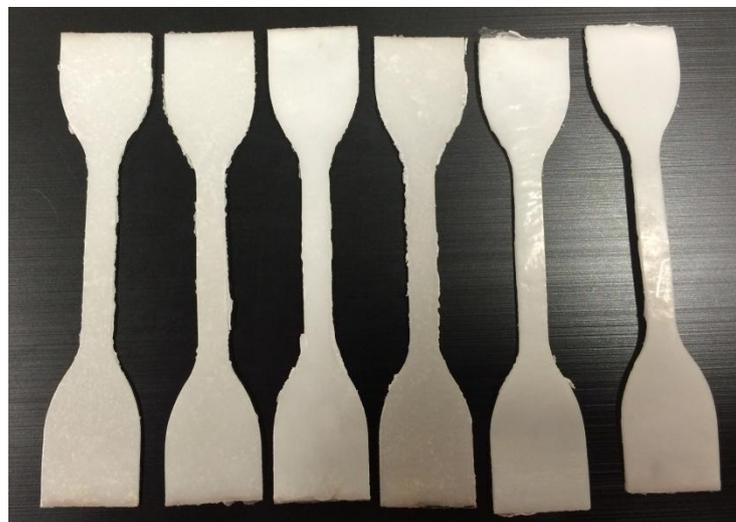
Figura 10 - Equipamento de ensaio de tração.



Fonte: Próprio autor.

Foram cortados 5 corpos de prova (CP's) de cada amostra, de acordo com a norma ABNT-D638-08 (figura 11). Não foi realizado o ensaio de tração da amostra 3, pois a chapa prensada ficou quebradiça e assim não foi possível obter corpos de prova:

Figura 11 - Corpos de prova da amostra 0.



Fonte: Próprio autor.

Para avaliar os resultados, foram traçados gráficos de tensão versus deformação a partir dos dados fornecidos pelo software Trapezium X da marca SHIMADZU. Os resultados fornecidos foram a força aplicada e o deslocamento da parte superior do equipamento em função do tempo, e a partir deles e das dimensões dos corpos de prova foram calculados a deformação (Equação 2) e a tensão (Equação 3) utilizando as seguintes equações:

$$\varepsilon = \left(\frac{\delta}{L}\right) * 100 \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Onde:

ε = deformação (%)

δ = deslocamento (mm)

L = comprimento útil inicial

σ = tensão (MPa)

F = força aplicada (N)

A = área útil (mm²)

A partir dos resultados obtidos, foi traçado um gráfico com 5 curvas (uma para cada corpo de prova) para cada amostra com os valores obtidos de tensão versus deformação.

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE

4.2.4.1. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A estabilidade térmica das fibras de celulose foi analisada através do ensaio de termogravimetria (TGA) no equipamento SHIMADZU DTG-60H. Com o objetivo de determinar a quantidade de massa perdida em cada evento térmico, foi utilizada uma amostra de celulose branqueada de 8,1mg de massa, aquecida em fluxo de nitrogênio com taxa de 10°C/min no intervalo de 25 a 600°C.

4.2.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das fibras de celulose foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um Microscópio da marca Shimadzu, modelo SSX-550. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG. Primeiramente, a amostra de celulose floculada foi recoberta por material condutor, ouro, e em seguida passou pelo microscópio utilizado que pode ser observado na figura 12.

Figura 12 - Equipamento utilizado para ensaio de microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Próprio autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PBS

5.1.1. ANÁLISE VISUAL DAS PLACAS PRENSADAS

Ao variar a temperatura de prensagem das amostras, foi possível observar visualmente que as amostras 0 e 1 (figuras 13 e 14), grãos prensados a 150°C, sem e com secagem respectivamente, mostraram-se visualmente mais homogêneas do que as amostras que foram prensadas a temperaturas superiores, 170 e 190 °C.

Figura 13 - Corpos de prova da amostra 0.



Fonte: Próprio autor.

Figura 14 - Corpos de prova da amostra 1.

Fonte: Próprio autor

Também observou-se que a placa obtida a partir da amostra 3, grãos prensados à 190°C sem secagem prévia, ficou muito frágil, pois ao retirá-la do molde, observou-se que a placa apresentava uma coloração mais escura e se quebrou em várias partes, como pode ser visto na figura 15. A elevada fragilidade da amostra e a mudança na coloração indicam que para a temperatura de 190°C sem secagem prévia, o PBS apresenta elevado grau de hidrólise, o que leva a degradação do polímero e consequente deterioração de suas propriedades.

Figura 15 - Amostra 3 após prensagem.

Fonte: Próprio autor.

5.1.2. ANÁLISE TÉRMICA

As figuras 16 a 21, mostram as curvas de análise de DSC e a tabela 6 resume os resultados encontrados nesse ensaio para as amostras estudadas. As temperaturas e entalpias de fusão para o primeiro aquecimento são identificadas como T_{m1} e ΔH_{m1} , respectivamente, para o segundo aquecimento como T_{m2} e ΔH_{m2} , respectivamente. As temperaturas e entalpias de cristalização estão identificadas como T_c e ΔH_c , respectivamente, e os graus de cristalinidade das amostras como X_c .

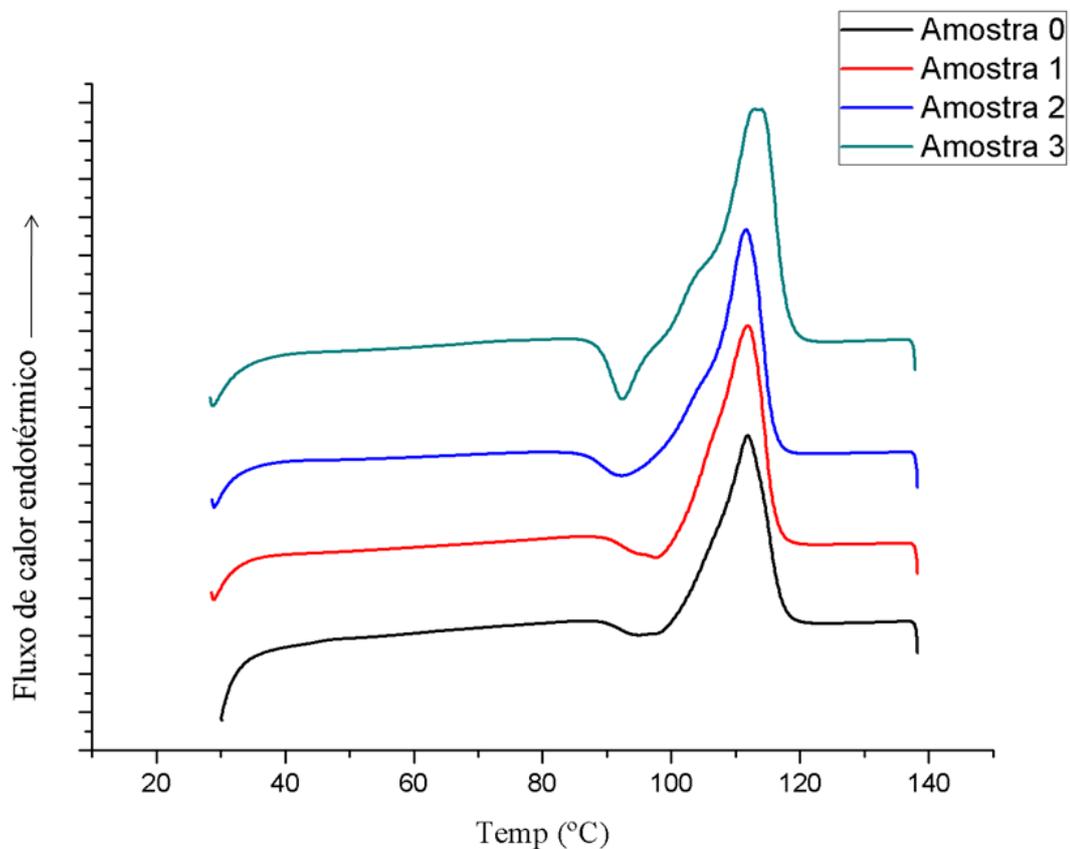
Tabela 6 - Análise térmica para amostras com diferentes temperaturas de prensagem.

Amostra	T_{m1}	ΔH_{m1}	T_{m2}	ΔH_{m2}	T_c	ΔH_c	X_c
0	111,8	83,6	111,8	85,3	69,9	72,7	76%
1	111,9	89,6	111,8	90,0	68,7	86,5	81%
2	111,6	92,2	111,2	88,2	69,6	80,5	84%
3	112,9	88,8	112,1	86,9	68,3	83,0	80%

Fonte: Próprio autor.

Analisando os resultados de DSC para as amostras 0, 1, 2 e 3, obtidas a partir da prensagem dos grãos (figura 16), sendo as amostras 0 e 1, prensadas a 150°C, com e sem secagem, e as amostras 2 e 3, prensadas a 170°C e 190°C, respectivamente, ambas sem secagem prévia, nota-se que essas amostras apresentam um pico exotérmico, que pode ser atribuído à de recristalização do PBS e está situado na faixa de temperatura entre 90 e 100°C, seguido do pico endotérmico de fusão do PBS (em torno de 111°C). Segundo Yoo e Im (1999) durante o aquecimento, no ensaio de DSC, o PBS pode sofrer recristalização, esse fenômeno é possível pois polímeros se cristalizam como lamelas metaestáveis e essas estruturas possuem elevada energia de entalpia livre nas superfícies de dobra, o que faz com que o material possa recristalizar ou se reorganizar quando energia é fornecida ao mesmo, nesse caso fonte de calor durante o aquecimento no DSC.

Figura 16– Curva de DSC do primeiro aquecimento das amostras com diferentes temperaturas de prensagem.



Fonte: Próprio autor.

Ainda sobre as curvas do primeiro aquecimento, comparando a amostra 3 com as demais, observa-se que a área do pico de recristalização foi maior na amostra 3. A tabela 7 mostra as temperaturas e as entalpias de recristalização das amostras (T_{r1} e ΔH_{r1} , respectivamente).

Tabela 7 - Análise da recristalização das amostras com diferentes temperaturas de prensagem durante o primeiro aquecimento.

Amostra	T_{r1} (°C)	ΔH_{r1} (J/g)
0	94,9	5,5
1	97,6	8,4
2	92,2	8,6
3	92,3	11,5

Fonte: Próprio autor.

Através da tabela 7 percebe-se que a amostra 0, seca em estufa antes da prensagem à 150°C, apresentou menor grau de recristalização e a amostra 3, sem secagem e prensada à 190°C, apresentou o maior grau de recristalização dentre as amostras apenas prensadas. Esses resultados indicam que as condições utilizadas para a prensagem da amostra 3 levaram a formação de cristalitos imperfeitos, provavelmente devido a presença de umidade e competição com o processo de degradação por hidrólise. Ainda nesta análise pode-se concluir que a presença de umidade nas amostras afeta consideravelmente a capacidade de recristalização do PBS, devido a formação de cristais menos perfeitos, altamente susceptíveis a se rearranjar em novas estruturas cristalinas. Comparando as amostras 0 e 1, ambas prensadas a 150°C, a entalpia de recristalização obtida foi de 5,4 e 8,4 J/g, para as amostra seca e não seca, respectivamente, comprovando a hipótese levantada.

Em relação ao comportamento de fusão do PBS, foi observado um pico de fusão próximo a 111°C para todas as amostras prensadas e um "ombro" para as amostras 2 e 3, próximo a 104°C (Figura 16). Segundo Makhatha *et al.*, (2007) esse comportamento pode se explicado pela presença de cristalitos diferentes na estrutura do PBS, com uma parte gerada no resfriamento após a prensagem e outra gerada na recristalização ocorrida no DSC. O "ombro" observado evidencia outro pico de fusão sobreposto pelo pico maior, ou seja, estão presentes cristalitos com menor estabilidade térmica de fusão e cristalitos mais estáveis que precisam de uma temperatura maior, portanto mais energia para fundir. Segundo Yoo e Im (1997), os cristalitos do pico maior são os formados na recristalização e os menos estáveis termicamente, são formados na cristalização a frio.

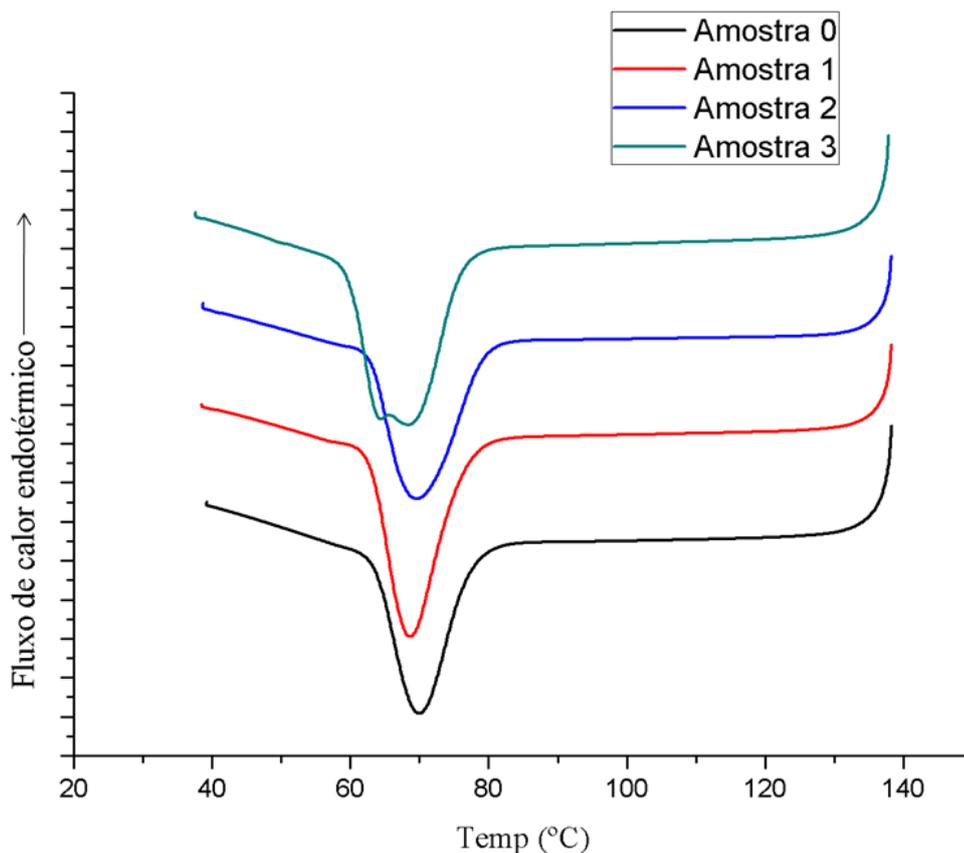
Nas amostras 0 e 1, o "ombro" no pico de fusão não ficou muito evidente e a entalpia de recristalização foi menor, indicando que as placas prensadas à 150°C, amostras 0 e 1, resultaram na formação de cristais mais perfeitos, e portanto sofreu pouca recristalização durante o aquecimento no DSC.

Em relação a cristalinidade das amostras, nota-se na tabela 6 que a amostra 0 apresentou cristalinidade de 76%, enquanto a amostra 1, prensada nas mesmas condições, contudo sem secagem prévia, apresentou cristalinidade de 81%. Todas as amostras prensadas não secas apresentaram fração da fase cristalina maior do que as amostras submetidas ao processo de secagem, indicando que a presença de umidade, apesar de levar a formação de cristais menos perfeitos (evidenciado pela recristalização), aumenta o grau de cristalinidade do PBS. Esse comportamento também foi observado por Phua *et al.*, em 2011 e Mhuthuraj *et al.*, em 2015, que atribuíram o aumento da cristalinidade do PBS na presença de umidade a uma consequência da degradação por hidrólise, que dá-se preferencialmente na região amorfa

do PBS, diminuindo o tamanho das cadeias e assim favorecendo seu rearranjo em uma estrutura mais organizada, aumentando a fração cristalina do material.

Para o resfriamento e o segundo aquecimento durante o ensaio de DSC, tem-se como um dos objetivos apagar a história térmica das amostras, resultado do processamento das mesmas. Na figura 17, pode-se observar os gráficos de resfriamento das amostras de PBS nas diferentes condições de prensagem. Analisando os picos através da figura 17 e a tabela 6, percebe-se que as amostras que não tiveram secagem antes da prensagem tiveram um aumento na entalpia de cristalização, comparadas a amostra controle, corroborando com os pontos discutidos no parágrafo acima. A temperatura de cristalização foi a mesma para todas as amostras.

Figura 17– Curvas de DSC para o resfriamento das amostras com diferentes condições de prensagem.

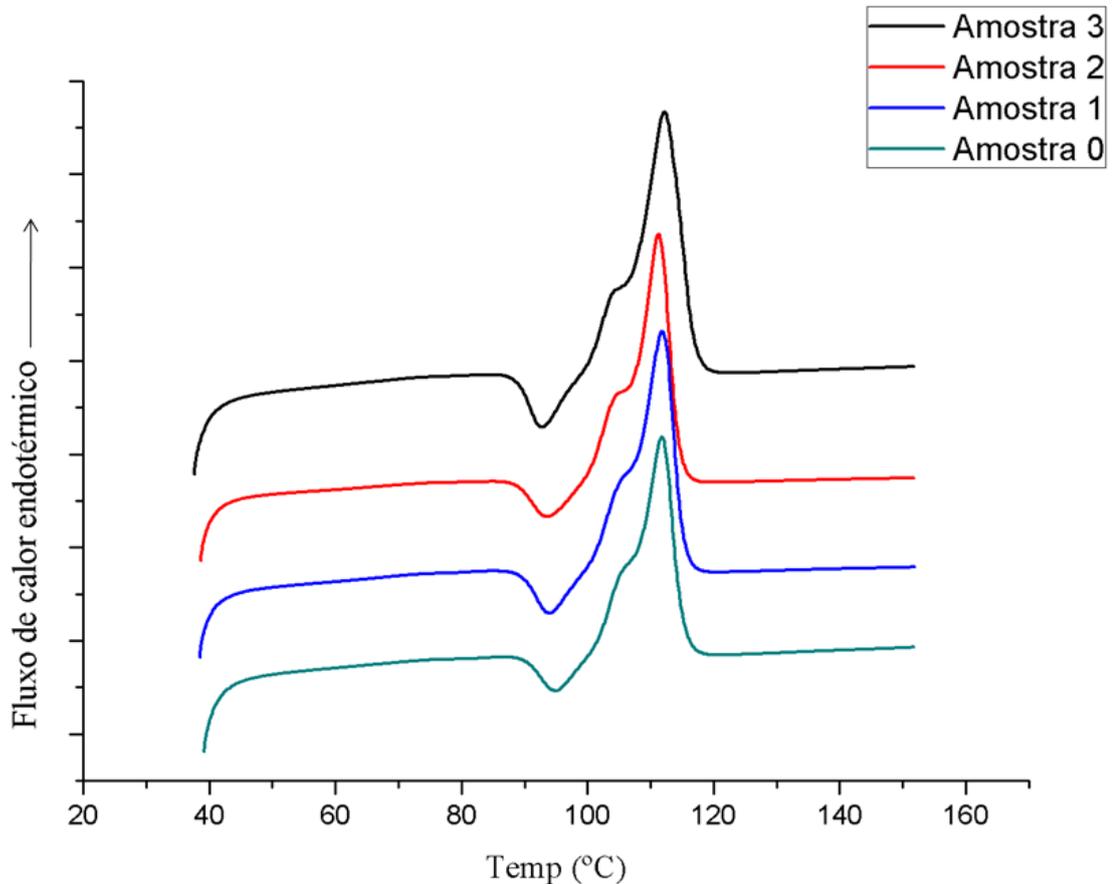


Fonte: Próprio autor.

A figura de 18 mostra os gráficos obtidos no segundo aquecimento das amostras com diferentes condições de prensagem. Comparando-os com os gráficos do primeiro aquecimento, observou-se que o pico de recristalização aumentou e o "ombro" observado anteriormente ficou mais evidente em todas as amostras. Esse comportamento mostra que a

crystalização ocorrida no resfriamento, durante o ensaio de DSC, gerou cristálicos mais imperfeitos. Contudo, o comportamento de todas as amostras foi similar.

Figura 18 - Curvas obtidas por DSC do segundo aquecimento das amostras com diferentes temperaturas de prensagem.



Fonte: Próprio autor.

Após as comparações sobre a influência das temperaturas utilizadas na prensagem, foi escolhida a temperatura de 150°C como temperatura ótica para a prensar o PBS e esta temperatura foi usada na prensagem dos materiais que passaram pelo processo de extrusão. Dessa forma, a tabela 8 mostra as análises de DSC para a amostra 0, amostra padrão, e para as amostras que passaram pela extrusão com e sem secagem prévia.

Tabela 8 - Análise térmica das amostras extrudadas com e sem secagem prévia.

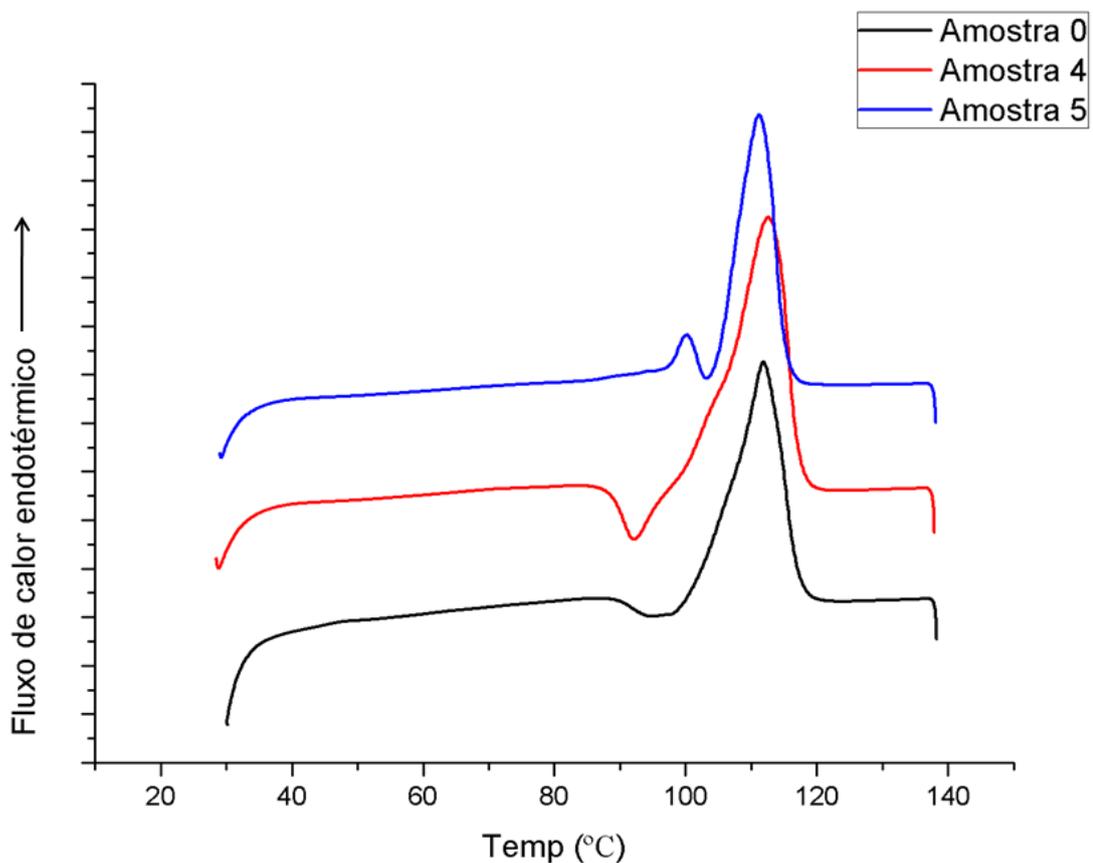
Amostra	T_{m1}	ΔH_{m1}	T_{m2}	ΔH_{m2}	T_c	ΔH_c	Xc
0	111,8	83,6	111,8	85,2	69,9	72,7	76%
4	112,5	98,1	111,4	94,4	69,6	83,5	89%
5	111,2	73,7	111,2	84,9	71,7	77,8	67%

Fonte: Próprio autor.

Assim como nas primeiras comparações, percebeu-se que não houveram alterações muito significativas na temperatura de fusão das amostras.

Analisando a tabela 8 e as curvas traçadas do primeiro aquecimento na figura 19, observa-se que ocorreram variações na entalpia de recristalização do PBS extrudado e posteriormente prensado, em comparação com a amostra padrão. A curva da amostra 4, seca antes da extrusão, mostra um pico exotérmico na temperatura de 92°C, indicando que a estrutura cristalina dessa amostra se reorganizou mais facilmente do que a estrutura da amostra 5 (não seca) que recristalizou à temperatura de 103°C.

Figura 19 - Curvas obtidas por DSC no primeiro aquecimento da amostra controle e das amostras que passaram por extrusão.



Fonte: Próprio autor.

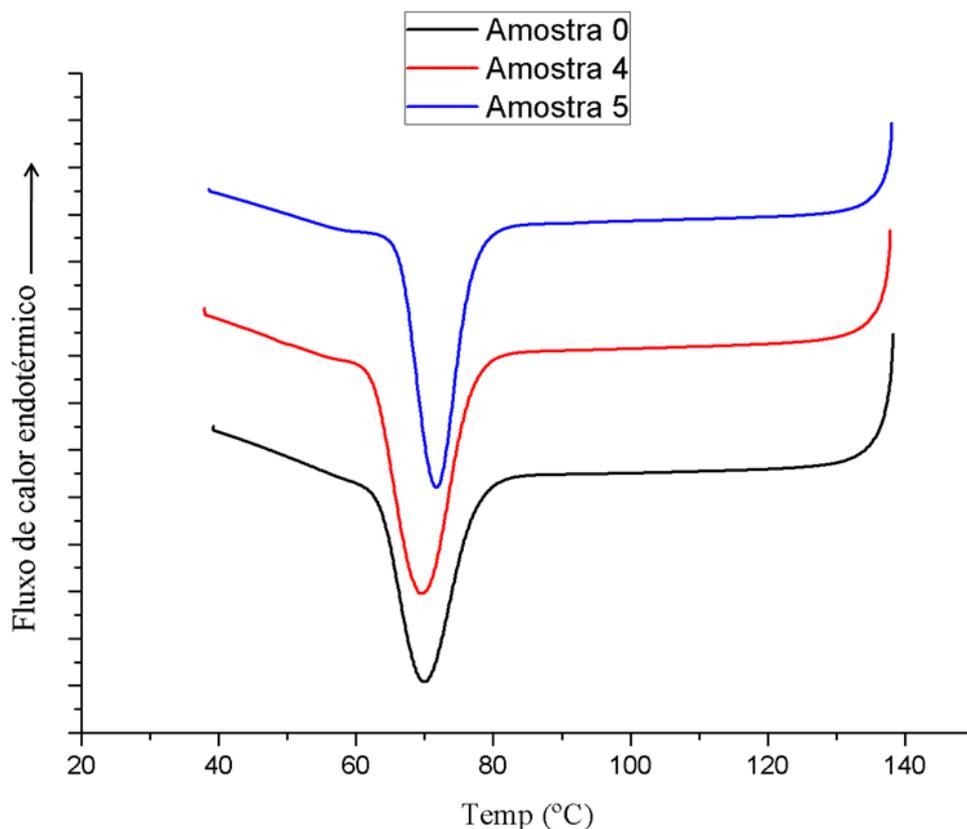
Na curva da amostra 5, que não foi submetida a secagem prévia antes da extrusão, ficou clara a separação de dois picos endotérmicos de fusão, indicando pelo menor pico a presença de cristalitos imperfeitos que sofreram fusão em menores temperaturas.

A cristalinidade das amostras extrudadas, 4 e 5, foi de 89 e 67%, respectivamente, enquanto a amostra padrão apresentou cristalinidade de 76%. Nota-se que o processamento do

PBS influenciou na cristalinidade das amostras, aumentando-a para a amostra 4, com secagem prévia à extrusão. Contudo a cristalinidade da amostra 5, sem secagem prévia, teve uma diminuição em comparação a amostra padrão. Uma hipótese a ser levantada é que para amostra 5 a ocorrência da degradação pode ter sido mais acentuada, devido a combinação de calor e umidade, aumentando o grau de hidrólise sofrida, além disso essas amostras ainda passaram por outro ciclo térmico, durante a prensagem para confecção das placas, levando a deterioração das propriedades, inclusive reduzindo a cristalinidade das amostras. Esse resultado mostra que para o processamento do PBS a secagem prévia do material deve ser imprescindível.

A figura 20 mostra as curvas de resfriamento após o primeiro aquecimento do ensaio de DSC. Observa-se que o pico de cristalização da amostra 4, que teve secagem antes da extrusão, obteve uma área maior sob a curva.

Figura 20– Curvas obtidas por DSC do resfriamento da amostra controle e das amostras extrudadas.

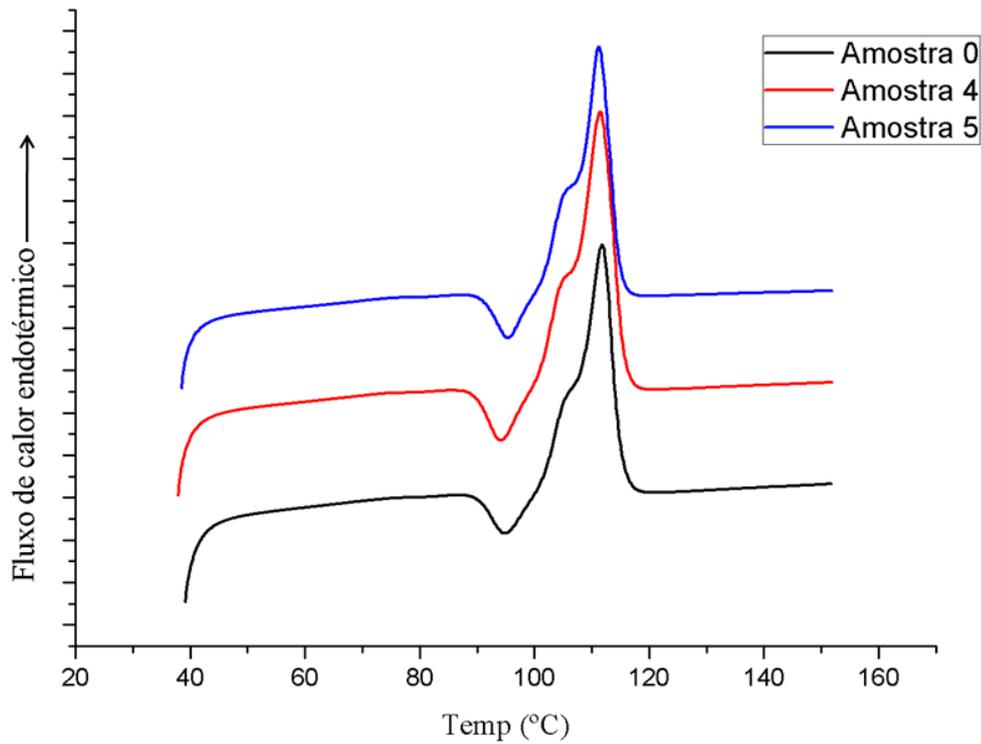


Fonte: Próprio autor.

Assim como nas curvas obtidas para o segundo aquecimento das primeiras amostras, para as amostras extrudadas os processamentos anteriores ao ensaio de DSC foram apagados,

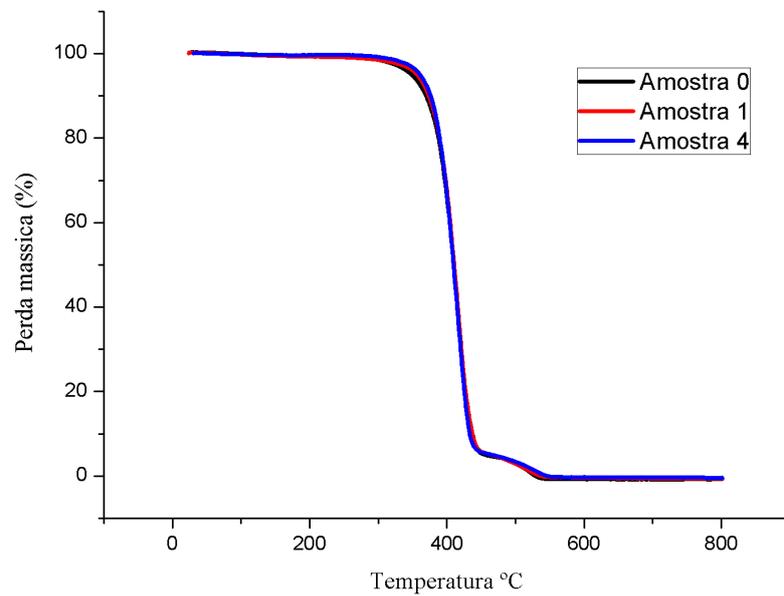
obtendo assim curvas com o pico exotérmico de recristalização seguidas de curvas endotérmicas, que apresentam um pequeno "ombro", que indicam a fusão das amostras (figura 21).

Figura 21 - Curvas de DSC do segundo aquecimento da amostra controle e das amostras extrudadas.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos no ensaio de termogravimetria podem ser vistos no gráfico da figura 22. Observa-se que para as amostras medidas 0, 1 e 4, não houve grandes variações da temperatura de degradação do PBS, ou seja, a prensagem a 150° C sem secagem e a extrusão com prévia secagem não tiveram resultados significativos sobre a estabilidade térmica do PBS, todos sofreram degradação a partir de 400°C.

Figura 22 - Curvas de TGA para diferentes amostras.

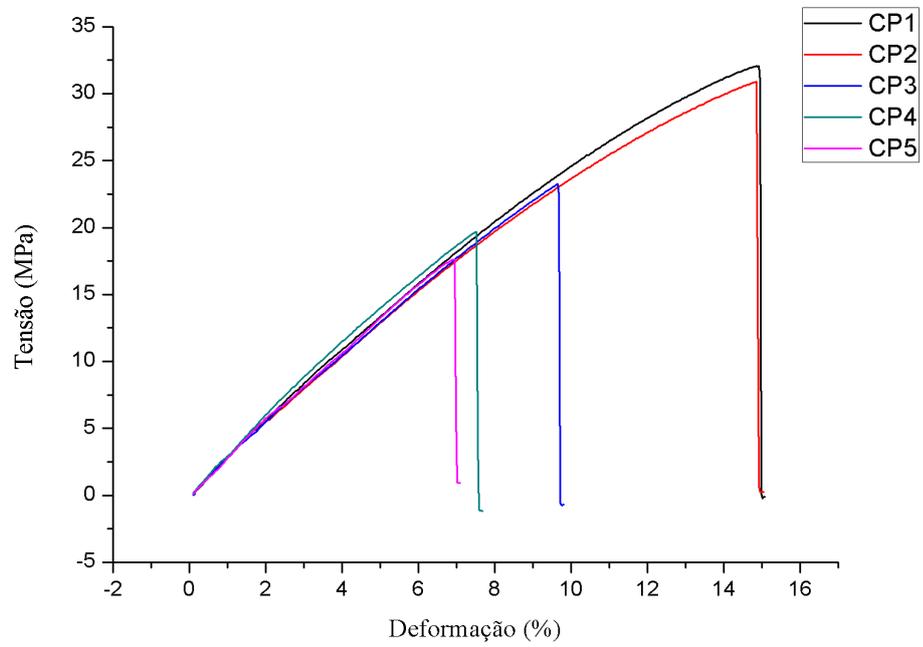
Fonte: Próprio autor.

5.1.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

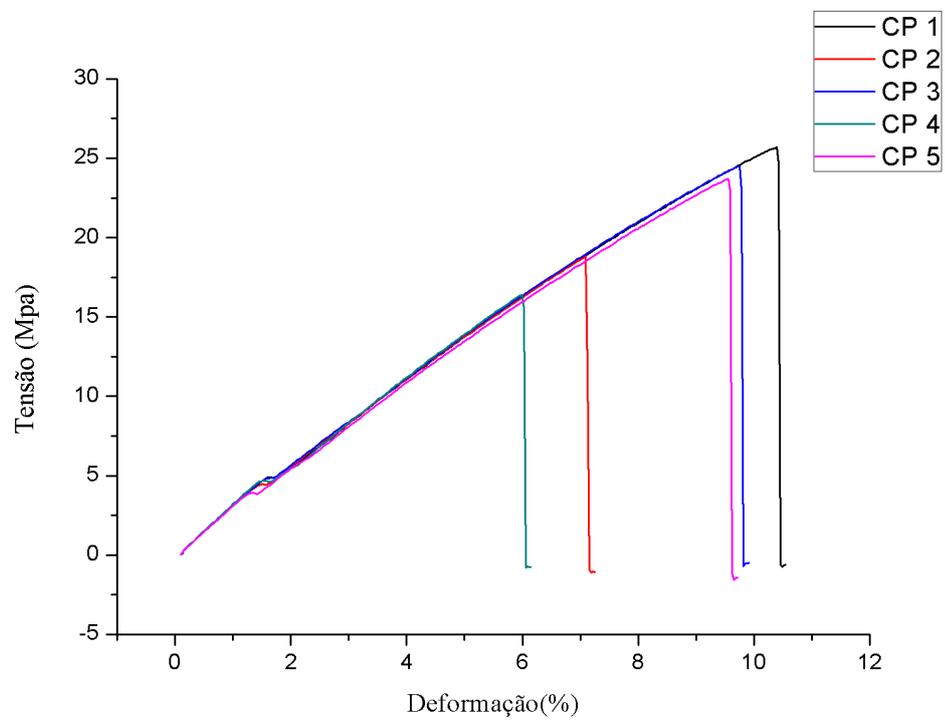
Os gráficos obtidos para os corpos de prova (CP) de cada amostra através dos dados de tensão x deformação dos ensaios de tração podem ser vistos na figura 23. Pode-se observar que todas as amostras tiveram curvas características de materiais com comportamento frágil.

Figura 23 - Gráficos tensão x deformação para todas as amostras.

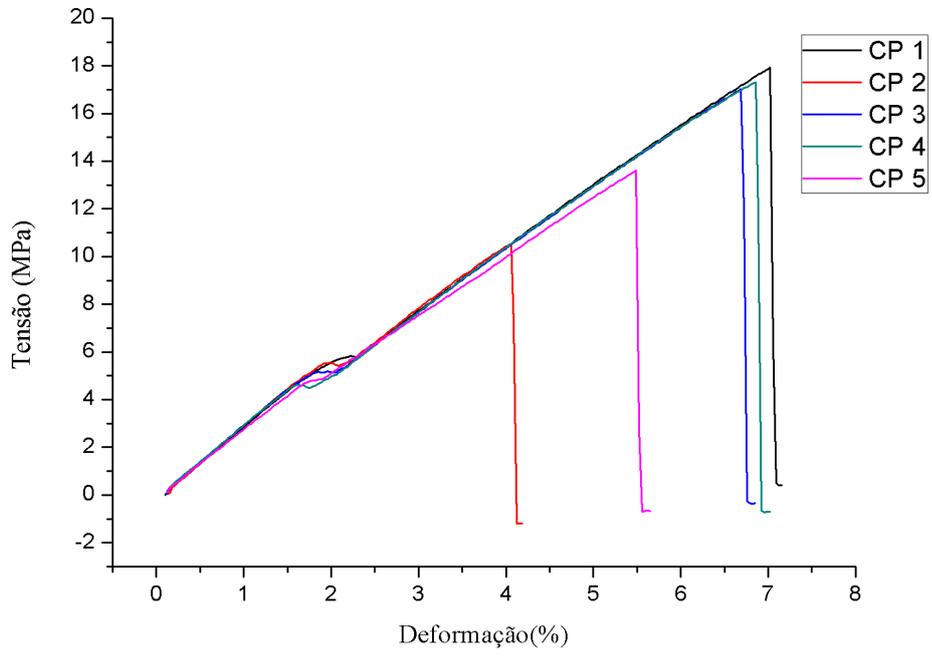
a) Amostra 0



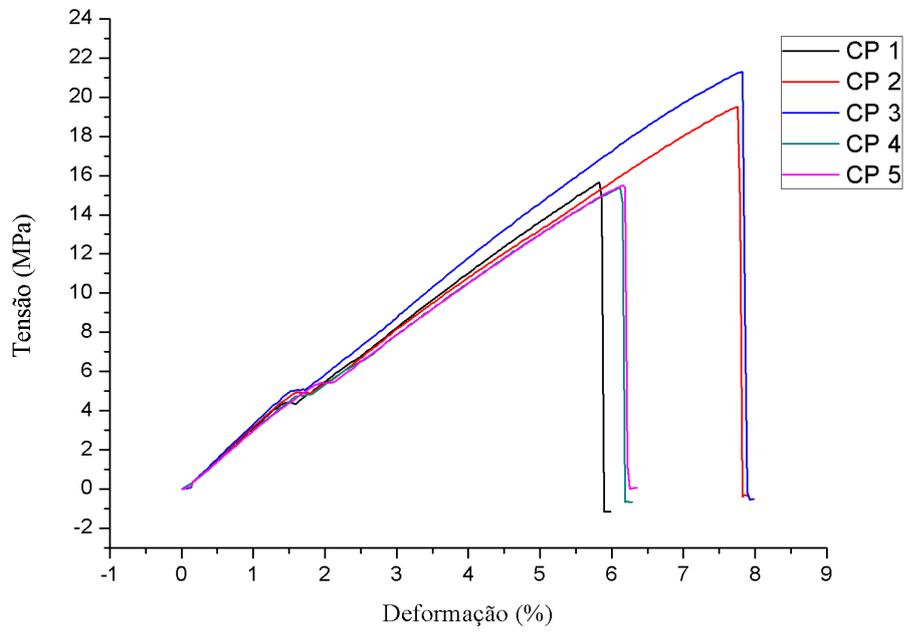
b) amostra 1

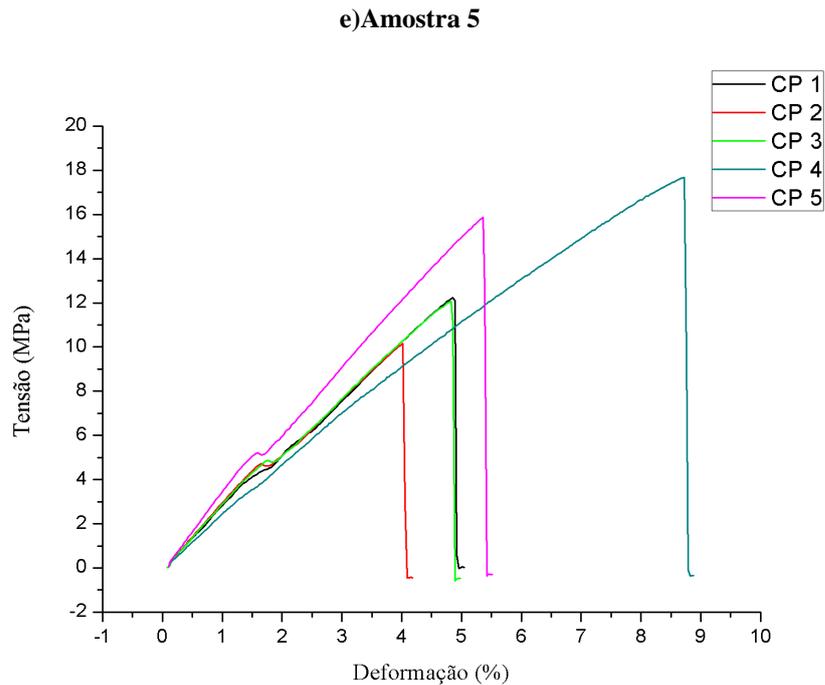


c) Amostra 2



d) Amostra 4





Fonte: Próprio autor

A tabela 9 mostra os valores das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de tração para cada amostra. Considerando o desvio padrão dos resultados de cada amostra, percebe-se que apenas a amostra 5, extrudada sem secagem prévia, teve uma redução da sua tensão de ruptura. Assim, pode-se considerar, como já discutido anteriormente nos ensaios de DSC, que a degradação dessa amostra foi maior.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas das amostras.

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação de ruptura (%)
0	305,0 ± 5,0	24,0 ± 6,0	7,0 ± 2,0
1	332,0 ± 5,0	22,0 ± 4,0	6,0 ± 1,0
2	307,0 ± 9,0	15,0 ± 3,0	4,0 ± 0,8
4	331,0 ± 14,0	17,0 ± 3,0	5,0 ± 0,7
5	302,0 ± 29,0	13,0 ± 3,0	4,0 ± 1,0

Fonte: Próprio autor.

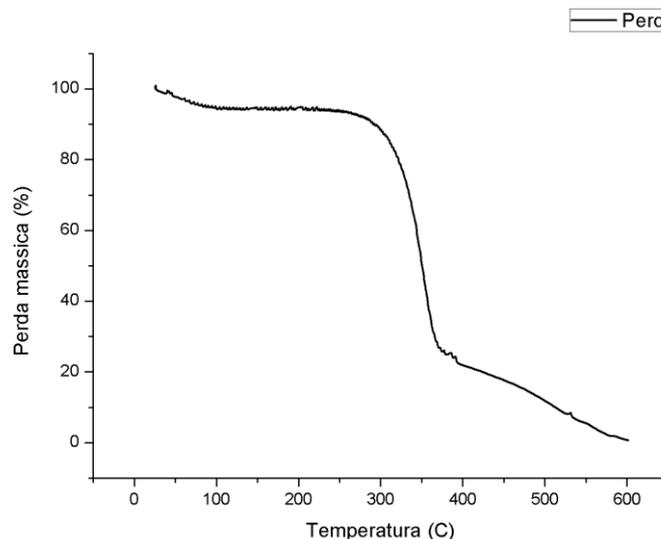
Para as outras amostras, nota-se que as propriedades mecânicas mensuradas não tiveram grandes variações, sendo um resultado satisfatório, pois mostra que a degradação, discutida na análise térmica das amostras não afetou na resistência à tração do PBS

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA CELULOSE

5.2.1. ANÁLISE TÉRMICA

Através do gráfico da figura 24 obtido no ensaio de termogravimetria (TGA), observa-se 3 estágios de perda de massa da celulose branqueada. Na faixa de temperatura entre 40 e 130°C ocorre a desidratação do material, uma vez que presença de umidade na celulose é certa devido à sua alta hidrofiliabilidade. Entre as temperaturas de 130 e 260°C, as fibras apresentam estabilidade térmica, porém entre 260 e 370°C, a celulose tem sua maior perda de massa, que segundo Oliveira et al, em 2009, acontece pela despolimerização, contínua desidratação e pela cisão das cadeias de glicosil. Posteriormente, na faixa seguinte, entre 370 e 600°C, ocorre, em menor velocidade, com a formação de resíduo carbonizado.

Figura 24 - Curva obtida no ensaio de termogravimetria para a celulose branqueada.



Fonte: Próprio autor.

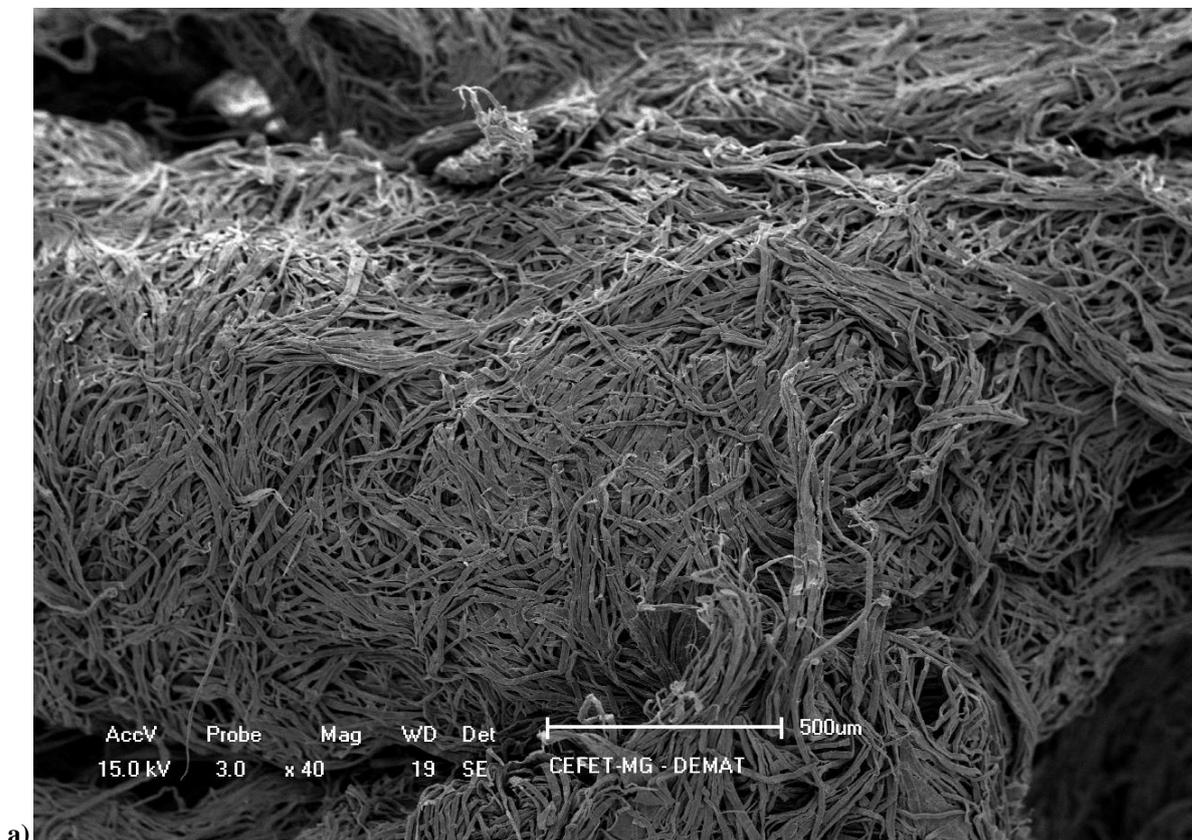
O estudo de Galvani *et al.*, em 2014, estudou as diferenças nas propriedades térmicas de fibras de cascas e ráquis de macaúba com e sem branqueamento. O autor observou que as fibras branqueadas apresentaram maior resistência, pois tiveram um aumento de sua

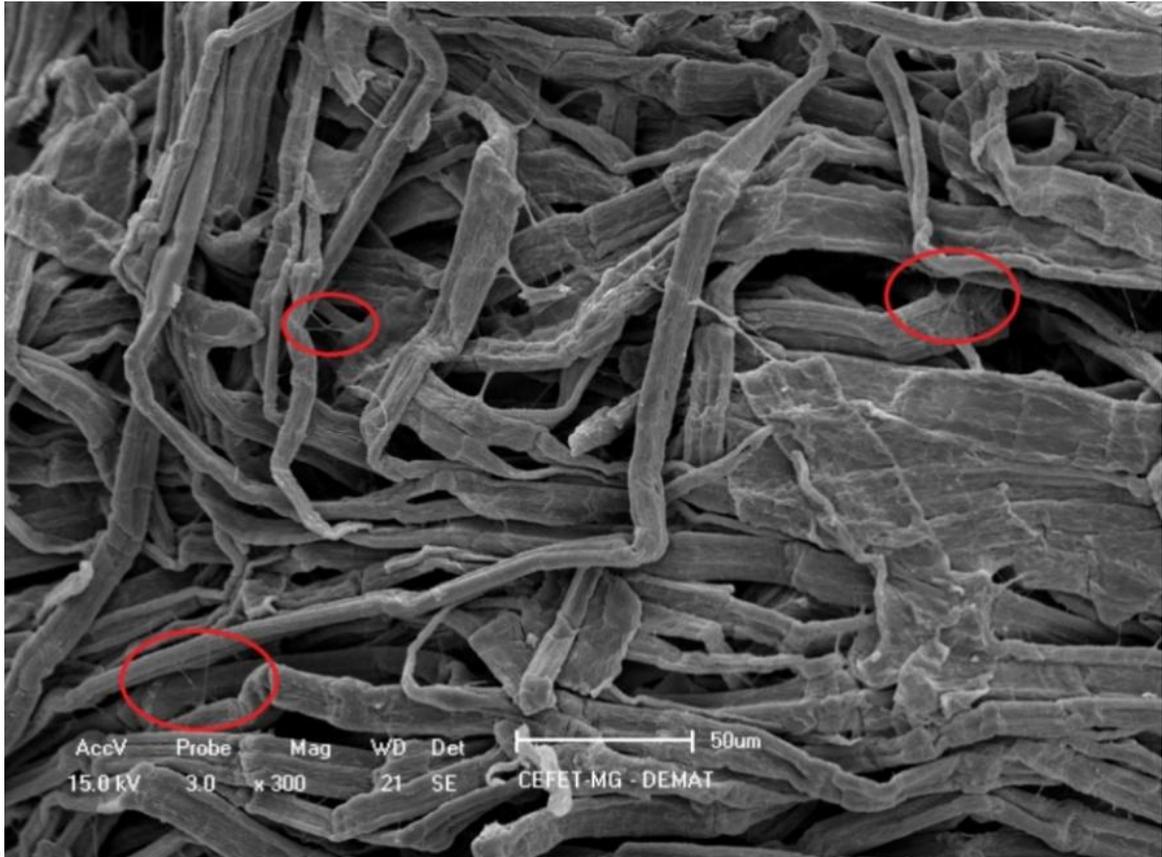
estabilidade térmica, até 250°C, se comparadas com as fibras sem tratamento (até 200°C). A temperatura de degradação encontrada nesse estudo se equivale a temperatura encontrada por Galvani et al, o que mostra que a celulose estudada teve um branqueamento eficaz, tendo uma maior estabilidade térmica e, assim, sendo mais adequada para a incorporação em outros materiais. Esse resultado também mostra que para produção de biocompósito PBS/ celulose é necessário a secagem prévia não só do polímero, mas também das fibras já que esse material apresenta uma grande quantidade de água, conforme observado na análise de TGA.

5.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

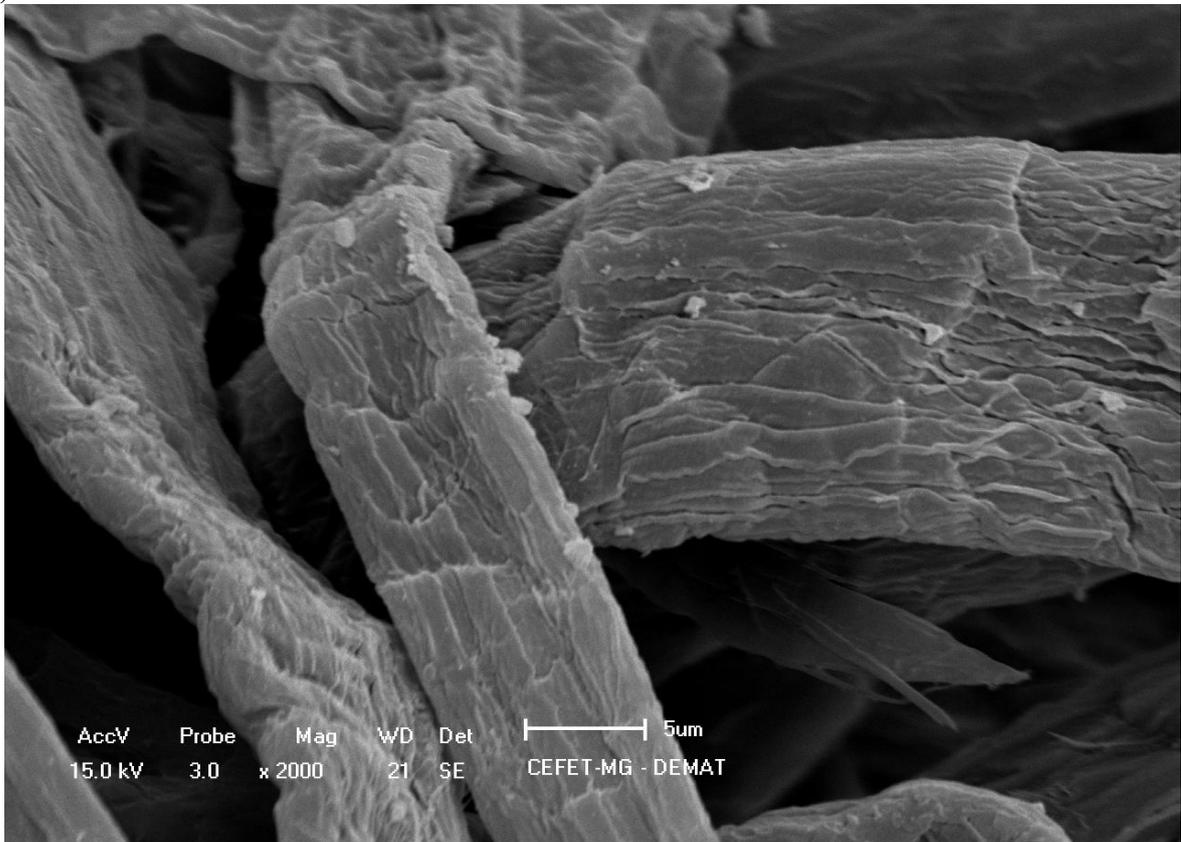
Na figura 25 a seguir é possível visualizar imagens obtidas no MEV da celulose branqueada. Através delas encontrou-se o diâmetro médio das fibras do material: $7,4 \pm 2,5$ μm . Porém não foi possível identificar o comprimento médio das mesmas. Para obtenção dessa informação, o ideal para esse ensaio seria que a celulose em flocos fosse macerada para que as fibras pudessem ser dispersas e ficassem mais espaçadas entre si, tornando possível a visualização de fibras individuais e a medição dos seus comprimentos.

Figura 25 - Imagens da celulose obtidas por microscopia eletrônica de varredura.





b)



c)

Micrografias do ensaio de MEV com diferentes aumentos (a, b e c).

Fonte: Próprio autor.

Observa-se nas micrografias da figura 25 que a celulose branqueada apresenta fibras com formato achatado, compostas por microfibrilas, que são os filamentos fibrosos. Na micrografia b), foram destacadas algumas regiões onde se pode observar a formação de algumas "teias" e filamentos entre as fibras, que segundo Azevedo, em 2011, são estruturas formadas pelo branqueamento da celulose.

Ainda segundo Azevedo, o processo de branqueamento das fibras lignocelulósicas remove as frações de hemiceluloses e de lignina presentes, que são estruturas amorfas, facilitando o acesso a regiões cristalinas da celulose e fazendo com que ocorra uma fibrilação interna na fibra.

6. CONCLUSÕES

Os resultados das análises térmicas e mecânicas para as diferentes condições de prensagem e extrusão mostraram que o PBS deve passar por um processo de secagem antes de qualquer processamento, a fim de evitar a ocorrência de qualquer degradação por hidrólise.

Para as diferentes condições de prensagem concluiu-se que o aumento da temperatura durante o processamento e a presença de umidade geraram uma maior instabilidade na estrutura cristalina, evidenciada através do ensaio de DSC. Assim, a condição ótima de prensagem para o PBS seria com prévia secagem a uma temperatura de 150°C.

Ao variar as condições de extrusão, também foi possível concluir que a secagem deve ser feita previamente ao processamento, uma vez que a amostra úmida obteve estrutura cristalina mais instável e uma queda da sua tensão de ruptura.

A caracterização da celulose branqueada fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose, indicou através da análise de TGA que esse material deve ser processado em temperaturas inferiores a 260°C e que, assim como o PBS, apresenta uma estrutura hidrofílica, observada na queda de massa ocorrida à temperatura de 40°C.

Para a obtenção de novos materiais biocompósitos, formados por PBS incorporados por fibras de celulose branqueada, conclui-se que os materiais podem ser misturados por meio do processo de extrusão, contanto ambos os materiais passem por um processo de secagem em estufa, para a máxima remoção de umidade presente em suas moléculas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para futuros estudos, objetivando a possibilidade de produção de novos materiais sustentáveis para a sociedade, é sugerida a mistura do PBS em forma de pellets e da celulose branqueada em forma de flocos através do processo de extrusão monorosca, com as condições estudadas no presente projeto. Além disso, outra possibilidade a ser trabalhada seria a adição de agentes compatibilizantes com o intuito de melhorar a interface entre os materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMOPOULOU, Eirini. **Poly(butylene succinate): A promising Biopolymer**. 2012. 137p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Atenas.
- AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 2011. 181p. Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- BATISTA, F. B. **Identificação de parâmetros elásticos em placas finas de materiais compósitos**. 2005. 191p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- BRANDALISE, R. N. **Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico)**. 2008. 161p. Tese (doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- CALLISTER, Willian. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume. **Polímeros**, vol. 20, nº 4, p. 295-300, 2010.
- CANDIDO, R. G. **Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado**. 2011. 141p. Dissertação (mestrado em Biotecnologia industrial) – Universidade de São Paulo. Lorena.
- CHATTOPADHYAY, S.T. **Biodegradation of novel chitin biocomposites**. 2014. 105p. Tese (Mestrado em Ciências) – Swinburne University of Technology. Melbourne.
- COMELATO, J. S. **Efeito de reagentes de branqueamento nas propriedades físicas e mecânicas da polpa de celulose kraft de eucalipto**. 2011. 113p. Dissertação (mestrado em Engenharia mecânica) – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá.
- DA SILVA, V. C. **Solventes verdes para biopolímeros: Síntese e aplicação de líquidos iônicos na derivação da celulose**. 2011. 156p. Tese (doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de Polímeros**. 2ª versão online (revisada), 2008.
- DE SALVI, D. T. B. **Membranas Condutoras Iônicas de Celulose Bacteriana**. 2010. 127p. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista. São Paulo.

FERREIRA, L. P.; MOREIRA, A. N.; JUNIOR, F. G. S.; PINTO, J. C. C. D. Preparo de Nanocompósitos de Poli(Succinato de Butileno) (PBS) e Argila Motmorilonita Organofílica via Polimerização In Situ. **Polímeros**, vol. 24, n. 5, p. 604-611, 2014.

FIGUEIREDO, A. S. **Uso de compósitos magnetizáveis baseados em poli (succinato de butileno) para a remoção de petróleo**. 2015. 50p. Dissertação (Graduação em Engenharia de Petróleo da escola politécnica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

FLORES, E. D.; FUNABASHI, M.; KUNIOKA, M. Mechanical Properties and Biomass Carbon Ratios of Poly(butylene succinate) Composites Filled with Starch and Cellulose Filler Using Furfural as Plasticizer. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 112, 3410–3417 (2009).

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos Resíduos plásticos. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 4, 811-816, 2006.

FRIGIERI, T. C. **O efeito da redução de água na lavagem da polpa kraft no branqueamento ECF**. 2012. 80p. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá.

FROLLINI, E.; BARTOLUCCI, N.; SISTI, L.; CELLI, A. Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. **Industrial Crops and Products**, Vol.45, p.160– 169, 2013.

GALVANI, F.; SORRILHA, G. M.; CARMONA, V. B.; MARCONCINI, J. M.; FAVARO, S. P. Branqueamento de ráquis e cascas de macaúba(*acrocomia aculeata* (JACQ). Lodd. Ex mart) visando a obtenção de celulose. In: VII WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO. 2014, Juiz de Fora/MG. **Anais...** Juiz de Fora: Embrapa do Gado de Leite, Setembro, 2014. p. 310-313.

GHANBARZADEH, Babak; ALMASI, Hadi. Biodegradable polymers. **Biodegradation–Life of Science**. Rijeka: InTech, p. 141-185, 2013.

GUTIÉRREZ, M. C.; E ROSA, P. T. V.; DE PAOLI, M. A.; FELISBERTI, M. I. Biocompósitos de Acetato de Celulose e Fibras Curtas de Curauá Tratadas com CO₂ Supercrítico. **Polímeros**, vol. 22, n. 3, p. 295-302, 2012.

JACQUEL, N.; FREYERMOUTH, F.; FENOUILLOT, F.; ROUSSEAU, A.; PASCAULT, J. P.; FUERTES, P.; SAINT-LOUP, R. Synthesis and Properties of Poly(butylene succinate): Efficiency of Different Transesterification Catalysts. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry** vol. 49, p. 5301–5312, 2011.

- JESUS, R. C. **Processamento e caracterização de Biocompósitos de PHB com fibras naturais de coco e sisal acetiladas e não-acetiladas**. 2008. 86p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- LIANG, Z.; PAN, P.; ZHU, B.; DONG, T.; INOUE, Y. Mechanical and Thermal Properties of Poly(butylene succinate)/Plant Fiber Biodegradable Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 115, 3559–3567, 2010 VVC 2009 Wiley Periodicals, Inc.
- MACHADO, A. R. T. ; MARTINS, P. F. Q. ; FONSECA, E. M. B. ; REIS, K. C. Compósitos biodegradáveis a base de polihidroxibutirato-hidroxicaprolato (PHB-HV) reforçado com resíduos do beneficiamento do café. **Revista Matéria**, v. 15, n.3, p. 400-404, 2010.
- MAKHATHA, M. E.; RAY, S. S.; HATO, J.; LUYT, A. S.; BOUSMINA, M. Thermal and Thermomechanical Properties of Poly(butylene succinate) Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Vol.8, 1–11, 2007.
- MILÉO, P. C. **Aplicações da celulose de palha de cana-de-açúcar; obtenção de derivados partindo de celulose branqueada e de biocompósitos com poliuretana obtida a partir de óleo de mamona (*Ricinus communis* L.)**. 2011. 114p. Dissertação (mestrado em Biotecnologia industrial) – Universidade de São Paulo. Lorena.
- MIZUNO, S.; MAEDA, T.; KANEMURA, C.; HOTTA, A. Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes. **Polymer Degradation and Stability** vol. 117, p. 58-65, 2015.
- MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K.; Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. **Journal of applied polymer science**, vol. 132, 2015.
- NAKASHIMA, S.; HOTTA, A.; SOMIYA S. Effect of Reprocessing on the Mechanical Properties of Poly(butylene-succinate). In: INTERNATIONAL CONGRESS AND EXPOSITION, 11. 2008, Orlando. **Anais...** Yokohama: Keio University, 2008.
- OJEDA, T. **Biodegradabilidade de materiais poliméricos**. 2008. 128p. Tese (doutorado em Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.
- OLIVEIRA, F. B.; TEIXEIRA, E. M.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de sisal para atuar como reforço em matrizes biodegradáveis. In : Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros, 10. 2009, Foz do Iguaçu/PR. **Anais...** Foz do Iguaçu: Embrapa, Outubro, 2009.
- OLIVIER, N.C. **Análise de falha da camada polimérica externa de cabos umbilicais**. 2007. 190p. Tese (doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo.

- PANOSSO, G. B. **Análise de critérios de falha baseados em fenômenos físicos para materiais compósitos laminados**. 2011. 144p. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- PINHEIRO, I. F. **Biocompósitos poliméricos de poli(butileno adipato-co-tereftalato) - pbat e fibra natural de munguba, nativa da amazônia (pseudobombax munguba)**. 2012. 115p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- PHUA, Y. J.; CHOW, W. S.; ISHAK, Z. A. M. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 96, p. 1194-1203, 2011.
- RIBEIRO, B. **Estudo da cinética de cristalização e de degradação de compósitos nanoestruturados de poliamida 6,6/ nanotubos de carbono**. 2011. 117p. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá.
- RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes das indústrias de celulose kraft branqueada**. 2008. 137p. Dissertação (mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Universidade de São Paulo. São Carlos.
- RUKA, D. **Biocomposites from Bacterial Cellulose**. 2014. 241p. Tese (Doutorado em Filosofia) - Monash University. Melbourne.
- SADI, R. K. **Estudo da compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli(3-hidroxibutirato)(pp/phb)**. 2010. 137p. Tese (doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. São Paulo.
- SANTOS, S. R. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de eucalyptus grandis x eucalyptus urophylla e do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178p. Dissertação (mestrado em recursos florestais) – Universidade de São Paulo. Piracicaba.
- SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla e Acacia mearnsii para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-solids**. 2012. 100p. Dissertação (mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo. Piracicaba.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, p. 661-671, 2009.

- THIRMIZIR, M. Z. A.; ISHAK, Z. A. M.; TAIB, R. M.; RAHIM, S.; JANI, S. M. Kenaf-Bast-Fiber-Filled Biodegradable Poly(butylene succinate) Composites: Effects of Fiber Loading, Fiber Length, and Maleated Poly(butylene succinate) on the Flexural and Impact Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 122, p. 3055–3063, 2011.
- WAN, C.; CHEN, B. Reinforcement of Biodegradable Poly(butylene succinate) with Low Loadings of Graphene Oxide. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 5094-5099, 2013.
- WANG, K.; JIAO, T.; WANG, Y.; LI, M.; LI, Q.; SHEN, C. The microstructures of extrusion cast biodegradable poly(butylene succinate) films investigated by X-ray diffraction **Materials Letters** vol. 92, p. 334–337, 2013.
- WANG, G.; GUO, B.; XU, J.; LI, R. Rheology, Crystallization Behaviors, and Thermal Stabilities of Poly(butylene succinate)/Pristine Multiwalled Carbon Nanotube Composites Obtained by Melt Compounding. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 121, p. 59–67, 2011.
- XU, J.; GUO, B. H. Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. **Biotechnol.**, vol. 5, p. 1149–1163, 2010.
- YANG, Y.; BOOM, R.; IRION, B.; HEERDEN, D.V.; KUIPER, P.; WIT, H. Recycling of composite materials. **Chemical Engineering and Processing**, vol.51, 53– 68, 2012.
- YOO, E. S.; IM, S. S. Melting Behavior of Poly(butylene succinate) during Heating Scan by DSC. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, Vol. 37, p. 1357–1366, 1999.
- ZHANG, Y.; LU, B.; LV, F.; GUO, W.; JI, J.; CHU, P. K.; ZHANG, C. Recycling of composite materials. Effect of Processing Conditions on Poly(butylene succinate) Foam Materials. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 126, p. 756–761, 2012.
- ZHOU, W.; YUAN, S.; CHEN, Y.; BAO, L. Morphology and Hydrogen-Bond Restricted Crystallization of Poly(butylene succinate)/Cellulose Diacetate Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 124, p. 3124–3131, 2012.