

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

SHEILA CRISTINA CINTRA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PCL E PÓ DE MADEIRA

São José dos Campos

2019

SHEILA CRISTINA CINTRA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PCL E PÓ DE MADEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de São Paulo como
requisito parcial para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Larissa Stieven
Montagna

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Roberto
Passador

São José dos Campos

2019

SHEILA CRISTINA CINTRA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PCL E PÓ DE MADEIRA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de São Paulo como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Dra. Larissa Stieven Montagna

Universidade Federal de São Paulo

Orientador

Prof. Dr. Fábio Roberto Passador

Universidade Federal de São Paulo

Coorientador

Profª. Dra. Ana Paula Lemes

Universidade Federal de São Paulo

Na qualidade de titular dos direitos autorais, em consonância com a Lei de direitos autorais nº 9610/98, autorizo a publicação livre e gratuita desse trabalho no Repositório Institucional da UNIFESP ou em outro meio eletrônico da instituição, sem qualquer ressarcimento dos direitos autorais para leitura, impressão e/ou download em meio eletrônico para fins de divulgação intelectual, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UNIFESP São José dos Campos
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cd Cintra, Sheila Cristina
Desenvolvimento de compósitos de PCL e pó de
madeira / Sheila Cristina Cintra
a Larissa Stieven Montagna; co-orientador Fábio
Roberto Passador. -- São José dos Campos, 2019.
52 p.
Development of PCL/wood powder composites

TCC (Trabalho de Conclusão de Curso -
Engenharia de Materiais) -- Universidade Federal
de São Paulo - Instituto de Ciência e Tecnologia,
2019.

1. Policaprolactona. 2. Pó de madeira. 3.
Compósitos. 4. Polímeros biodegradáveis. I.
Montagna, Larissa Stieven , orient. II. Passador,
Fábio Roberto ,co-orient. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à Deus por me proporcionar todas as oportunidades que tive e que ainda terei.

Aos meus pais, José Mauri e Nadir, e aos meus irmãos, Paulo e Rafael, por estarem comigo em todas as etapas da minha vida e por me incentivarem, ajudarem e apoiarem em todos os momentos.

À minha orientadora, Profa. Dra. Larissa Stieven Montagna, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Fábio Roberto Passador, pela dedicação e tempo nas leituras, ensaios e revisões deste trabalho, além dos conselhos e ensinamentos que pretendo levar para minha vida profissional e pessoal.

À professora Dra. Ana Paula Lemes, por aceitar participar da banca examinadora e disponibilizar seu tempo para o aprimoramento deste trabalho.

A todos os professores da Universidade Federal de São Paulo, por todo o aprendizado adquirido durante a graduação que foram fundamentais para cumprir essa etapa da minha vida acadêmica.

A Universidade Federal de São Paulo, pela infraestrutura.

Aos meus colegas do laboratório da TecPBio, por me ajudarem na construção deste trabalho.

Aos meus amigos, por estarem comigo e fazerem desta caminhada mais leve, através de conselhos, incentivo, ajuda e risadas.

RESUMO

Materiais poliméricos são bastante utilizados em diversos setores devido à sua alta resistência à degradação. A maioria dos polímeros, contudo, são provenientes de fontes não renováveis e podem comprometer o meio ambiente caso seja feito um descarte inadequado. Visando diminuir os impactos ambientais, o presente Trabalho de Conclusão de Curso propôs o desenvolvimento de compósitos a partir de policaprolactona (PCL), um polímero biodegradável, reforçado com pó de madeira (PM) com teores de 0, 5 e 15% em massa dessa carga natural. Os corpos de prova foram obtidos por meio de uma extrusora de dupla rosca, seguido por prensagem à quente. Foram realizados ensaios de absorção de água, ângulo de contato, envelhecimento em estufa, resistência ao impacto Izod, dureza Shore D e resistência à tração uniaxial. Por fim, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Pelos resultados encontrados, notou-se que é possível desenvolver compósitos a base de PCL e pó de madeira como reforço, sem nenhum tratamento superficial a partir de uma extrusora, apresentando grande potencial para substituir polímeros de fontes não renováveis. Observou-se que a presença do reforço contribui na degradação por hidrólise devido ao seu caráter hidrofílico. Conforme o aumento no teor de PM, principalmente para o PCL/15% PM, o material se tornou mais rígido devido ao aumento do módulo elástico correspondente a 61% em relação ao PCL puro. Ao analisar a morfologia dos corpos de prova, os compósitos de PCL com de PM apresentaram, de maneira geral, boa adesão interfacial com a matriz polimérica. Por sua vez, o compósito de PCL com adição de 5% em massa de PM apresentou resultados bastante satisfatórios em relação às propriedades mecânicas e térmicas, com uma boa interação com a matriz de PCL.

Palavras-chaves: Policaprolactona. Pó de madeira. Compósitos. Polímeros biodegradáveis.

ABSTRACT

Development of PCL/wood powder composites

Polymers are widely used in various sectors due to their high resistance to degradation. Such polymers, however, are from non-renewable sources and can be environmentally harmful if it is made improper disposal. In order to reduce the environmental impacts, the present work propose the development of composites based on polycaprolactone (PCL), a biodegradable polymer, reinforced with wood powder (WP) with 0, 5 and 15 wt%. The specimens were extruded followed by hot pressing. Water absorption, contact angle, greenhouse aging tests was performed such as Izod impact tests, Shore D hardness, and tensile test. Finally, the analysis of SEM and DSC were carried out. From the results, it is possible to develop composites based on the mixture of PCL and wood powder as natural filler without any surface treatment using an extruder while being capable to achieve the great potential for replacement of polymers from non-renewable sources. It was noticed that the presence of natural filler contributes to degradation by hydrolysis due to its hydrophilic character. As the WP content increases, specially for PCL/15% WP, the samples becomes more rigid due to the elastic modulus increase corresponding to 61% in comparison with the pure PCL. In general, good interfacial adhesion between the polymeric matrix and wood powder was observed. In turn, the PCL/WP composite with the addition of 5 wt% WP presented satisfactory results regarding the mechanical and thermal properties with good interaction between WP and PCL matrix.

Keywords: Polycaprolactone. Wood Powder. Composites. Biodegradable Polymers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Resíduos plásticos recicláveis, gerados e recuperados, no período 2012-2017 (ton/dia).	20
Figura 2 - Estrutura química do PCL.....	21
Figura 3 - Exemplos da utilização da madeira plástica.....	26
Figura 4 – Exemplos de embalagens cosméticas de polímero com pó de madeira.....	28
Figura 5 - Fluxograma dos procedimentos metodológicos.....	29
Figura 6 - Corpos de prova obtidos após prensagem à quente.....	30
Figura 7 – Perda de umidade (%) do pó de madeira através da secagem em estufa à 80 °C por 24 horas.....	33
Figura 8 - Absorção de água (%) para amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM após ensaio de absorção de água por 7 dias à 40°C.....	34
Figura 9 - Estrutura química da celulose.....	35
Figura 10 - Valor médio e imagens do ângulo de contato das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM.....	36
Figura 11 - Análise visual das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM, antes (a) e após o ensaio de absorção de água realizado à 40 °C por 7 dias (b).	36
Figura 12 - Perda de massa (%) após o ensaio de envelhecimento em estufa realizado à 40 °C por 7 dias para amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM.....	37
Figura 13 - Análise visual das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM antes (a) e após o ensaio de envelhecimento em estufa à 40°C por 7 dias (b).....	38
Figura 14 - Micrografia do pó de madeira com ampliações de (A) 250x e (B) 500x.....	39
Figura 15 - Micrografias de MEV: PCL puro (A) 1000x (B) 4000x; PCL/5% PM (C) 1000x (D) 4000x, e PCL/15% PM (E) 1000x (F) 4000x.....	40
Figura 16 - Resistência ao impacto Izod para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM para tempo inicial, após envelhecimento em estufa e após ensaio de absorção de água.	41
Figura 17 - Dureza (Shore D) para o PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM para tempo inicial, após envelhecimento em estufa e ensaio de absorção de água.....	43
Figura 18 - Tensão máxima para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM obtido	

pelo ensaio de tração.	44
Figura 19 - Módulo elástico, para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM obtido pelo ensaio de tração.	44
Figura 20 - Deformação, em porcentagem, para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM obtido pelo ensaio de tração.....	45
Figura 21 - Termogramas: 1º Aquecimento (A), resfriamento (B), 2º Aquecimento (C) e 2ºaquecimento com ampliação da região da temperatura de fusão (D).	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação de polímeros biodegradáveis.	21
Tabela 2: Principais aditivos usados na fabricação de madeira plástica e sua utilidade.....	26
Tabela 3: Valor da resistência ao impacto das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM, no tempo inicial, após envelhecimento em estufa e após ensaio de absorção de água.	41
Tabela 4: Resultados da análise térmica de DSC no 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABELPRE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Borra de café
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FC	Fibra de coco
HIPS	Poliestireno de alto impacto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCL	Policaprolactona
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PHBV	Poli(hidroxibutirato- <i>co</i> -valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PM	Pó de madeira
PMVA	Produtos de Maior Valor Agregado
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_f	Entalpia de fusão (J/g)
$\Delta H_{f_{100\%}}$	Entalpia de fusão do PCL hipoteticamente 100% cristalino (136 J/g)
M_f	Massa final (g)
M_i	Massa inicial (g)
M_w	Massa molar ponderal média (g/mol)
T_c	Temperatura de cristalização (°C)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
T_m	Temperatura de fusão (°C)
X_c	Grau de cristalinidade (%)
Θ	Ângulo de contato (°)
W	Fração mássica do polímero

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivos.....	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Polímeros: Sintéticos e Naturais	19
3.1.1 Policaprolactona (PCL).....	21
3.2. Madeira	22
3.3 Compósitos Biodegradáveis: polímero e carga natural.....	23
3.3.1 Madeira Plástica	25
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1. Materiais	28
4.2. Métodos	29
4.2.1 Perda de umidade do pó de madeira	29
4.2.2 Processamento dos Compósitos de PCL/pó de madeira	29
4.2.3 Ensaio de Absorção de Água	30
4.2.4 Ângulo de Contato.....	30
4.2.5 Envelhecimento Térmico em Estufa.....	31
4.2.6 Ensaio Mecânicos	31
4.2.7 Caracterização Morfológica	32
4.2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1. Perda de Umidade do Pó de Madeira	33
5.2. Ensaio de Absorção de Água	33

5.2. Ensaio de Envelhecimento em Estufa	37
5.3. Caracterização Morfológica.....	39
5.4. Ensaio Mecânicos	41
5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
6. CONCLUSÕES	48
7. REFERÊNCIAS.....	49

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos se tornaram abundantes em nosso cotidiano, devido a sua alta facilidade de processamento associado a um baixo custo. Porém, esse alto consumo vem produzindo elevada quantidade de resíduos poliméricos, gerando grande impacto ambiental. Isto é agravado quando se trata de polímeros não biodegradáveis, que podem levar anos para se degradar e aplicados em produtos de vida curta de prateleira. Em vista disso, há uma crescente busca na diminuição do impacto ambiental, por meio do reaproveitamento dos resíduos e em pesquisas de desenvolvimento de novos materiais que sejam menos nocivos ao ambiente, como a utilização de polímeros biodegradáveis, polímeros verdes e biopolímeros (BRITO *et al.*, 2011).

Os polímeros biodegradáveis são materiais que, quando submetidos e expostos em condições propícias, como umidade, temperatura, radiação ultravioleta, pH do solo, entre outros fatores, além das ações de microrganismos, por exemplo bactérias, fungos e algas, se degradam em pouco tempo. Como resultado, esses polímeros podem ser convertidos em água, gás carbônico e gás metano, entre outros componentes celulares microbianos (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016).

Os polímeros biodegradáveis podem ser sintetizados a partir de várias fontes. Os polissacarídeos, por exemplo, podem ser obtidos a partir de fontes naturais renováveis (batata, celulose, milho e cana-de-açúcar) ou de fonte animal (seda, lã, proteínas, quitosana e quitina) (LANDIM *et al.*, 2016; GERMINIANI, 2017). Existem ainda polímeros biodegradáveis obtidos a partir da síntese de bactérias sobre pequenas moléculas, como poli(hidroxitirato) (PHB) e o poli(hidroxitirato-co-valerato) (PHBV) (LANDIM *et al.*, 2016).

O policaprolactona (PCL) é um poliéster sintético e alifático que pode ser obtido por meio da polimerização por policondensação do ácido 6-hidróxi-capróico ou por abertura de anel da ϵ -caprolactona. Este polímero apresenta boas propriedades mecânicas como resistência ao impacto e flexibilidade, sendo esta última característica definida devido à baixa temperatura de transição vítrea, que se encontra por volta de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (GERMINIANI, 2017). Além de possuir boa biocompatibilidade, o PCL pode ser biodegradado e, portanto, pode ser empregado em diversas aplicações.

Além dos polímeros biodegradáveis, a fabricação de compósitos que utilizem esse tipo de polímero também se apresenta como uma estratégia viável para o desenvolvimento sustentável, já que esses materiais são mais fáceis de serem degradados ou assimilados pela natureza e possuem

algumas propriedades que podem ser superiores a dos materiais puros (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016). A madeira plástica é um exemplo de compósito que é produzido a partir de um polímero, com a adição de cargas naturais, por exemplo, fibras vegetais e serragem de madeira. Possui aplicação semelhante à da madeira comum, podendo, por exemplo, ser colada, serrada e parafusada (YAMAJI; BONDUELLE, 2004; CABRAL *et al.*, 2004).

Por ser de baixo custo, possuir baixa massa específica, baixa abrasão e ser biodegradável, o pó de madeira vem sendo estudado por pesquisadores como componente de reforço para compósitos de madeira plástica (POLETTO, 2017). Além disso, a utilização do pó de madeira para produção de compósitos biodegradáveis contribui também para redução do impacto ambiental das atividades humanas, uma vez que a própria indústria madeireira gera muitos rejeitos, como a serragem e o pó de madeira, durante o processo de transformação de toras de madeira em outros produtos. Esses resíduos, se não forem tratados corretamente, acabam prejudicando o meio ambiente, ao contaminar a água, o solo e o ar (ALTENHOFEN *et al.*, 2018).

Os resultados alcançados por alguns estudos mostraram que os compósitos que utilizam pó de madeira como reforço em polímeros, como polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD), apresentam redução nas temperaturas de processamento, maior módulo elástico e, conseqüentemente, maior rigidez, quando comparados às mesmas propriedades da matriz polimérica original (POLETTO, 2017).

Dado as seguintes razões, para se desenvolver uma madeira plástica, o PCL é uma boa opção como matriz polimérica, pois além de ser biodegradável apresenta propriedades similares aos polímeros de fontes não-renováveis, tornando-os substituíveis. Para possíveis aplicações, esta madeira plástica pode ser utilizada como tubetes na produção de mudas no setor agrícola e, também, como embalagens para cosméticos.

Desta forma, o presente Trabalho de Conclusão de Curso visou o desenvolvimento de compósitos de PCL com a incorporação de 5 e 15 % em massa de pó de madeira, com o intuito de obter um material biodegradável com propriedades térmicas, mecânicas, físicas e morfológicas similares ou melhoradas, além da biodegradabilidade após sua vida útil, e que possa vir a substituir materiais oriundos de fontes não renováveis aplicados a produtos de curto tempo de prateleira, contribuindo com a redução de resíduos gerados e minimizando os impactos ao meio ambiente.

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Na sociedade moderna, o volume de atividade econômica e padrão de desenvolvimento tecnológico de grande parte dos países contribuem para uma elevação na geração de resíduos sólidos. A maioria desses resíduos é resultado do consumo de produtos industrializados, que precisam de embalagens (plásticas, de papelão, de vidro etc.) para seu armazenamento (LANDIM *et al.*, 2016).

Dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABELPRE, 2018) mostram que o Brasil, em 2017, gerou um total aproximado de 78,4 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos¹ (RSU), dos quais 42,3 milhões de toneladas de RSU foram dispostas em aterros sanitários, 29,2 milhões de toneladas foram despejados em lixões ou aterros controlados que não possuem controles de proteção ao meio ambiente e 6,9 milhões de toneladas não foram coletadas e tiveram destinação imprópria. A ABELPRE (2018) aponta ainda que 29,6% dos municípios brasileiros não possui nenhuma iniciativa de coleta seletiva, isto é, da separação dos materiais que podem ser reciclados.

O descarte incorreto desses resíduos, porém, pode causar degradação da natureza, ao poluir os rios, o solo e os mares. Assim, para que possa existir um desenvolvimento sustentável é preciso que os países utilizem produtos originados de recursos naturais renováveis. Essa preocupação tem por propósito evitar o desperdício e garantir que as gerações futuras também tenham acesso a esses recursos naturais (LANDIM *et al.*, 2016). A Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento (1991 *apud* LANDIM *et al.*, 2016, p. 86) "considera o desenvolvimento sustentável aquele que não degrada a natureza para satisfazer às necessidades da geração presente, ou seja, não compromete as necessidades das gerações futuras". Dentre as estratégias utilizadas para a questão dos resíduos sólidos podem ser citadas a reciclagem, a utilização de polímeros verdes e de polímeros biodegradáveis (LANDIM *et al.*, 2016).

A reciclagem diz respeito ao processo que transforma resíduos sólidos em insumos ou produtos novos, ao alterar suas propriedades físicas físico-químicas ou biológicas (LANDIM *et al.*, 2016). Dessa forma, ela contribui para que exista redução da acumulação de resíduos (CABRAL *et al.*, 2016). No entanto, ao se considerar os diversos tipos de polímeros que existem, a reciclagem

¹ Resíduos sólidos urbanos são qualquer material, substância ou objeto, resultante de atividades humanas, que são descartados em estado sólido ou semissólido, seja de origem doméstica, comercial ou industrial (ALVES, 2019).

torna-se um processo complexo e, em alguns casos, custoso, pois seus produtos resultantes geralmente possuem menor valor de venda (LANDIM *et al.*, 2016).

Os polímeros verdes possuem as mesmas características finais dos polímeros de origem fóssil. Contudo, eles são classificados como sustentáveis, porque durante a sua produção, processamento ou degradação o impacto ambiental que geram é menor do que o gerado pelos polímeros convencionais (LANDIM *et al.*, 2016). Sua origem se dá a partir de fontes renováveis, como celulose, cana-de-açúcar e milho, e podem ser reutilizados ou reciclados. Apesar disso, "vale ressaltar que muitos ligam a palavra 'verde' como se fosse 'biodegradável' e não procede. Um polímero 'verde' é dito sustentável e não necessariamente biodegradável" (LANDIM *et al.*, 2016, p. 88).

Por sua vez, os polímeros biodegradáveis são aqueles materiais que, em condições favoráveis, conseguem ser degradados em semanas ou meses na natureza. Esse tipo de polímero tem sido objeto de pesquisas na área das Ciências dos Materiais devido ao seu menor impacto ambiental (BRITO *et al.*, 2011).

A partir deste contexto, o presente Trabalho de Conclusão de Curso, ao desenvolver compósitos utilizando uma matriz polimérica biodegradável (PCL) e pó de madeira como carga natural, se justifica pela possibilidade de desenvolvimento de um material alternativo ao uso de polímeros puros e contribui também para um melhor reaproveitamento dos rejeitos do setor madeireiro.

2.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis de matriz policaprolactona (PCL) e pó de madeira como carga natural, de modo que possam substituir os polímeros derivados de fontes não renováveis, uma vez que sua utilização e descarte incorretos geram impactos ambientais.

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- Avaliar o efeito da adição de diferentes teores de pó de madeira no processamento por extrusão de rosca dupla em compósitos biodegradáveis de PCL e pó de madeira;
- Avaliar o efeito da adição do pó de madeira quanto à absorção de água e envelhecimento

em estufa do PCL puro e dos compósitos produzidos;

- Estudar o efeito da adição do pó de madeira propriedades físicas, térmicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos em matriz de PCL.

3. REVISÃO DA LITERATURA

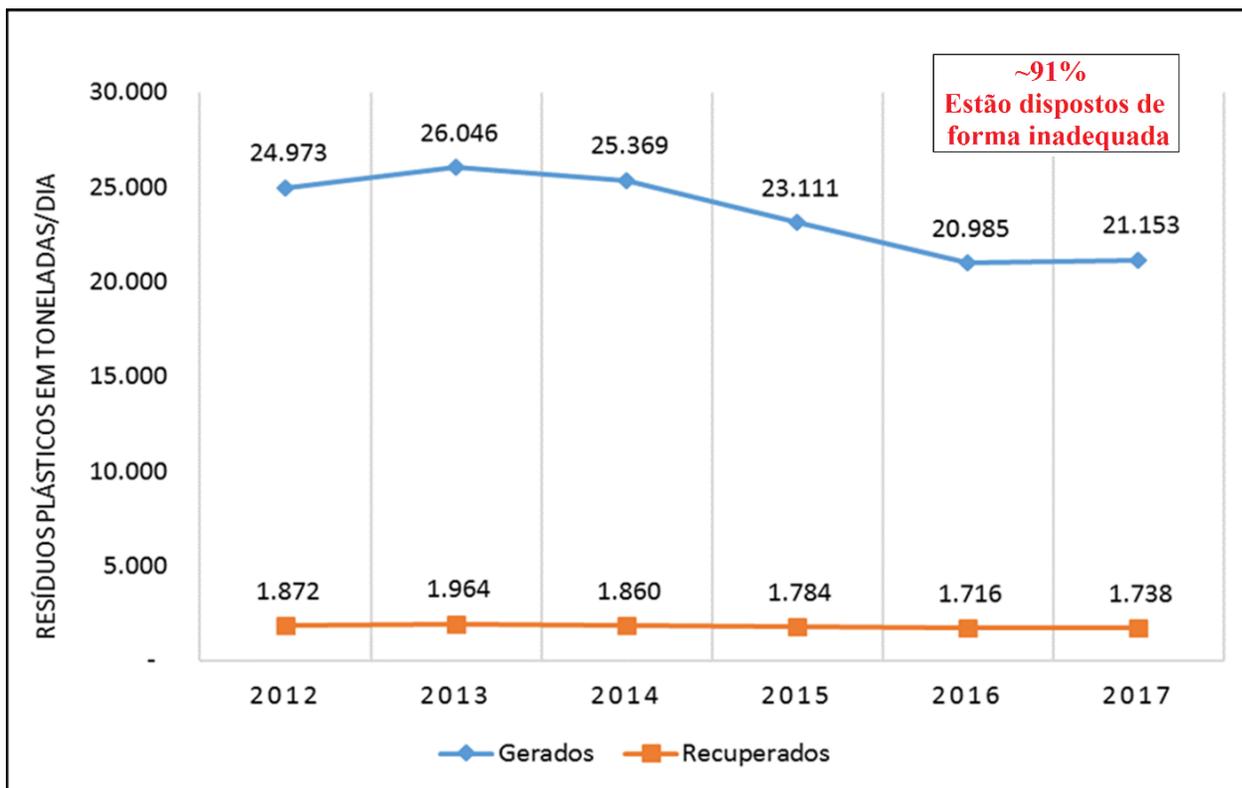
3.1 Polímeros: Sintéticos e Naturais

Os polímeros são definidos como macromoléculas compostas pela repetição de pequenas e simples unidades químicas, denominadas meros (BILLMEYER, 1984). A matéria-prima para fabricação de um polímero é o monômero. Assim, dependendo do tipo do monômero, da quantidade de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros podem ser divididos em: plásticos, borrachas e fibras. Os plásticos são materiais poliméricos de alta massa molar; as borrachas são polímeros naturais ou sintéticos que, em temperatura ambiente, podem sofrer deformação de seu comprimento original em pelo menos duas vezes; e as fibras são termoplásticos altamente orientados em que seu comprimento é, no mínimo, 100 vezes maior que o diâmetro (CANEVAROLO JR., 2002).

Os polímeros podem ser derivados de diversas fontes, renováveis e não renováveis, sendo de origem natural ou sintética. Os polímeros naturais são aqueles originados em plantas e animais, como a borracha natural, a lã, o algodão, a madeira e o couro, e são utilizados há séculos pelos seres humanos para as mais diversas aplicações enquanto que os polímeros sintéticos são aqueles que foram desenvolvidos pelo homem no meio científico (CALLISTER JR., 2002).

Os polímeros derivados de fonte não renováveis, como o petróleo, são bastante utilizados na sociedade moderna devido a sua elevada resistência a degradação, porém isso também representa um problema, pois, em casos de descarte inadequado, esses materiais levam séculos para se decomporem (LIMA, 2017). A reciclagem é um método de reaproveitamento e transformação de materiais poliméricos em outros materiais utilizáveis (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006), porém apenas 8,2% dos resíduos recicláveis plásticos no Brasil são efetivamente recuperados (ABELPRE, 2018). A Figura 1 apresenta um gráfico da comparação entre a quantidade de resíduos plásticos recicláveis gerados e os efetivamente recuperados no Brasil nos últimos anos (2012-2017).

Figura 1 - Resíduos plásticos recicláveis, gerados e recuperados, no período 2012-2017 (ton/dia).



Fonte: Elaboração própria, a partir de dados da ABELPRE (2018).

Pela leitura da Figura 1, para o ano de 2017, de 21.153 toneladas de resíduos plásticos que foram gerados no ano, apenas 1.738 toneladas foram efetivamente recuperados. Isto representa que aproximadamente 91% de todo resíduo plástico que poderia ser recuperado, estão dispostos de forma inadequada e acabam comprometendo o meio ambiente, como solos e mares.

Essas preocupações com questões ecológicas e do impacto ambiental do descarte dos resíduos poliméricos, têm sido objeto de pesquisas que buscam materiais biodegradáveis quando depositados no meio ambiente. Assim, o uso de materiais poliméricos biodegradáveis apresenta-se como uma estratégia viável para esse propósito, já que esses materiais são mais facilmente assimilados pela natureza (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016). A Tabela 1 apresenta alguns exemplos de polímeros biodegradáveis de origem natural e sintética.

Tabela 1: Classificação de polímeros biodegradáveis.

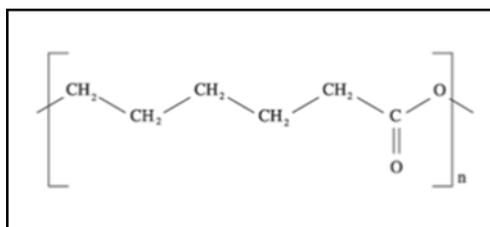
POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	
<u>Naturais</u>	<u>Sintéticos</u>
1. Polissacarídeos	1. Poli (amidas)
Amido	2. Poli (anidridos)
Celulose	3. Poli (amida-enaminas)
Quitina	4. Poli (álcool vinílico)
2. Proteínas	5. Poli (acetato de vinila)
Colágeno/Gelatina	6. Poliésteres
Elastina	Policaprolactona
3. Poliésteres	7. Poli (óxido de etileno)
Poli (hidróxi alcanóatos)	8. Algumas poliuretanas
4. Outros polímeros	9. Poli (fosfazinas)
Lignina	10. Poli (imino carbamatos)
Lipídeos	11. Alguns poli (acrilatos)

Fonte: Adaptado de Ozaki (2003, p.16).

3.1.1 Policaprolactona (PCL)

Materiais poliméricos biodegradáveis possuem a característica de serem mais facilmente degradados ou assimilados pela natureza, em comparação com aqueles oriundos de fontes não-renováveis. O policaprolactona (PCL) é um exemplo de polímero biodegradável proveniente de um poliéster alifático, parcialmente cristalino e de caráter hidrofóbico (LIMA, 2017; GERMINIANI, 2017). A Figura 2 apresenta a estrutura química (mero) do polímero formado por grupo éster.

Figura 2 - Estrutura química do PCL.



Fonte: Lima (2017, p. 19).

Segundo Germiniani (2017), entre as características do PCL podem ser citadas a baixa temperatura de fusão cristalina (T_m), que varia entre 55 e 60 °C, e baixa temperatura de transição vítrea (T_g), a aproximadamente -60 °C. Devido a sua baixa T_m , o processamento deste polímero se torna mais desafiador. Além disso, o PCL possui boa solubilidade para grande parcela dos solventes convencionais, apresenta boa flexibilidade, alta resistência ao impacto e é biocompatível, ou seja, em condições fisiológicas, a sua degradação gera produtos atóxicos. (GERMINIANI, 2017, p. 34).

O PCL vem sendo bastante utilizado como matriz polimérica na fabricação de compósitos devido às suas boas propriedades físicas, quando comparado a outros polímeros biodegradáveis (LIMA, 2017). No estudo realizado por Mei e Oliveira (2017), os autores desenvolveram um compósito utilizando o PLC como matriz polimérica e um reforço de origem natural, a borra de café acetilada, em diferentes porcentagens (PCL/5% BC, PCL/10% BC e PCL/20% BC). Como resultados, verificaram que adição de borra de café contribui para acelerar processo de degradação do material em solo, quando comparado ao PLC puro. Além disso, o compósito desenvolvido apresentou ganhos do módulo elástico de aproximadamente 57% ao se comparar ao PCL puro, o que demonstra que há potencial para sua utilização em atividades que necessitem de alta rigidez.

Lima (2017), por sua vez, preparou um compósito de matriz de PCL, com reforço de fibra de coco, variando sua composição entre 0 e 30% em massa de fibra. Em seus resultados, o autor indicou que um aumento na quantidade utilizada de fibra leva a um aumento na viscosidade do fundido e a uma diminuição no índice de pseudoplasticidade do compósito. Além disso, quando o teor de fibra era maior que 20% em massa, havia indícios de degradação incipiente nos compósitos. Por fim, a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicou que a presença da fibra de coco antecipa o processo de cristalização da matriz, que ocorre em temperaturas mais altas. Para o autor, os compósitos de PCL reforçados com fibra de coco são uma opção interessante, pois tornam o polímero mais leve, mais rígido, mais barato e com boa resistência a tração.

3.2. Madeira

A madeira é considerada um material de origem natural, renovável e biodegradável, amplamente utilizada na construção civil desde estruturas de casas à base de madeiras ou como objeto de decoração, por exemplo, uma mesa de jantar (POLETTI, 2017). Descrito como um material heterogêneo, ele apresenta uma boa diversidade estrutural e química originando diversas

propriedades como baixa massa específica e durabilidade, além de apresentar excelente resistência à compressão, flexão, tração e cisalhamento (KLOCK *et al.*, 2005).

Durante o processo de transformação da indústria madeira, a quantidade de resíduos gerados pode variar dependendo de alguns fatores, como a espécie de madeira que é utilizada, da qualidade da mão de obra empregada e das máquinas e técnicas aplicadas para laminação das toras. A madeira serrada de eucalipto, por exemplo, tem rendimento médio de 43,8%, enquanto que as toras de pinus possuem, em média, rendimento de 49,0% (ALTENHOFEN *et al.*, 2018). Esses valores demonstram que é grande a quantidade de resíduos gerados pela indústria de transformação de madeira e reforça a necessidade de melhor reaproveitamento desses resíduos (YAMAJI; BONDUELLE, 2004).

Os resíduos advindos do setor madeireiro podem ser classificados em relação às suas dimensões e tipo de processamento. Nesse sentido, existem: i) serragem, resultado da operação com serras e são de menor dimensão; ii) cepilhos, advindos de operações com plainas e beneficiadoras; e iii) lenha, resíduos maiores advindos de todo tipo de indústria de transformação da madeira e incluem aparas, costaneiras, restos de lâminas e topos de toras (CABRAL *et al.*, 2016; HILLIG *et al.*, 2006). Dentre esses resíduos da indústria madeireira, segundo Cabral *et al.* (2016, p. 5), "para a produção de madeira plástica, os resíduos utilizados são aqueles que apresentam menor dimensão, se encaixando melhor a serragem ou o pó de madeira". Pereira *et al.* (2018, p. 24) explicam que o pó de madeira é formado por "faces de fibras", isto é, a parede celular de células mortas, alongadas e ocas. De acordo com os autores, esta parede celular é formado por lignina, celulose e hemicelulose, sendo o componente que dá estrutura aos troncos de árvores.

Atualmente, parte dos resíduos na indústria madeireira é designado para produção de produtos de maior valor agregado (PMVA) como carvão e briquetes e, também, como combustível para geração de calor em caldeiras e olarias. Outra aplicação para os resíduos é para fabricação de chapas de partículas e fibras como aglomerados. Além disso, podem ser utilizados como polpa para produção de papel desde que se tenha o conhecimento da origem da madeira, pois esta influência diretamente a qualidade do produto final (WIECHETECK, 2009).

3.3 Compósitos Biodegradáveis: polímero e carga natural

Compósitos podem ser definidos como sendo materiais constituídos de dois ou mais

substâncias (fases) e que possuem, quando combinadas, uma melhor propriedade para uma determinada condição, que não são encontradas nos materiais puros isoladamente. Em geral, os compósitos são o resultado da combinação entre uma fase descontínua, chamada reforço, e outra contínua, chamada matriz (CALLISTER JR., 2002; CALEGARI; OLIVEIRA, 2016). O reforço é responsável pela resistência ao esforço colocado sobre o compósito e a matriz é o meio que permite a transferência desse esforço, influenciando ainda no módulo de cisalhamento, coeficiente de expansão térmica e resistência a fadiga. Nesse sentido, as propriedades de cada compósito dependem das propriedades de seus materiais constituintes, da interação entre o reforço e a matriz e da distribuição entre as substâncias constituintes (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016).

Para fabricação dos compósitos é preciso, a partir das propriedades desejadas, selecionar quais materiais irão compor a matriz e o reforço. Os compósitos podem ser constituídos de materiais de origem sintética e/ou natural, sejam eles utilizados na matriz, no reforço ou em ambos (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016). Uma vez tratados e preparados, esses materiais são misturados, conformados e passam por técnicas de processamentos. De maneira geral, as tecnologias utilizadas nesse processo são a moldagem por injeção, a extrusão e a moldagem por compressão. Após o processamento, os compósitos resultantes são testados e caracterizados em relação às suas propriedades na presença de umidade, da atuação de forças mecânicas, como resistência à tração e ao impacto, sobre o tempo de degradação, entre outros fatores (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016).

Vieira (2010) desenvolveu compósitos utilizando o polímero biodegradável Ecobras®² como matriz e empregou-se diferentes reforços como casca de mandioca, farinha de madeira e fibra de coco. Como resultado, o autor observou que independente de qual reforço utilizado, as propriedades mecânicas foram alteradas havendo um ganho no módulo elástico das amostras. Porém, ocorreu baixa adesão interfacial das cargas com a matriz devido a diminuição na deformação na ruptura, que, segundo sugestão do autor, pode ser melhorada com o uso de agentes compatibilizantes.

Pereira *et al.* (2018) reforçam que, além dos materiais que fazem parte dos compósitos, os processos pelos quais eles passam também são importantes para determinações de suas propriedades físicas e seu desempenho estrutural. Assim, diferentes condições de processo e diferentes equipamentos podem afetar o resultado final de um compósito. Por esse motivo, os

² O polímero Ecobras® é obtido a partir de uma blenda de poliéster biodegradável produzido pela BASF Ecoflex® com amido de milho (VIEIRA, 2010).

autores indicam que é preciso também prestar atenção aos procedimentos que serão adotados durante a fabricação de um material compósito, observando as características de interação entre a matriz e o reforço, por exemplo, a escolha da resina. Por fim, de acordo com Pereira *et al.* (2018, p. 24), tem-se que o processamento de compostos termoplásticos com fibras naturais é complexo devido à natureza higroscópica e hidrofílica das fibras lignocelulósicas, que tem a tendência em absorver umidade, podendo formar vapores durante o processamento além de agravar a degradação térmica do material celulósico". Nesse sentido, a próxima subseção aborda o uso do pó de madeira para fabricação de um compósito chamado madeira plástica.

3.3.1 Madeira Plástica

As primeiras pesquisas a respeito da madeira plástica foram realizadas na década de 1950, quando indústrias do setor automotivo passaram a adicionar pó de madeira ao polipropileno para fabricação de algumas peças internas dos carros que produziam. Na década de 1980, a madeira plástica começou a ser utilizado para fabricação de decks e, após a década de 1990, seu uso se estendeu para diversas aplicações (YAMAJI; BONDUELLE, 2004).

A madeira plástica é um tipo de compósito interessante, pois possibilita que sejam utilizados materiais mais baratos, originários de resíduos que seriam descartados. Durante a fabricação da madeira plástica podem ser acrescentados ainda aditivos que ajudem a dar ao produto resultante características específicas (CABRAL *et al.*, 2016). A Tabela 2 apresenta alguns exemplos desses aditivos e as suas utilidades.

As vantagens de utilização da madeira plástica incluem menores gastos com manutenção, já que não necessita ser envernizada ou lixada; podem ser utilizadas as mesmas ferramentas da madeira comum (serras, furadeiras, parafusadeiras, plainas, etc.), possui aparência similar à madeira natural, não empena, não racha, é impermeável e pode ser simplesmente higienizada com água e sabão (YAMAJI; BONDUELLE, 2004; CABRAL *et al.*, 2016). Outras características mecânicas, como resistência à tração uniaxial, dependerão da sua composição, especialmente do polímero constituinte (CABRAL *et al.*, 2016). Exemplos de sua utilização são apresentados na Figura 3.

Tabela 2: Principais aditivos usados na fabricação de madeira plástica e sua utilidade.

Aditivo	Função
Plastificante	Aumentar a Flexibilidade
Estabilizante térmico	Evitar a decomposição por aquecimento
Estabilizante UV	Evitar a decomposição causada por raios UV solares
Retardador de chamas	Reduzir a inflamabilidade
Lubrificante	Reduzir a viscosidade
Carga	Aumentar a resistência ao desgaste por abrasão e reduzir o custo do material
Antioxidante	Minimizar a oxidação provocada por oxigênio e ozônio atmosféricos
Pigmentos	Conferir a cor desejada
Antiestático	Evitar eletrização por atrito
Aromatizante	Conferir odores desejados. Mascaram odores indesejados
Biocida	Inibir a degradação por microrganismos

Fonte: Cabral *et al.* (2016, p. 6).

Figura 3 - Exemplos da utilização da madeira plástica.



Fonte: Cabral *et al.* (2016, p. 15).

Estudos de compósitos poliméricos com pó de madeira já foram realizados utilizando

polímeros sintéticos não degradáveis como matriz, por exemplo, PP, PEAD e polietileno de baixa densidade (PEBD) e poliestireno de alto impacto (HIPS). Como resultados, as madeiras plásticas obtidas por essas pesquisas apresentaram maior resistência à tração e à flexão, elevados valores de rigidez e aumentos de estabilidade térmica na ordem de 10 °C (POLETTTO, 2017).

Em seu trabalho, Yamaji e Bonduelle (2004) utilizaram pó de madeira e serragem nas proporções 10, 20, 40 e 50% em massa, que foram misturadas ao PEBD. Em seus resultados verificaram que o pó é um material mais difícil de manusear, uma vez que possui granulometria mais fina do que a serragem, embora apresentem o mesmo comportamento durante a extrusão. Os autores indicam que a umidade é um fator do processo de fabricação e que, por esse motivo, é recomendado limitar o conteúdo de madeira a 20% (em massa).

Amorim Neto (2011) também desenvolveu compósitos com pó de madeira (10%, 20% e 30%), utilizando PHB como matriz e adicionando PCL em diferentes concentrações (5, 10 e 15% em massa). O autor verificou que é possível realizar o processamento de compósitos de PHB, PCL e pó de madeira em uma extrusora/injetora. Os seus resultados indicaram que o pó de madeira contribuiu para enrijecer o compósito, porém, quanto maior a concentração deste material, mais frágil o compósito se tornava. Por outro lado, a adição de PCL ajudou a aumentar o índice de fluidez. Por fim, para o autor, o pó de madeira se mostrou uma carga viável para fabricação de compósitos poliméricos biodegradáveis, como por exemplo, forros que são usualmente utilizadas para dar acabamento e, que hoje em dia, são originários de poli(cloreto de vinila) (PVC).

O uso de pó de madeira como reforço de materiais compósitos, portanto, é pertinente. A próxima subseção apresenta algumas das possíveis aplicações dos compósitos de PCL e pó de madeira.

3.3.1.1 Possíveis aplicações para o compósito PCL/pó de madeira.

Durante muito tempo, o plantio de mudas no setor agrícola era realizado a partir de sacos plásticos de PEBD, um polímero derivado de fontes não renovável, como o petróleo. Com os anos, foram sendo substituídos por tubetes provenientes do mesmo material, pois devido ao seu formato cônico, as raízes das plantas conseguiam ser direcionadas ao orifício inferior que estes tubetes possuem (PEREIRA *et al.*, 2007). Tais materiais, entretanto, comprometem o meio ambiente uma vez que são altamente resistentes à degradação, levando séculos para se decomporem. Assim, os

compósitos desenvolvidos a partir do PCL/PM podem ser bons substitutos para esta aplicação, visto que estes biocompósitos podem ser facilmente assimilados na natureza, dado que o contato deles ao solo, uma região bastante úmida, possa favorecer a degradação hidrolítica.

Os compósitos também podem ser utilizados na fabricação das embalagens para cosméticos como batons e corretivos (Figura 4), uma vez que tais componentes ainda são derivados de polímeros não-biodegradáveis. Assim, os biocompósitos seriam capazes de entregarem o mesmo desempenho e qualidade que polímeros não-renováveis, porém que ao final de sua vida útil conseguem se decompor naturalmente.

Figura 4 – Exemplos de embalagens cosméticas de polímero com pó de madeira.



Fonte: Quartim (2010).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

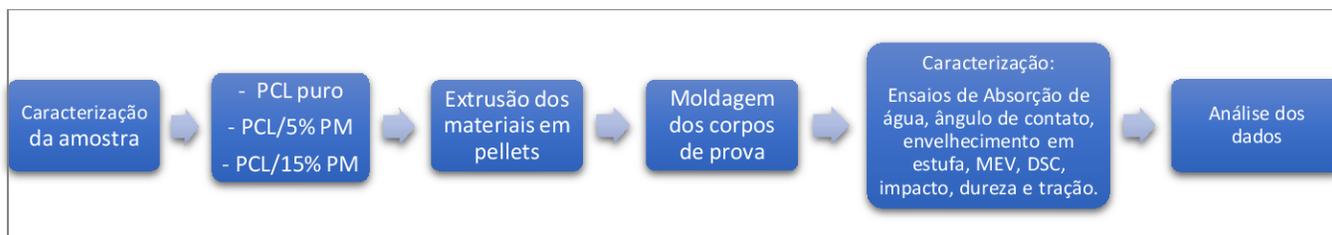
Para a obtenção dos compósitos foram utilizados:

- Policaprolactona (Sigma-Aldrich, número do produto 440744, com massa específica de 1,145 g/cm³ e Mw de 80.000 g/mol);
- Pó de madeira cedido pela empresa moveleira Material Lab Design, da região da grande São Paulo/SP.

4.2. Métodos

A Figura 5 apresenta o fluxograma com as etapas realizadas neste trabalho.

Figura 5 - Fluxograma dos procedimentos metodológicos.



Fonte: Elaboração própria.

4.2.1 Perda de umidade do pó de madeira

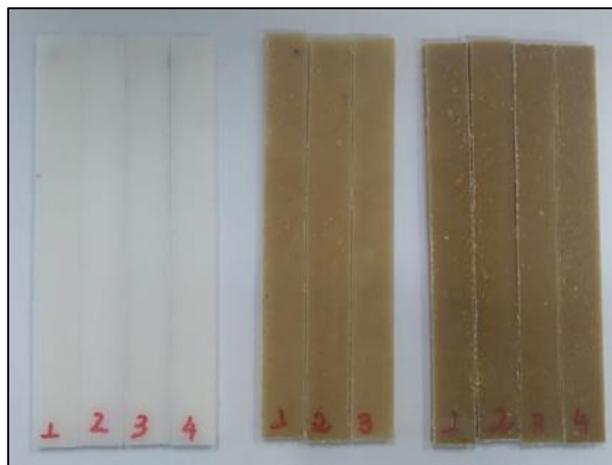
A perda de umidade (%) do pó de madeira foi verificada por meio da pesagem do pó de madeira antes e após a secagem em estufa à 80 °C por 24 horas. O cálculo da perda de umidade do pó de madeira foi determinado pela Equação 1, onde M_i é a massa inicial e M_f é a massa final.

$$\text{Perda de umidade (\%)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

4.2.2 Processamento dos Compósitos de PCL/pó de madeira

Os compósitos de PCL com diferentes teores de pó de madeira (0, 5 e 15% em massa) foram preparados por meio da mistura do fundido em extrusora de rosca dupla co-rotacional (AX Plásticos, modelo AX40:16, com L/D de 40 e rosca de 16 mm). O perfil de temperatura utilizado foi de 100/100/110/110/110 °C, com rotação das roscas de 80 rpm e alimentação de 30 rpm. Após o processo de extrusão, o material foi granulado, e os corpos de prova padronizados (dimensões segundo as normas ASTM D256 e ASTM D638) foram moldados em uma prensa hidropneumática (MH Equipamentos, modelo PR8H) à 90 °C e 5 bar por 3 minutos (Figura 6).

Figura 6 - Corpos de prova obtidos após prensagem à quente.



Fonte: Elaboração própria.

4.2.3 Ensaio de Absorção de Água

No ensaio de absorção de água, os corpos de prova do PCL puro e dos compósitos de PCL/PM foram imersos em um banho de água (Nova Instrumentos) à 40 °C na qual permaneceram por 7 (sete) dias. Para realizar este ensaio foi necessário uma adaptação da ISO 15512:2019, na qual relata o uso à 60 °C. Como o PCL apresenta T_m de aproximadamente 60 °C, a sua temperatura de amolecimento está por volta de 50 °C, assim, devido a isso, foi preciso realizá-lo abaixo desta temperatura. Para que pudesse ser calculada a absorção de água, as amostras foram pesadas antes e após o ensaio, que foi realizado em triplicata. O incremento percentual médio das massas dos corpos de prova (AA%) foi determinado pela Equação 2.

$$AA [\%] = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

M_i é a massa inicial antes do ensaio; M_f é massa final após o ensaio.

4.2.4 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um goniômetro Ramé-Hart (modelo 500), o líquido utilizado foi água destilada com o método da gota séssil (1,0 µL, 25 °C). Foram

realizadas cinco medidas em cada amostra a fim de avaliar o caráter superficial das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM.

4.2.5 Envelhecimento Térmico em Estufa

O ensaio de envelhecimento térmico das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM foi realizado em uma estufa da marca Solab Equipamentos, modelo SL-100, à 40 °C por 7 dias. A temperatura deste ensaio foi adaptada da norma ASTM D5510-94, na qual relata o uso à 60 °C. Como o PCL apresenta T_m de aproximadamente 60 °C, a sua temperatura de amolecimento está por volta de 50 °C, assim, devido a isso, foi necessário este ajuste para ser feito abaixo da temperatura de amolecimento. O cálculo da perda de massa (P%) das amostras foi realizado de acordo com a Equação 3, onde M_f é a massa final e M_i é a massa inicial. O ensaio foi realizado em triplicata.

$$P [\%] = \frac{|M_f - M_i|}{M_i} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

4.2.6 Ensaio Mecânicos

A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaio de tração uniaxial, resistência ao impacto Izod e dureza Shore D.

4.2.6.1 Ensaio de Tração Uniaxial

O ensaio de resistência à tração uniaxial foi realizado em uma máquina universal de ensaios de marca MTS, modelo Criterion 45, com velocidade de subida da travessa de 5 mm/min e célula de carga de 50 kN, de acordo com a ASTM D 638 – 99. Foram analisados 7 (sete) corpos de prova de cada amostra.

4.2.6.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

O ensaio de resistência ao impacto *Izod* das amostras foi realizado de acordo com a norma ASTM D256, utilizando um impactor da CEAST/Instron, modelo 950, com martelo de 1,0 J. Foram analisados 5 (cinco) corpos de prova de cada amostra.

4.2.6.3 Ensaio de Dureza Shore D

As medidas de dureza Shore D foram realizadas utilizando um durômetro Shore digital (Shore D) Modelo DP- 400 (Instrutherm). Foram realizadas 7 (sete) medidas para cada amostra.

4.2.7 Caracterização Morfológica

A análise morfológica da superfície de fratura criogênica das amostras (PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM) e do pó de madeira foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI Inspect S50, operado a 12,5 keV e 15 keV, respectivamente. As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido, fixadas em *stubs* e metalizadas com uma fina película de ouro.

4.2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico das amostras foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 mL/min. A seguinte programação experimental foi utilizada: 1º aquecimento a 10 °C/min, de 0 °C até 180 °C; isoterma de 1 min, a 180 °C, para eliminação do histórico térmico das amostras; resfriamento a 10 °C/min, de 180 °C a 0 °C; 2º aquecimento a 10 °C/min, de 0 °C até 180 °C.

Os percentuais de cristalinidade das amostras foram determinados por meio da Equação 4.

$$X_c = \frac{\Delta H_f \text{ polímero}}{\Delta H_f \text{ polímero } 100\% \times W} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

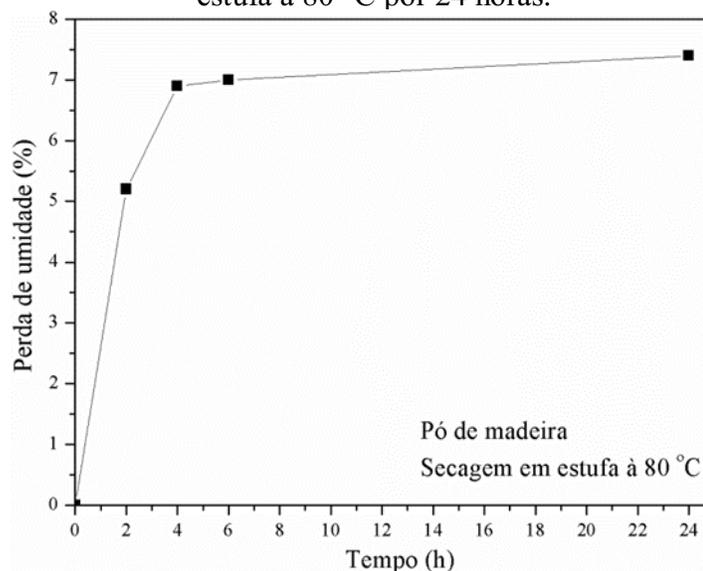
Sendo X_c o percentual de cristalinidade do polímero (%); ΔH_f valor da entalpia de fusão do polímero obtida na curva de DSC (J/g); $\Delta H_f_{100\%}$ corresponde à entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino, sendo de 136 J/g (CAMPOS; MARCONATO; FRANCHETTI, 2010; CASARIN, 2010) para o PCL e W é fração mássica do polímero no compósito.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Perda de Umidade do Pó de Madeira

A Figura 7 apresenta o gráfico com os valores da perda de umidade do pó de madeira no período de 24 horas.

Figura 7 – Perda de umidade (%) do pó de madeira através da secagem em estufa à 80 °C por 24 horas.



Fonte: Elaboração própria.

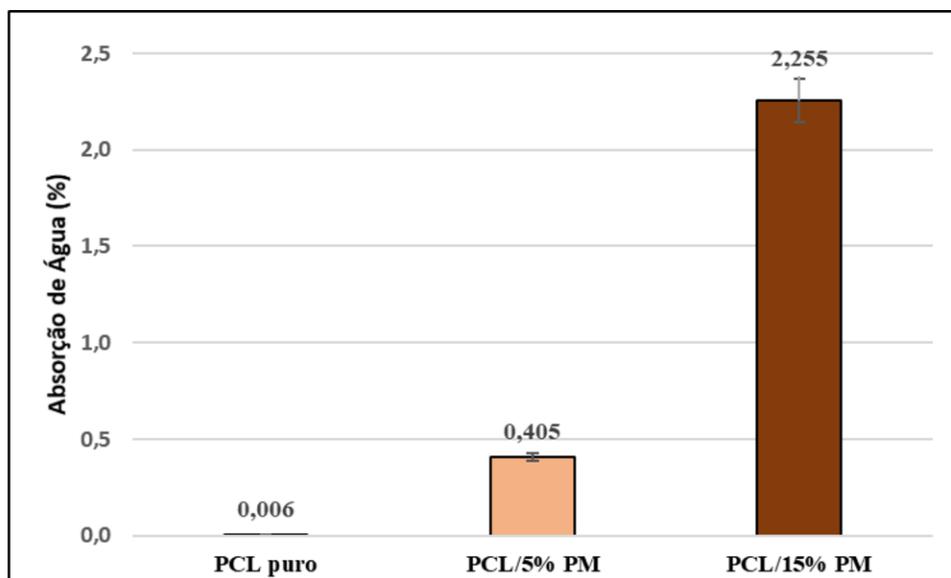
Pela análise da Figura 7 nota-se que após o período de duas horas, a perda de umidade do pó de madeira se encontra em 5%. Ao tempo de sete horas, ocorre um aumento na perda de umidade para 7%. Ao final de 24 horas, o acréscimo de perda de umidade final foi de aproximadamente 7,5%.

Assim, para ser utilizada no processo de extrusão o pó de madeira deve ser seco em estufa à 80 °C por 24h a fim de evitar que a umidade interfira em seu processamento.

5.2. Ensaio de Absorção de Água

Os resultados obtidos do ensaio de absorção de água por 7 dias à 40 °C são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Absorção de água (%) para amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM após ensaio de absorção de água por 7 dias à 40°C.



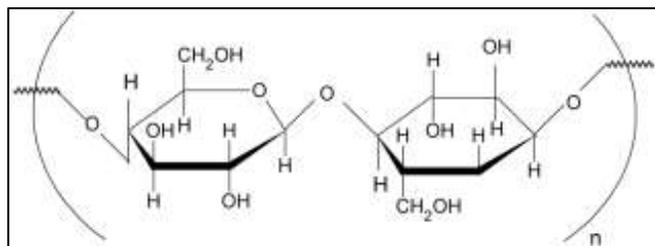
Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 8 é possível observar que o PCL puro apresentou uma baixa absorção de água (0,006%), em comparação aos compósitos de PCL/PM. Devido a isso, quase não se nota alterações dimensionais da amostra, uma vez que este polímero biodegradável apresenta caráter hidrofóbico (LIMA, 2017; GERMINIANI, 2017), ou seja, possui baixa afinidade com a água.

A adição de 5% da carga natural aumentou a absorção de água em 67% em comparação ao PCL puro. Já para as amostras de PCL/15% PM apresentaram um aumento de 375 vezes em relação ao PCL puro. Os resultados encontrados já eram esperados, visto que o pó de madeira, uma carga natural, tem caráter hidrofílico, isto é, tende a absorver umidade de modo que suas dimensões sejam alteradas devido à presença de água (RAYMUNDO *et al.*, 2012).

O pó de madeira apresenta este comportamento, pois ele é composto majoritariamente por celulose, hemicelulose, lignina, entre outras substâncias em menores quantidades. A celulose, é um componente importante que define o caráter hidrofílico deste material visto que sua estrutura química apresenta grupos hidroxilas que, em contato com a água, formam as ligações de hidrogênio (POLETTTO, 2017), conforme a estrutura química da celulose apresentada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura química da celulose.



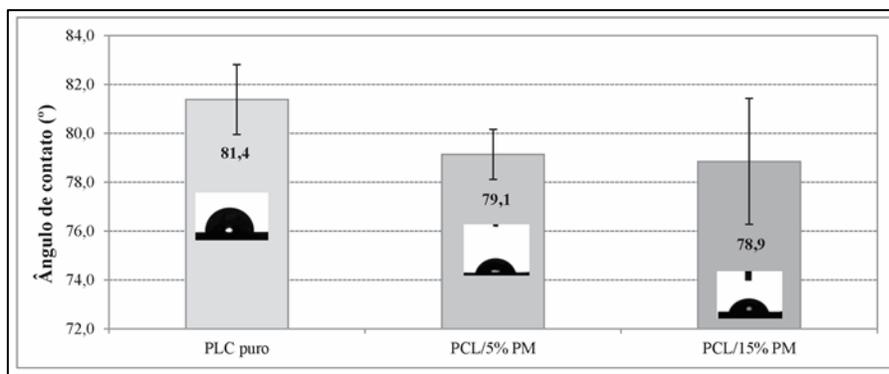
Fonte: POLETTTO, 2017

Nota-se, também, que conforme o aumento do teor do pó de madeira, de 5 para 15% em massa, os compósitos apresentaram maior absorção de água. Comparativamente, o compósito de PCL com adição de 15% em massa de PM (PCL/15% PM) apresentou aumento 5,5 vezes maior em relação ao compósito de PCL com adição de 5% em massa de PM (PCL/5% PM). Isso ocorre, pois quanto maior a quantidade de carga, maior é a sua tendência em absorver água.

Em seu trabalho, Silva *et al.* (2018) desenvolveram compósitos de poliácido láctico (PLA) com fibra de bambu como reforço. O ensaio de absorção de água ocorreu por 3 dias, no qual foi observado que os compósitos que apresentam maior porcentagem de fibra, obtiveram maior absorção de água, justamente devido ao seu caráter hidrofílico, fazendo com que acontecesse seu inchamento. Os valores de absorção de água, em porcentagem, foram de 0,57%; 0,91%; 1,03% e 1,65% para as composições contendo 0; 10; 20 e 30% em massa de fibra de bambu, respectivamente. Os autores também sugerem a realização do teste em um período maior, para verificar em que momento ocorreria à estabilização da porcentagem da absorção de água.

A Figura 10 apresenta os valores médios e a imagem da gota do ângulo de contato para a amostra de PCL puro e para os compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM. O ensaio de ângulo de contato permitiu verificar a tendência que o PCL puro e os compósitos de PCL/PM apresentam perante o contato com a água, exibindo um comportamento hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente. Isto é possível, pois este comportamento está relacionado com as tensões e interações superficiais, ou seja, à capacidade de molhamento de acordo com o ângulo de contato que pode ser classificado como superfícies hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$), hidrofóbicas ($90^\circ < \theta < 150^\circ$) ou totalmente hidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$).

Figura 10 - Valor médio e imagens do ângulo de contato das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM.

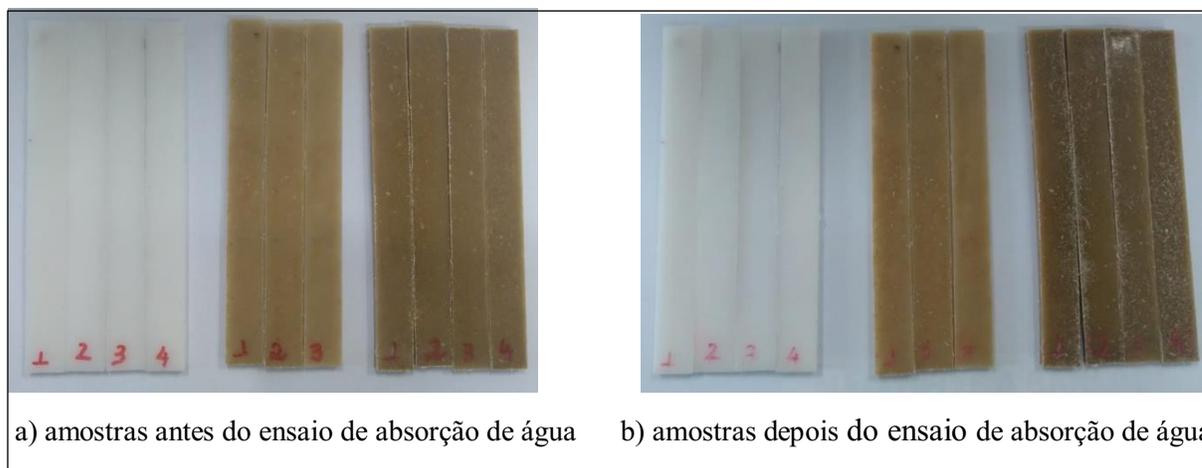


Fonte: Elaboração própria.

É possível perceber pela análise da Figura 10, que o PCL puro apresenta ângulo de contato por volta de 81,4°. Para as amostras que apresentam pó de madeira, PCL/5% PM e PCL/15% PM, ocorreu um pequeno decréscimo, de 1%, em comparação ao PCL puro. Tais resultados, porém, mostram que a adição da carga natural não alterou significativamente o ângulo de contato, não havendo, portanto, mudança na molhabilidade nas amostras.

Realizou-se, também, uma análise visual, antes e após o ensaio de absorção de água, conforme Figura 11.

Figura 11 - Análise visual das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM, antes (a) e após o ensaio de absorção de água realizado à 40 °C por 7 dias (b).



Fonte: Elaboração própria.

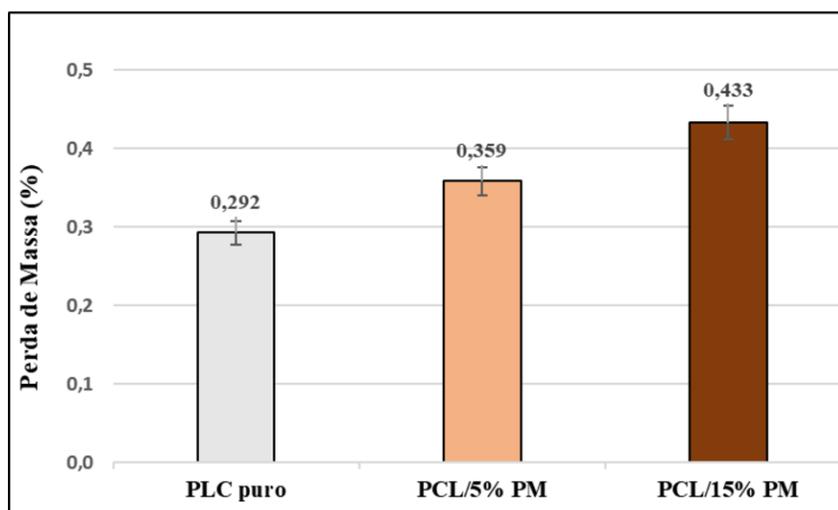
Pela análise visual apresentada na Figura 11-b, nota-se que, após o período de sete dias do ensaio de absorção de água em temperatura de 40 °C, a coloração das amostras se intensificou. Para o PCL puro, esta mudança não é perceptiva, visto sua baixa absorção de água (0,006%), porém, para as amostras que apresentam o PM (5 e 15% em massa), é possível notar uma tonalidade escura após o ensaio de absorção de água. Esse comportamento é devido a absorção de água pela carga natural, que intensificou a coloração das amostras, deixando-as mais escuras.

Observa-se, também, a presença de ranhuras esbraquiçadas, notório nas amostras de PCL/15% PM, que se encontram espalhadas por toda a superfície do corpo de prova, característico do início da degradação por hidrólise do PCL. As amostras de PCL/5% PM, apresentam mesma característica, porém de forma menos expressiva que a amostra de PCL/15% PM.

5.2. Ensaio de Envelhecimento em Estufa

Os resultados de perda de massa obtidos após o ensaio de envelhecimento em estufa por 7 dias à 40 °C, podem ser observados na Figura 12.

Figura 12 - Perda de massa (%) após o ensaio de envelhecimento em estufa realizado à 40 °C por 7 dias para amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM.



Fonte: Elaboração própria.

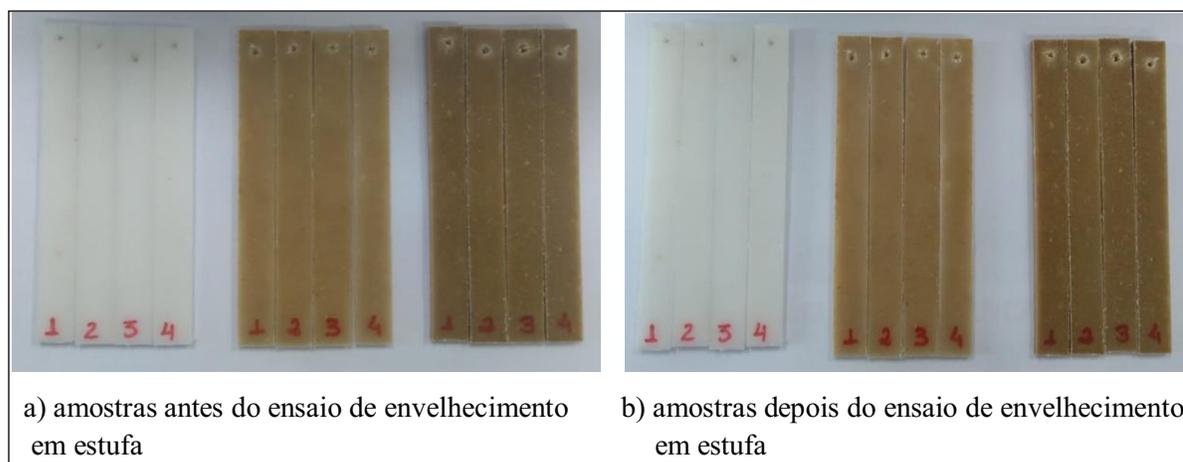
O ensaio de envelhecimento térmico em estufa foi realizado de modo a analisar a degradação térmica das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/PM. Todas as amostras,

após 7 dias, obtiveram perda de massa. O PCL puro foi o que menos apresentou perda de massa (0,292%) devido à sua característica hidrofóbica, que inibe o contato com a umidade. Os compósitos de PCL/PM apresentaram uma maior perda, que aumentou conforme maior percentual de carga natural. Assim, o PCL/5% PM e PCL/15% PM apresentaram uma perda de 23% e 48%, respectivamente, quando comparado ao PCL puro. Isto ocorre devido ao caráter hidrofílico que o pó de madeira possui, havendo evaporação da umidade das amostras durante o ensaio.

Santos, Passador e Montagna (2011) desenvolveram compósitos de PLA com reforços de borra de café (BC) e fibra de coco (FC), utilizando as seguintes composições: PLA/5% BC, PLA/15% BC, PLA/5% FC, PLA/15% FC, PLA/5% BC/FC e PLA/15% BC/FC. O ensaio de envelhecimento térmico na estufa ocorreu em um período de 30 dias a 60 °C e apresentou resultados similares ao discutidos nesta seção, na qual a porcentagem de perda de massa foi maior para aqueles compósitos que apresentavam maior teor de reforço, dado que essas cargas são mais propensas à degradação térmica se comparado ao PLA puro.

A Figura 13 apresenta a análise visual das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/PM antes e após envelhecimento em estufa. Pela análise visual, não se observou nenhuma mudança de coloração e brilho. O PCL é polímero biodegradável que apresenta uma baixa T_m em aproximadamente 60 °C, o que permitiu que na temperatura de ensaio (40 °C) fossem resistentes à degradação térmica.

Figura 13 - Análise visual das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM antes (a) e após o ensaio de envelhecimento em estufa à 40°C por 7 dias (b).



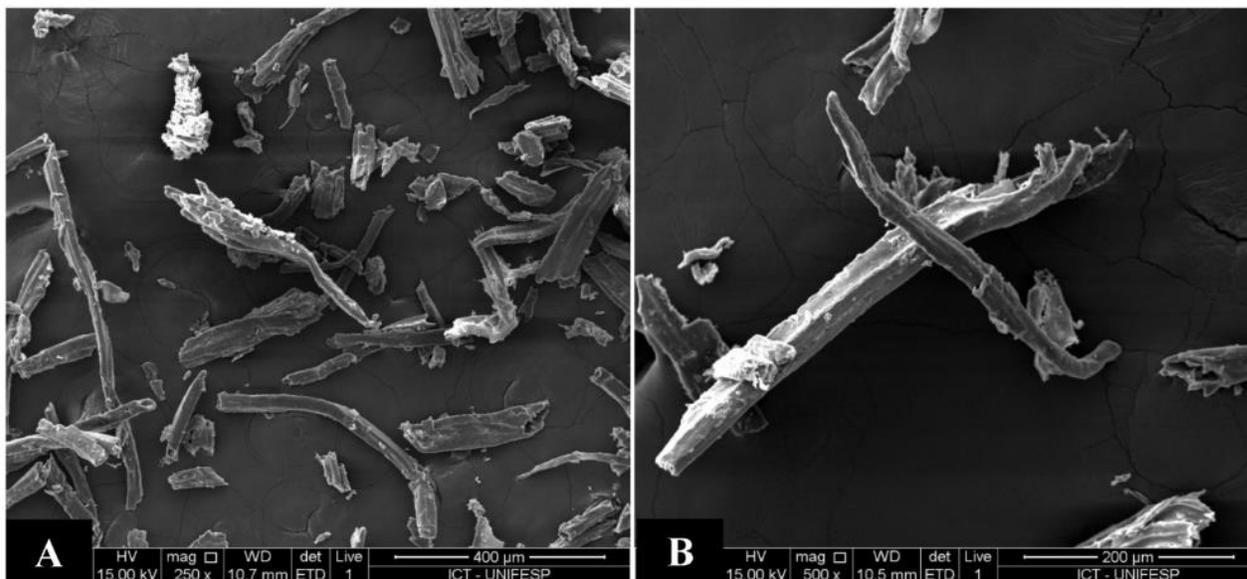
Fonte: Elaboração própria.

5.3. Caracterização Morfológica

A Figura 14 apresenta a morfologia do pó de madeira. É possível observar que o pó de madeira apresenta uma distribuição de tamanho de partículas, ou seja, no geral, as partículas exibem um comportamento lamelar e alongadas, porém também é notório partículas de pó de madeira curtas e grossas. Devido a isso, o formato das partículas se difere, tornando-se irregulares entre si. Além disso, percebe-se também, um aspecto rugoso na superfície das partículas (Figura 14-B).

Assim, conforme micrografia apresentada na Figura 14, nota-se que a estrutura do pó de madeira é bastante heterogênea. Em seu trabalho, Poletto (2017), diz que devido a este tipo de estrutura, o pó de madeira com essa característica, influenciará positivamente nas propriedades mecânicas, uma vez que proporcionam maior adesão à matriz polimérica.

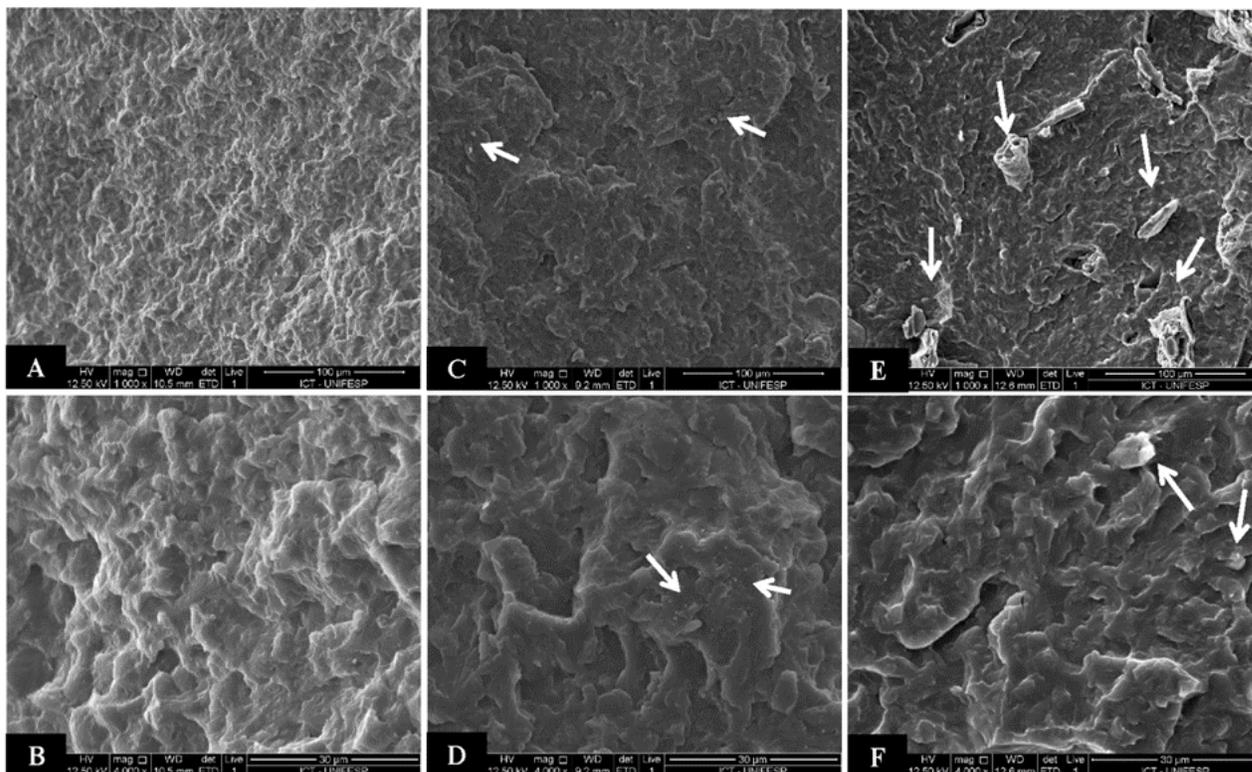
Figura 14 - Micrografia do pó de madeira com ampliações de (A) 250x e (B) 500x.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 15 apresenta a morfologia da fratura criogênica obtidas por MEV com ampliações de 1000x e 4000x das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM.

Figura 15 - Micrografias de MEV: PCL puro (A) 1000x (B) 4000x; PCL/5% PM (C) 1000x (D) 4000x, e PCL/15% PM (E) 1000x (F) 4000x.



Fonte: Elaboração própria.

O PCL puro apresentou uma morfologia homogênea conforme Figura 15-A-B, na qual nota-se, que as micrografias do PCL puro e PCL/5% PM (Figura 15-C-D) são similares. Isto demonstra uma boa dispersão e distribuição homogênea do pó de madeira na matriz polimérica visto que sua presença não altera o padrão de fratura da amostra. As setas em branco apresentadas na Figura 15 representam as partículas de pó de madeira, assim, reforça-se a análise anterior, em que o PM obteve boa adesão com a matriz de PCL.

No caso das amostras de PCL/15% PM (Figura 15-E-F), nota-se uma maior presença das partículas de pó de madeira. Nota-se ainda que as partículas estão bem dispersas pela matriz de PCL. É possível observar na Figura 15-E a presença de vazios, indicando que ocorreu o arrancamento da fibra de madeira (*pull-out*). Apesar da grande quantidade de pó de madeira adicionado, a interface entre a carga e a matriz apresentou características de boa interface.

5.4. Ensaio Mecânicos

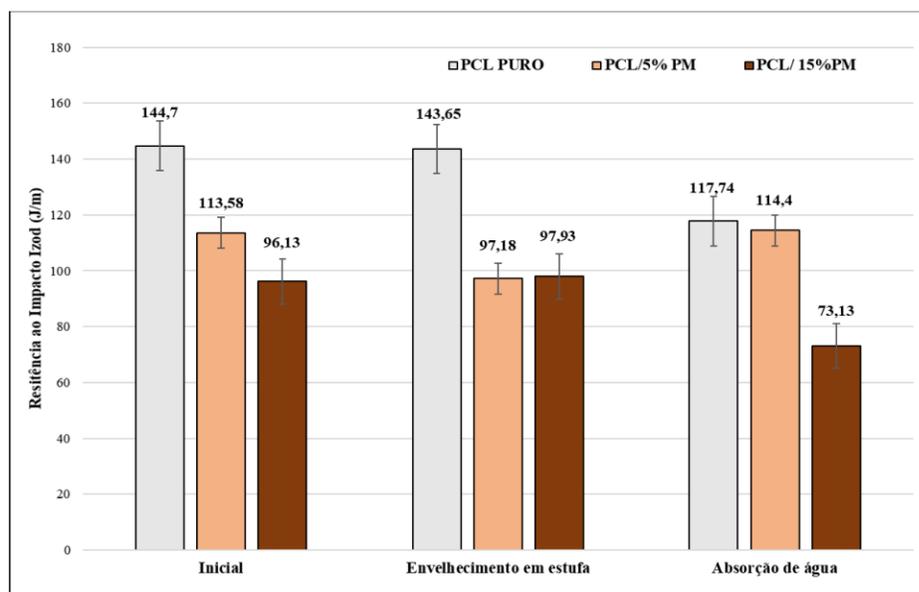
O ensaio de resistência ao impacto Izod é um procedimento fundamental para caracterizar a propriedade de um material em relação à sua resistência, quando submetidos a uma carga de impacto. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos e a Figura 16 dispõe, por meio de um gráfico, os valores médios para as amostras de PCL puro, PCL/5% PM e PCL/15% PM em suas formas iniciais e, também, após os ensaios de absorção de água e envelhecimento em estufa.

Tabela 3: Valor da resistência ao impacto Izod das amostras de PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM, no tempo inicial, após envelhecimento em estufa e após ensaio de absorção de água.

Amostra	Inicial [J/m]	Envelhecimento em Estufa [J/m]	Absorção de Água [J/m]
PCL PURO	144,7 ± 29,3	143,7 ± 9,4	117,7 ± 25,3
PCL + 5% PM	113,6 ± 8,5	97,2 ± 19,7	114,4 ± 5,8
PCL + 15%PM	96,1 ± 6,3	97,9 ± 23,4	73,1 ± 29,2

Fonte: Elaboração própria.

Figura 16 - Resistência ao impacto Izod para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM para tempo inicial, após envelhecimento em estufa e após ensaio de absorção de água.



Fonte: Elaboração própria.

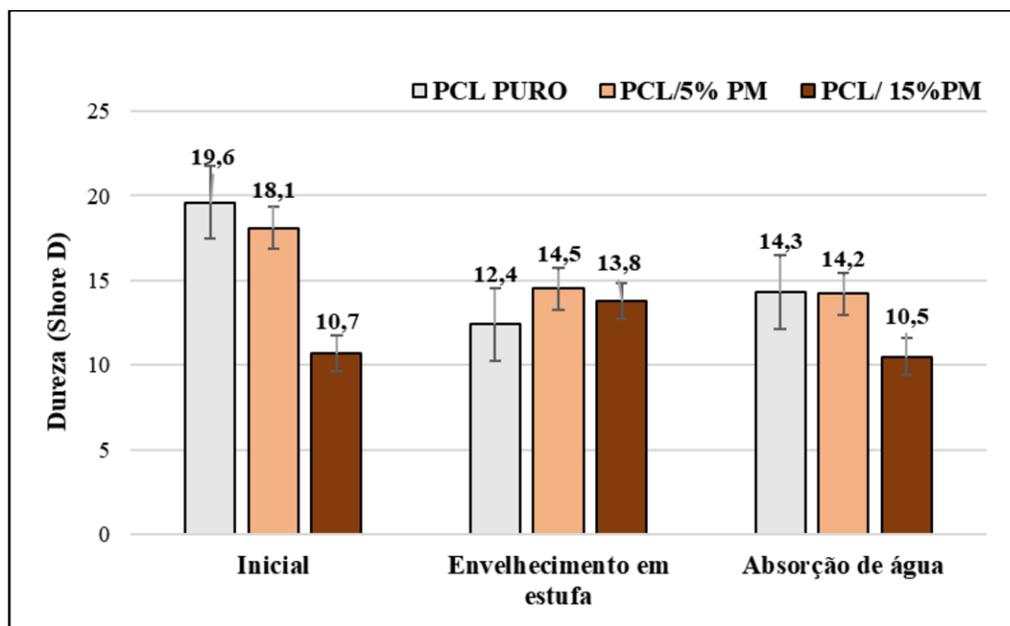
É possível observar que o PCL puro, apresenta maior resistência ao impacto, enquanto que os compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM apresentam redução de 21,5% e 33,5%, respectivamente nos valores de resistência ao impacto ao comparar com o PCL puro, ou seja, valores reduzidos com o aumento no teor do pó de madeira. Sendo assim, pela análise da Figura 16, os compósitos PCL/15% PM obtiveram menor resistência ao impacto, se comparado ao PCL/5% PM (redução de 15%). Isto ocorre, pois, a presença da carga propicia concentradores de tensões e, conseqüentemente, fragiliza os corpos de prova, uma vez que as cadeias poliméricas perdem sua mobilidade devido à adição do reforço, diminuindo, portanto, sua absorção de energia (POLETTI, 2017).

Com relação à resistência ao impacto das amostras após envelhecimento em estufa à 40 °C por 7 dias, foi possível observar que a amostras de PCL puro e o compósito PCL/5% PM apresentaram redução de 0,7% e 15%, respectivamente, ao comparar com as amostras sem exposição. Já a amostra contendo o maior teor de PM, PCL/15% PM observou-se que não ocorreu mudança significativa ao comparar com a amostra sem exposição, podendo estar relacionado com o teor de umidade similar entre eles (amostras antes e após o envelhecimento em estufa), não influenciando na resistência ao impacto dos materiais.

Ao ser analisada as amostras que foram submetidas ao ensaio de absorção de água, nota-se que o PCL puro teve uma redução de 19% ao ser comparado ao tempo inicial. Para o PCL/5% PM, não se observou nenhuma mudança significativa. Porém para o PCL/15% PM, ocorreu uma redução de resistência ao impacto correspondente a 24% ao comparar com as amostras no tempo inicial, justamente pelo fato de que a umidade pode ter influenciado o comportamento mecânico das amostras, uma vez que pode ter ocorrido degradação hidrolítica e, também, devido à tendência da carga em absorver água, o volume do pó de madeira expandiu no interior da amostra, reduzindo assim na resistência ao impacto.

A Figura 17 apresenta os valores médios da dureza Shore D das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM no tempo inicial, após ensaio de envelhecimento em estufa e após ensaio de absorção de água.

Figura 17 - Dureza (Shore D) para o PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM para tempo inicial, após envelhecimento em estufa e ensaio de absorção de água.



Fonte: Elaboração própria.

Pela análise da Figura 17, no tempo inicial, o PCL apresenta a maior dureza Shore D, equivalente a 6% e 83% maior ao se comparar ao PCL/5% PM e PCL/15%PM, respectivamente. Assim, neste caso, nota-se que a adição do pó de madeira resultou na diminuição da dureza do material visto que a carga natural, no geral, apresenta uma baixa dureza.

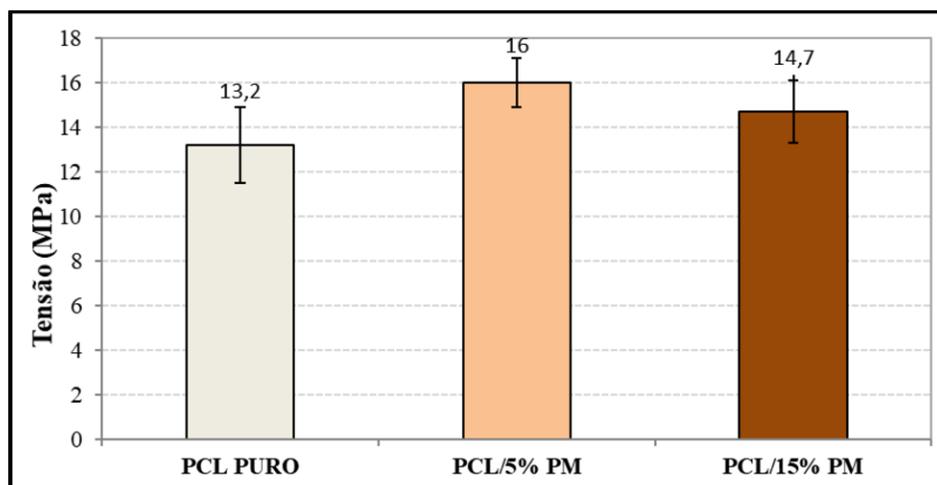
Ao ser realizado o ensaio de envelhecimento em estufa, o PCL puro e o PCL/5% PM obtiveram redução nos valores de dureza, representada por 36% e 20% em relação às amostras no tempo inicial. Em contrapartida, a amostra PCL/15% PM obteve um aumento no valor da dureza Shore D na ordem de 30%.

Após o ensaio de absorção de água, o PCL puro e o PCL/5% PM apresentaram desempenhos semelhantes para este ensaio, tendo sua dureza 36% maior ao ser analisada com o PCL/15% PM. Deste modo, quanto maior a presença do pó de madeira no compósito, menor é sua resistência à penetração visto que a carga natural apresenta menor dureza em relação ao PCL puro.

Amorim Neto (2011), obteve resultados semelhantes para seus compósitos de PHB/PCL/PM, na qual, quanto maior foi a presença de reforço, menor é a dureza encontrada. O autor justifica que como as cargas estão dispersas na matriz, pode ter ocorrido a penetração em uma fibra, não apresentando a resistência desejada, tornando o ensaio não muito confiável.

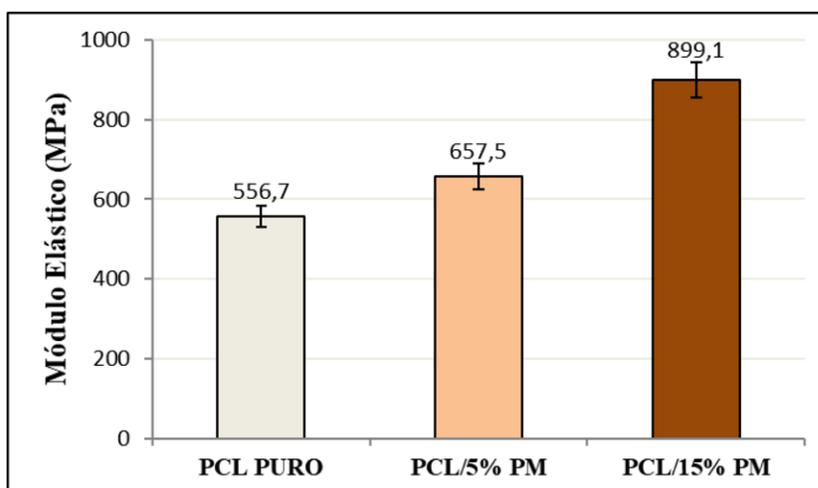
As Figura 18, 19 e 20 apresentam os valores médios obtidos no ensaio de tração, tensão máxima, módulo elástico e deformação respectivamente.

Figura 18 - Tensão máxima para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM obtido pelo ensaio de tração.



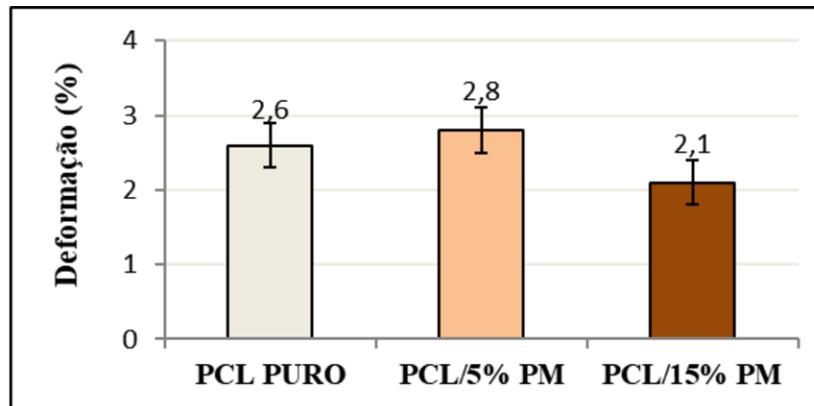
Fonte: Elaboração própria.

Figura 19 - Módulo elástico, para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM obtido pelo ensaio de tração.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 20 - Deformação, em porcentagem, para PCL puro e dos compósitos PCL/5% PM e PCL/15% PM obtido pelo ensaio de tração.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 18, é possível observar que o PCL puro apresentou menor valor de tensão máxima, quando comparado com os compósitos de PCL/PM, representando uma redução de aproximadamente 15%. O PCL/5% PM e PCL/15% PM apresentaram valores de resistência a tração uniaxial de 16 MPa e 14,7 MPa, respectivamente, que corresponde a um aumento de 21% se comparado ao PCL puro. Isso demonstra que a adição do pó de madeira como reforço contribuiu positivamente para o aumento da tensão máxima das amostras, sendo estas mais resistentes em relação ao PCL puro.

O módulo elástico é um indicador quantitativo da rigidez do material obtido por meio da análise da região elástica da curva. Assim, analisando a Figura 19, o PCL puro apresentou menor rigidez, seguido de valores de 657,5 MPa e 899,1 MPa para as amostras de PCL/5% PM e PCL/15% PM. A adição do pó de madeira contribuiu para aumento no módulo elástico dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM na ordem de 18% e 61%, respectivamente, quando comparadas ao PCL puro, tornando-as mais rígidas em relação a ele.

Para a deformação na ruptura, a análise da Figura 20 demonstra que o PCL puro apresentou valor de 2,6%, enquanto que os compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM apresentaram a maior e menor porcentagem, respectivamente, com os valores de 2,8% e 2,1%.

A deformação na ruptura está ligada com a rigidez do material, que é caracterizada a partir dos valores encontrados para módulo elástico. Assim, quanto mais rígido o material for, menor é sua deformação, uma vez que sua ductilidade é reduzida.

Desta maneira, os valores de deformação para o PCL puro e do compósito de PCL/5% PM

foram relativamente próximos, visto que os módulos elásticos encontrados para estas amostras não foram bastante significativos. A redução da deformação foi mais expressiva para as amostras de PCL/15% PM visto que estas apresentam o maior módulo elástico, sendo assim mais rígidas e, conseqüentemente, sua ductilidade foi reduzida.

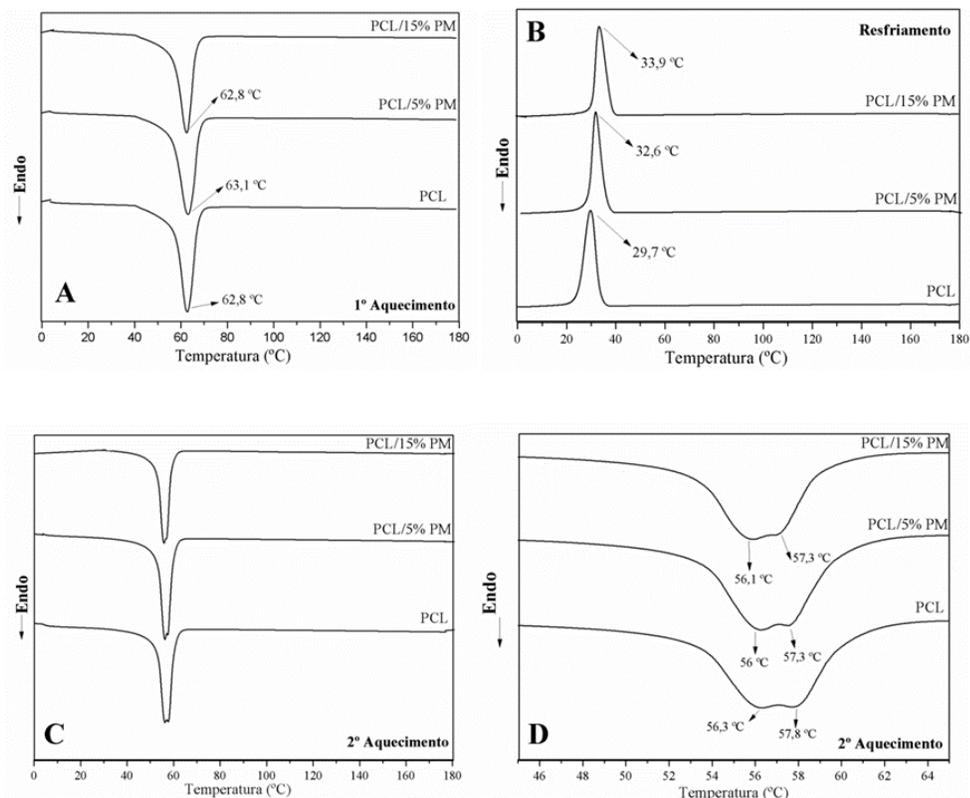
Lima (2017) desenvolveu compósitos de PCL com fibra de coco como reforço. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o PCL puro obteve uma tensão máxima de 15,60 MPa. Para as amostras que continham 5 e 10% em massa da fibra, estas apresentaram desempenho semelhante ao PCL puro, caracterizado por 15,3% e 15,7%, respectivamente. A partir da adição de porcentagens maiores de fibra de coco, e 20% FC e 30% FC, a tensão máxima aumentou cerca de 20% em relação ao polímero puro, demonstrando e resultando em compósitos mais resistentes. Para o módulo elástico, notou-se, também, que o aumento na presença do reforço incrementou a rigidez das amostras, ou seja, houve um acréscimo no valor do módulo elástico.

Machado (2008) estudou as propriedades mecânicas de compósitos de PHB/PM. Neste trabalho, a presença do reforço diminuiu a tensão máxima se comparado ao PHB puro, apresentando redução máxima de 20% para os compósitos de PHB/10% PM. Em relação ao módulo elástico, conforme o aumento do reforço, maior foi o valor do seu módulo elástico. Assim, os compósitos de PHB/30% PM apresentaram um incremento no módulo elástico de cerca de 100% em contraste ao PHB puro. Para a amostra de PHB/20% PM, houve um acréscimo de aproximadamente 70% e para a amostra de PHB/10% PM ocorreu uma queda de aproximadamente 9%, em relação ao PHB puro que também foi observado na tensão máxima. Conseqüentemente, a deformação na ruptura foi menor para os compósitos de PHB/30% PM e maior para PHB/10% PM.

5.5. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Os termogramas de DSC referentes a este ensaio estão expostos na Figura 21. Os percentuais de cristalinidade (obtidos conforme Equação 4), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidos do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento foram reunidos na Tabela 4.

Figura 21 - Termogramas: 1º Aquecimento (A), resfriamento (B), 2º Aquecimento (C) e 2º aquecimento com ampliação da região da temperatura de fusão (D).



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4: Resultados da análise térmica de DSC no 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/5% PM e PCL/15% PM.

AMOSTRAS	1º AQUECIMENTO			RESFRIAMENTO		2º AQUECIMENTO			
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	$T_{m,1}$ (°C)	$T_{m,2}$ (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PCL PURO	62,8	85,3	62,7	29,7	63,5	56,3	57,8	65,7	48,3
PCL/5% PM	63,1	86,3	66,7	32,6	62,6	56,0	57,3	65,3	50,5
PCL/15% PM	62,8	76,9	66,5	33,9	55,5	56,1	57,3	56,8	49,1

Fonte: Elaboração própria.

O PCL é um polímero biodegradável que apresenta T_m entre 55 e 60 °C. Considerado

semicristalino, seu grau de cristalinidade pode chegar até 69% (LIMA, 2017). Nesse sentido, analisando-se a Tabela 4 para 1º Aquecimento e Figura 21-A, nota-se que o PCL puro se apresentou de acordo com o indicado pela literatura. A adição de 5% em massa de PM resultou em um aumento sutil no valor da T_m e entalpia de fusão, provocando um acréscimo de 6% no grau de cristalinidade ao comparar ao PCL puro. Em relação à adição de 15% em massa de PM, não houve nenhuma alteração no valor da T_m comparado ao PCL puro, porém houve um aumento de 6% no grau de cristalinidade.

O comportamento de cristalização é realizado a partir do resfriamento das amostras. Nota-se que o PCL puro possui temperatura de cristalização (T_c) em 29,7 °C. A adição da carga natural faz com que o PCL cristalizasse em temperaturas mais altas (Figura 21-B), ou seja, a presença das cargas fez com que o processo de cristalização do PCL fosse mais rápido ao se comparar com o PCL puro. Por sua vez, a entalpia de cristalização diminuiu conforme o aumento da T_c .

Para as curvas dos ciclos de segundo aquecimento é possível observar que a fusão apresenta dois picos para todas as amostras (Figura 21-C-D). Ambos os valores são destacados na Tabela 4, e o valor da entalpia calculado corresponde à fusão total. Os picos endotérmicos correspondem à fusão da fração cristalina do PCL, pois a presença de dois picos indica a existência de, basicamente, duas distribuições de cristalitos, isto é, cristais de tamanhos distintos. Ou seja, isto indica a presença de duas zonas cristalinas relacionadas a diferentes formas dos cristais ou devido à diferença de grau de ordenamento deles (CANEVAROLO JR., 2002). Os valores de T_m foram menores em relação ao primeiro aquecimento, pois o resfriamento foi adequado o suficiente para as cadeias poliméricas se arranjam durante a cristalização, além de que o histórico térmico da amostra foi eliminado, resultando nesta diferença de valores (CANEVAROLO JR., 2002). Assim, neste caso, a cristalinidade aumentou em comparação ao primeiro aquecimento e a entalpia reduziu.

É possível observar que a adição do pó de madeira não levou a uma alteração significativa da T_m e cristalinidade ao comparar ao PCL puro. Porém, ao se analisar a entalpia de fusão nota-se que os compósitos PCL/15% PM resultaram em uma queda de 13% comparado ao PCL puro.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho visou o desenvolvimento de compósitos a partir do PCL, um polímero biodegradável, junto ao pó de madeira, uma carga natural, de modo a reduzir o consumo de

polímeros provenientes de fonte não-renováveis e a incorporação de uma carga natural resultante do descarte de resíduos do setor moveleiro.

Com o ensaio de absorção de água e envelhecimento em estufa, foi possível confirmar a tendência das cargas em absorver umidade, demonstrando que o pó de madeira pode contribuir na degradação por hidrólise no material quando for descartado ao final de sua vida útil.

Para os ensaios mecânicos realizados, nota-se que o PCL puro apresentou maior resistência ao impacto Izod, enquanto que os compósitos, principalmente com adição de 15% PM, obtiveram menor resistência ao impacto. A avaliação da dureza Shore D mostrou que o PCL puro apresenta, no geral, uma maior dureza ao se comparar com os compósitos.

A partir do ensaio de resistência à tração uniaxial conclui-se que o aumento na porcentagem da carga, eleva em até 21% a tensão máxima suportada do material em comparação ao polímero puro. Do mesmo modo, a presença de 5% PM e 15% PM provocou um aumento no módulo elástico do material, tornando-os mais rígidos que o PCL puro, porém, por consequência, a deformação desses compósitos foi menor. As boas propriedades mecânicas obtidas para os compósitos estão relacionadas à boa dispersão da carga na matriz de PCL, confirmado pelas micrografias da superfície de fratura criogênica.

A adição da carga não resultou em mudanças significativas quanto à temperatura de fusão e cristalinidade, havendo apenas um decréscimo de entalpia de fusão para PCL/15%PM.

Assim, é possível concluir que o estudo e desenvolvimento de compósitos de PCL/pó de madeira a partir de uma extrusora é viável e bastante pertinente, uma vez que tal material consegue entregar propriedades similares ao PCL puro, porém de forma mais sustentável e custo mais acessível, visto que a adição da carga natural além de facilitar o processo de degradação tende a reduzir o custo do processamento.

7. REFERÊNCIAS

ABELPRE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil, 2017**. São Paulo: ABELPRE, 2018.

ALTENHOFEN, T. S. et al. Panorama de reaproveitamento de resíduos de madeira gerados em serrarias no município de Pelotas, RS. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 11., 2018, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABES-RS, 2018.

ALVES, K. A. N. **Condições socioeconômicas, ambientais e de saúde dos catadores de resíduos sólidos de uma cidade do Sudoeste Baiano**. 2019. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Saúde) - Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2019.

AMORIM NETO, T. **Estudo de compósitos poliméricos biodegradáveis de poli-hidroxitirato (PHB), poli e-caprolactona (PCL) e pó de madeira**. 2011. 116 p. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) - Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador, 2011.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

CABRAL, S. C. et al. Características comparativas da madeira plástica com a madeira convencional. **Revista Científica Vozes dos Vales**, n. 10, ano 5, out. 2016.

CALEGARI, E. P.; OLIVEIRA, B. F. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. **Sustentabilidade em Debate**, Brasília, v. 7, n. 1, p. 140-155, jan./abr. 2016.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1 ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de filmes de PP/PCL em solo e solo com chorume. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 295-300, 2010.

CASARIN, S. A. Blendas de PHBV e PCL para uso em dispositivos de osteossíntese. 2010. 187 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.

GERMINIANI, L. G. L. **Morfologia e propriedades mecânicas de nano compósitos de poli(e-caprolactona) e nanocristais de celulose**. 117p. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2017.

HILLIG, É. et al. Resíduos de madeira da indústria madeireira - caracterização e aproveitamento. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 26., 2006, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ABEPRO, 2006. p. 1-7.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v. 26, n. esp., p. 82-92, 2016.

LIMA, J. C. **Estudo da cristalização não-isotérmica de biocompósitos de poli(caprolactona)/fibra de coco**. 2017. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

MACHADO, M. L. C. **Estudos das propriedades mecânicas e térmicas do polímero biodegradável poli-3-hidroxitirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira**. 2008. 134 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MEI, L. H.; OLIVEIRA, N. Caracterização de um compósito polimérico biodegradável utilizando Poli(e-caprolactona) e borra de café. **Polímeros**, v. 27, n. esp., p. 99-109, 2017.

OZAKI, S. K. **Compósitos biodegradáveis de resíduos de madeira-PVA modificado por anidrido ftálico**. 2004. 210p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

PEREIRA, C. A. B. et al. Estudo do processamento de compósitos de polipropileno/pó de madeira em extrusora de dupla rosca corrotacional. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, p. 23-36, 2018.

PEREIRA, C. S. et al. **Tubetes biodegradáveis produzidos com cera de abelha**. 2007. Disponível em: http://www.sbicafe.ufv.br/bitstream/handle/123456789/2208/179995_Art250f.pdf Acesso em: 28 out. 2019.

POLETTI, M. Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão. **Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada**, v. 2, n. 4, p. 42-48, set./out. 2017.

QUARTIM, E. **Natura Aquarela em mistura de plástico com madeira**. 02 fev. 2010. Disponível em: <http://embalagensustentavel.com.br/2010/02/02/natura-aquarela/>. Acesso em: 06 nov. 2019.

RAYMUNDO, E. A. *et al.* Análise de absorção de água em compósito de polímero reforçado com fibras naturais. **Cadernos UNIFOA**, Volta Redonda, ed. esp., p. 23-28, jun. 2012.

SANTOS, E. B.; PASSADOR, F. R.; MONTAGNA, L. S. Influência de fatores ambientais nas propriedades mecânicas de biocompósitos de PLA reforçado com fibra de coco e borra de café. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 2, p. 09-13, jul./dez. 2011.

SANTOS, L. P. **Otimização da preparação de polipropileno maleatado via extrusão reativa para reforço mecânico em compósitos**. 2011. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

SILVA, A. L. S. *et al.* Caracterização de compósito biodegradável de PLA/Fibra de bambu. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 23., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: CEBCiMat, 2018. p. 2199-2207.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. 2010. 198 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

WIECHETECK, M. **Aproveitamento de resíduos e subprodutos florestais, alternativas tecnológicas e propostas de políticas ao uso de resíduos florestais para fins energéticos**. 2009. Disponível em: https://www.mma.gov.br/estruturas/164/_publicacao/164_publicacao_10012011033501.pdf. Acesso em: 28 out. 2019.

YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 34, n. 1, p. 59-66, jan./abr. 2004.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química nova**, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.