

UNICAMP - UNIVERSIDADE DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Uso de fibras de Curauá como
agente de reforço para poliamida 6**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluno: Paulo Aparecido dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli

CAMPINAS

2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Sa59u Santos, Paulo Aparecido dos.
Uso de fibras de curauá como agente de reforço para poliamida 6 / Paulo Aparecido dos Santos. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. *Ananas erectifolius*. 2. Fibras naturais.
3. Poliamida. 4. Termoplásticos. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Curaua fiber as reinforcement for polyamide 6

Palavras-chaves em inglês: *Ananas erectifolius*, Natural fibers, Polyamide, Thermoplastics

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Marco-Aurelio De Paoli (orientador), Elias Hage Junior, Inês Joekes

Data de defesa: 21/06/2006

AGRADECIMENTOS

À **DEUS** – SEM O QUAL NADA É POSSÍVEL

À MINHA **ESPOSA CLÁUDIA** E MINHA **FILHA ANA PAULA** – PELO INCENTIVO

AO **PROF. DR. MARCO-AURÉLIO DE PAOLI** – PELA COORDENAÇÃO GERAL

A **EDSON ROBERTO SIMIELLI** – PELO APOIO NA EMPRESA

À **KAREN FERMOSELLI e BRUNA BARBOSA DOS SANTOS** – PELA

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E EXECUÇÃO DOS TESTES

À **UNICAMP** – PELA UTILIZAÇÃO DOS LABORATÓRIOS

À **GE PLASTICS** – PELA CESSÃO DOS MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

CURRICULUM VITAE

1. Dados Pessoais

PAULO APARECIDO DOS SANTOS

Rua Jose Geraldo de Abreu, 22

13280-000 - Vinhedo (SP)

e-mail: paulo.santos@gep.ge.com

Fone: (19) 3781-1020 (comercial)

Nascimento: 17 / 12 / 1958

2. Formação Acadêmica

Graduação: Engenharia de Materiais (Polímeros) - Universidade Federal de São Carlos
(1977 - 1981)

Cursos de aperfeiçoamento (nacionais / internacionais):

Análise Estrutural (Ansys) - SMI

Análise de Fluxo no Molde – Politec

Sistemas da Qualidade (ISO) – Qualtec

Desenvolvimento de Liderança - RFC

Negociação Ganha-Ganha - IMAN

Análise de Falhas (FMEA) - Qualtec

Função Qualidade (QFD) - Qualiplus

Liderança Situacional - CPB

Projeto de Moldes – Senai

Neurolinguística - IMAM

Cinco “S” – Educator

Apresentação Eficaz – GE

Green Belt / 6 sigma – GE

Habilidades do Facilitador – GE

New Management - Peter Drucker - HSM

Technotrends – Daniel Burrus - TDC

The Cost Revolution – John Shank - HSM

Putting People First - Claus Möeller - HSM

Service Management – Mark Nesbit - Catho

Intrapreneuring - Gifford Pinchot - HSM

Bottom-up Marketing - Al Ries - HSM

Increasing Creativity - John Kao - Catho

Competing Through People- Stephen Covey

Leadership Essentials – James Hunter

New Mgr Development Course - GE

Experienced Manager Course - GE

Design for 6 sigma – GE

Customer Productivity – GE

Strategic Account Leadership - GE

3. Produção Técnica / Científica

Publicações:

- * PPO para rotores de bombas e ventoinhas – Plásticos em Revista – Jun/85
- * PPO para conectores elétricos – Plástico Moderno – Jul/85
- * Moldagem por injeção do PPO modificado – Plásticos em Revista – Out/88
- * Policarbonato / poliéster exibe alto desempenho – Plástico Moderno – Jul/89
- * Projeto de moldes usando CAE – Plásticos em Revista – Abr/90
- * União de peças fabricadas com PPO – Plástico Moderno – Set/90
- * Blendas à base de PPO – Revista da ABPol – Out/90
- * ABS/PC facilita adesão com outros polímeros – Plástico Moderno – Jun/92
- * Co-autor do livro: Moldes para injeção de termoplásticos – Ed. Artliber - 2004
- * Co-autor do livro: Plásticos de Engenharia – Ed. Artliber - 2005
- * Participação na elaboração da patente: Processo de confecção de compósitos de poliamidas com fibras naturais – patente requerida ao INPI.sob nº 018060052184 - 25/05/06

Seminários e cursos ministrados:

- * Plásticos de engenharia e suas blendas - Medialdea Ed, ABRE e ABPol – 1986 a 91
- * Moldagem por injeção e análise de fluxo no molde - Medialdea Editora – 1986 a 88
- * Vacuum pressure forming – GE – Hotel Transamérica - 1992
- * Correlation between morphology and properties of ABS/PC blends - GE USA - 1993
- * Plásticos de engenharia na indústria automobilística – GE - Maksoud Plaza - 1994
- * Novas Tecnologias de transformação de termoplásticos – Husky/GE – 1995
- * Critério de seleção de plásticos de engenharia – FIESP/UFSCar/SEBRAE - 1997
- * Tendências mercadológicas em plásticos de engenharia – IPT, CCDM – 1999 e 2000
- * Polímeros de alta performance – Comissão de Reologia da ABPol - IPT - 2004
- * Fibras vegetais como reforço de termoplástico – Plastshow - 2005

4. Histórico Profissional

03/85 - atual

GE PLASTICS SOUTH AMERICA

Função: Gerente de Tecnologia Aplicada

- * Gerenciamento das áreas de Assistência Técnica, Desenvolvimento de Produto e Qualidade Assegurada da empresa, coordenando e controlando-as através de sistemas de medição de desempenho, previsão de gastos e planejamento de metas de formação, treinamento e capacitação das equipes;
- * Desenvolvimento, introdução e aprovação de novos produtos adequados às necessidades dos clientes, estabelecendo as condições ideais de produção dos mesmos, bem como otimizando formulações com vistas à redução de custos e aumento de produtividade;
- * Suporte técnico à clientes, desde a especificação do material até a aprovação final do produto, passando pela engenharia da peça, projeto de moldes, definição do processo e dos equipamentos de transformação, operações secundárias e testes físicos. Validação de novos processos de transformação em vários clientes bem como acompanhamento de “try-outs” de moldes de grande número de peças no Brasil e no exterior;
- * Avaliação do desempenho dos produtos nos clientes e participação na solução dos problemas técnicos ocorridos com os mesmos, emitindo pareceres e recomendando decisões referentes à estratégias mercadológicas e melhoria dos serviços técnicos e produtos oferecidos;
- * Treinamento recebido em plásticos de engenharia, blendas poliméricas e seu processamento nos diversos centros mundiais da GE Plastics aplicados à realização de palestras, cursos e seminários técnicos em clientes, associações e outras entidades afins. Preparação de catálogos técnico/comerciais e literatura de apoio bem como vários artigos técnicos publicados em revistas especializadas;
- * Implantação das normas ISO e QS9000, tendo sido a GE Plastics a primeira empresa de plásticos de engenharia da América do Sul a ser certificada nesta categoria. Formação em “green belt” com a implementação de projetos usando metodologia 6 sigma.
- * Vários prêmios recebidos por desempenho e contribuição à empresa referentes a novos produtos, redução de custos e programas de produtividade em clientes.

- * Responsável pelo acompanhamento da montagem do laboratório de desenvolvimento de produtos e aplicações da PPH, estabelecimento as condições de operação dos equipamentos de transformação e os testes físicos para os materiais;
- * Avaliação do desempenho das resinas de PE e PP quanto à qualidade e processabilidade através de programas realizados no laboratório da empresa e nos clientes. Elaboração de literatura técnica sobre essas resinas, suas aplicações, condições de processamento e características físicas;
- * Desenvolvimento de novas formulações, novos mercados e aplicações para PEBD, PP homo, PP copolímero e seus compósitos.

5. Participação em Congressos e Comissões

- * Debatedor no I Seminário Materiais & Design – FIESP/UFSCar/SEBRAE - 1997
- * Debatedor no I Seminário sobre Avanços de Processamento de Polímeros – Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros – UFSCar - 1997
- * Jurado da I Convenção de Qualidade do Banco do Brasil – Campinas - 1998
- * Participação na Comissão Organizadora do 8º CBPol – Águas de Lindóia - 2005
- * Moderador da sessão Reciclagem e Nanotecnologia - Plastshow - 2006
- * Representante da empresa nas Comissões Técnicas da ABPol

RESUMO

O emprego de fibras vegetais para o reforço de resinas plásticas não é novo; contudo, houve preferência pelas fibras de vidro e cargas minerais como materiais de reforço com alto desempenho, devido às fibras vegetais possuírem grande volume (baixa densidade aparente), pouca estabilidade térmica e alta absorção de umidade. Na última década, porém, o interesse pelas fibras vegetais aumentou novamente, devido às seguintes vantagens: são provenientes de fontes renováveis; são bio-degradáveis; são recicláveis; representam uma nova fonte de renda para população rural e trazem economia de energia por meio da redução de peso dos componentes. Este trabalho avaliou a utilização da fibra de Curauá, em compósitos com poliamida-6, visando a substituição da fibra de vidro em aplicações automotivas. Inicialmente, foram preparadas amostras em misturador interno empregando-se um planejamento fatorial 4 x 2 com as variáveis: teor de fibra de 0, 20, 30 ou 40 wt % e comprimento de fibra de 0,1 ou 10 mm. As amostras com fibra de Curauá curta e com menor teor de fibra apresentaram melhor balanço de valores de tensão e módulo elástico nos testes de tração realizados. Em seguida, foram obtidas amostras com 20 wt % de fibra curta com tratamento superficial por plasma de N₂ ou O₂, ou lavadas com solução de NaOH por 30 min ou por 2 h, com o objetivo de aumentar a adesão entre a fibra e a matriz de poliamida-6. Posteriormente, foi realizado o processamento em duas diferentes extrusoras dupla-rosca inter-penetrante co-rotante, das amostras com 20 wt % de fibra de Curauá curta ou longa; com ou sem tratamento. Também foi estudado o efeito da ausência de secagem dos componentes antes da extrusão. Em corpos de prova injetados com essas amostras foram feitos ensaios de tração, flexão, impacto, temperatura de deflexão térmica, absorção de umidade, contração de moldagem, densidade e envelhecimento em estufa. Concluiu-se que: é possível preparar um compósito de poliamida-6 com 20 wt % de fibra de Curauá, desde que seja usado o equipamento adequado; a não secagem dos componentes antes da extrusão não afeta as propriedades mecânicas do compósito e até favorece a adesão fibra/matriz; o tratamento superficial das fibras com solução de NaOH é mais efetivo que por plasma de N₂. As propriedades de tração e flexão deste compósito são melhores que as da poliamida-6 pura; porém, inferiores às da reforçada com fibra de vidro. Entretanto, sua menor densidade e sua resistência ao impacto e deflexão térmica comparáveis às da poliamida-6 reforçada com fibra de vidro, podem viabilizar a substituição desta em aplicações específicas.

ABSTRACT

The utilization of vegetal fibers as reinforcement for plastic resins is not new; nevertheless, there was a preference to use glass fiber and mineral fillers as high performance reinforcements, due to large volume (low apparent density), poor thermal stability and high moisture absorption of vegetal fibers. However, over the last decade, the interest for such material has increased again, because of recognized advantages such as: they come from renewable raw material sources; they are biodegradable; recyclable; they bring new jobs for the rural population and enable energy economy through the components weight reduction. This work has evaluated the utilization of Curauá fibers in polyamide-6 composites, aiming at glass fiber replacement in automotive applications. Initially, samples have been prepared in a internal mixer applying a 4 x 2 design of experiment plan with the following variables: fiber content of 0, 20, 30 or 40 wt % and fiber length of 0.1 or 10 mm. Samples with smaller content and shorter Curauá fiber have shown best balance among tensile strength and elastic modulus tests. Then, samples with 20 wt % of short fibers have been treated with N₂ or O₂ plasma, or washed with NaOH solution for 30 min or 2 h, focusing on enhancing adhesion between the fiber and polyamide-6 matrix. After that, samples with 20 wt % of short or long fiber, with or without pre-treatment have been compounded in two different co-rotating inter-meshing twin-screw extruders. The effect of not drying raw materials before compounding was also evaluated. Subsequently, test specimens have been injection molded with those samples and submitted to tensile, flexural, impact, heat deflection temperature, moisture absorption, mold shrinkage, density and thermal aging tests. In conclusion, it is possible to prepare polyamide-6 with 20 wt % of Curauá composite, when an appropriate compounding equipment is used. Raw materials without drying before compounding have not affected composite's mechanical properties and indeed have improved fiber / matrix interfacial adhesion. Surface treatment with NaOH proved to be more effective than N₂ plasma. Tensile and flexural properties of this composite are better than unfilled polyamide-6; but lower than glass fiber reinforced polyamide-6. However, its impact resistance and heat deflection temperature similar to the glass fiber reinforced polyamide-6 and its lower density, can enable it to replace this latter in specific non-critical applications.

SUMÁRIO

	Pág.
ÍNDICE DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS.....	3
2.1 Poliamida-6.....	3
2.2 Poliamida-6 reforçada.....	5
2.3 Fibras vegetais.....	8
2.4 Fibra de Curauá.....	12
2.5 Compósitos com fibras vegetais.....	14
2.6 Interação fibra / matriz.....	16
2.7 Modificação das fibras vegetais.....	17
2.8 Processamento de compósitos com fibras vegetais.....	20
3. OBJETIVO.....	24
4. MATERIAIS.....	25
5. METODOLOGIA.....	27
5.1 Moagem das fibras de Curauá.....	27
5.2 Tratamento das fibras de Curauá.....	27
5.2.1 Por plasma.....	27
5.2.2 Com solução de NaOH.....	27
5.3 Caracterização das fibras de Curauá.....	28
5.4 Preparação das amostras em misturador interno.....	28

5.5	Caracterização das amostras do misturador interno.....	29
5.6	Preparação das amostras na extrusora APV-30.....	31
5.7	Preparação das amostras na extrusora WP-25.....	32
5.8	Confecção dos corpos de prova das amostras extrudadas.....	33
5.9	Caracterização das amostras da extrusora APV-30.....	34
5.10	Caracterização das amostras da extrusora WP-25.....	34
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
6.1	Caracterização da fibra de Curauá.....	36
6.2	Caracterização das amostras do misturador interno.....	38
6.3	Ensaio das amostras da extrusora APV-30.....	49
6.4	Micrografias das amostras da extrusora APV-30.....	51
6.5	Ensaio das amostras da extrusora WP-25.....	52
7.	CONCLUSÃO.....	59
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

ÍNDICE DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

FV: fibra de vidro

PA-6: poliamida-6

FC: fibra de Curauá

FCc: fibra de Curauá curta

FCl: fibra de Curauá longa

PF-1004 – poliamida-6 reforçada com 20 wt % de fibra de vidro

PM-1004 - poliamida-6 reforçada com 20 wt % de talco

wt %: porcentagem em massa

PP: polipropileno

? = tensão na força máxima

E = módulo de elasticidade

? = alongamento na ruptura

T_g: temperatura de transição vítrea

T_m: temperatura de fusão cristalina

d: densidade

CP: corpo de prova

UR: umidade relativa

HDT: temperatura de deflexão térmica

MEV: microscopia eletrônica de varredura

TG: termogravimetria

DSC: calorimetria diferencial de varredura

FTIR: espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

MQ_R: média quadrática devida à regressão

MQ_r: média quadrática residual

SQ_T: soma quadrática em torno da média

SQ_R: soma quadrática devida à regressão

SQ_r: soma quadrática residual

R²: coeficiente de determinação

F_{crítico}: distribuição das médias quadráticas

AVP-30: extrusora dupla-rosca APV

WP-25: extrusora dupla-rosca Werner & Pfleiderer

L/D: razão comprimento/diâmetro da rosca da extrusora

SME: energia mecânica específica

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1: Comparação qualitativa entre fibras vegetais e a fibra de vidro.....	1
Tabela 2: Propriedades típicas da PA-6 pura e reforçada com 20 wt % de talco ou FV.....	6
Tabela 3: Valores comparativos de propriedades de algumas fibras vegetais com a FV.....	10
Tabela 4: Composição da fibra de Curauá.....	12
Tabela 5: Efeito de fibras vegetais na proporção de 20 wt % em compósitos de PP.....	15
Tabela 6: Efeito de fibras vegetais na proporção de 50 wt % em compósitos de PP.....	15
Tabela 7: Efeito da adição de 20 wt % de FC em compósitos de PP pós-consumo.....	16
Tabela 8: Efeito do tratamento por 2 h com solução de NaOH nas características da FC....	19
Tabela 9: Compósitos preparados em misturador interno.....	29
Tabela 10: Análise de variância (ANOVA).....	31
Tabela 11: Compósitos preparados em extrusora dupla-rosca APV-30.....	32
Tabela 12: Compósitos preparados em extrusora dupla-rosca WP-25, sem secagem prévia e sem tratamento da FC.....	33
Tabela 13: Resultados de tensão na força máxima, módulo elástico, alongamento na ruptura em tração, e impacto Izod com entalhe para as amostras processadas em misturador interno.....	46
Tabela 14: Análise de variância para a equação linear proposta para a tensão na força máxima.....	48
Tabela 15: Análise de variância para a equação linear proposta para o módulo elástico....	48
Tabela 16: Resultados de tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração para os compósitos com 20 wt % de FCc obtidos em misturador interno.....	49

Tabela 17: Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod com e sem entalhe; tensão na força máxima, módulo elástico, e alongamento na ruptura em tração e flexão para as amostras obtidas em extrusora dupla-rosca APV-30.....	50
Tabela 18: Resultados de resistência ao impacto Izod com e sem entalhe; tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração e flexão para as amostras da extrusora WP-25 comparados aos do PM-1004 e PF-1004.....	54
Tabela 19: Valores específicos (divididos pela densidade) de tensão na força máxima e módulo elástico em tração e flexão para a amostra com 20 wt % de FCl produzida na extrusora WP-25, comparados aos do PM-1004 e PF-1004.....	54
Tabela 20: Temperatura de deflexão térmica com tensão de 1,82 e 0,45 Mpa, densidade, contração de moldagem na direção do fluxo e viscosidade intrínseca para as amostras da extrusora WP-25 comparadas ao PM-1004 e PF-1004.....	55
Tabela 21: Resultados de resistência ao impacto Izod, HDT, tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração e flexão para os compósitos com 20 wt % de FCl ou FV (PF-1004) sem e com envelhecimento em estufa por 500 h à 120 °C.....	56
Tabela 22: Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod, tensão na força máxima, módulo elástico em tração e flexão para os compósitos com 20 wt % de FC ou FV (PF-1004), secos ou condicionados a 23 °C e 50 % de UR ou imersos em água até 2 % de umidade.....	57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Reação de hidrólise da PA-6.....	5
Figura 2: Representação da macromolécula de celulose.....	9
Figura 3: a) micrografia obtida por MEV da superfície da fibra de Curauá; b) modelo estrutural da fibra vegetal.....	9
Figura 4: Ciclo de reaproveitamento para materiais reforçados com fibras vegetais.....	11
Figura 5: a) plantação de Curauá; b) fibra extraída e secando; c) fibra seca e cortada; d) fibra moída.....	13
Figura 6: Comparação da resistência à tração (nominal e específica) de fibras vegetais com a de vidro.....	14
Figura 7: Diagrama esquemático de um equipamento gerador de plasma.....	18
Figura 8: Micrografias obtidas por MEV da superfície da FC a) antes, e b) após tratamento alcalino.....	19
Figura 9: Resistência à tração de compósitos de um polímero à base de amido com FC sem e com tratamento por 2 h com solução de 10 wt % de NaOH.....	19
Figura 10: Processamento de compósitos com fibras vegetais em misturador intensivo tipo “K-mixer”.....	21
Figura 11: Extrusora de dupla-rosca configurada para processar compósitos com fibras vegetais.....	22
Figura 12: Fórmula química da unidade repetitiva da PA-6.....	25
Figura 13: Fórmula química do Irganox 1098.....	25
Figura 14: Fórmula química do Irgafos 168.....	26
Figura 15: Fórmula química do EBS Wax.....	26
Figura 16: Configuração de rosca utilizada na extrusora APV-30.....	31
Figura 17: Configuração de rosca utilizada na extrusora WP-25.....	33

Figura 18: a) Curva de TG da FCc e b) primeira derivada em relação à temperatura.....	36
Figura 19: Curva de TG da FCc com isoterma de 60 min: a) 220 °C e b) 240 °C.....	37
Figura 20: Espectro de FTIR da FCc, após 5 min e após 15 min a 230 °C.....	38
Figura 21: Curvas de torque dos compósitos preparados em misturador interno: a) PA-6 sem fibra e compósitos com FCc e, b) PA-6 sem fibra e compósitos com FCl.....	39
Figura 22: a) curvas de torque em função do tempo e, b) curvas de temperatura do fundido em função do tempo para os compósitos com 20 wt % de FCc.....	39
Figura 23: Micrografias obtidas em microscópio óptico por transmissão dos compósitos preparados em misturador interno.....	41
Figura 24: Micrografias obtidas por MEV x 1000 dos compósitos preparados em misturador interno.....	42
Figura 25: Micrografias obtidas por MEV x 5000 dos compósitos preparados em misturador interno.....	43
Figura 26: a) Curva de TG e b) primeira derivada em relação à temperatura, para compósitos com 20 wt % de FCc e 40 wt % de FCc.....	44
Figura 27: Curva de DSC para compósitos com 20 wt % de FCc e 40 wt % de FCc.....	45
Figura 28: FTIR-ATR da PA-6 sem fibra e dos compósitos com 20 wt % de FCc e 40 wt % de FCc.....	45
Figura 29: Superfícies de resposta geradas a partir das equações 1 e 2 para: a) tensão na força máxima, b) módulo elástico, nos ensaios de tração.....	47
Figura 30: Distribuição dos erros do modelo: a) tensão b) módulo.....	48
Figura 31: Micrografias obtidas por MEV x 1000 nas direções paralela e perpendicular ao fluxo de injeção, de amostras sem e com secagem prévia preparadas em extrusora dupla-rosca APV-30.....	51
Figura 32: Curva de absorção de umidade por imersão em água a 23 °C, de plaquetas injetadas dos compósitos com 20 wt % de FCl ou com 20 wt % de FV (PF-1004).....	58

1. INTRODUÇÃO

O uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis vem sendo objeto de muitos estudos e pesquisas recentes, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos” compósitos com fibras vegetais tem-se mostrado uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, de polímeros reforçados com fibra de vidro, FV, e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras vegetais como insumos renováveis é o crescente significado que vem assumindo a perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto. A Tabela 1 mostra as principais vantagens das fibras vegetais sobre a de vidro.^[1]

Tabela 1: Comparação qualitativa entre fibras vegetais e a fibra de vidro.^[1]

Propriedade	Fibra vegetal	Fibra de vidro
Densidade	baixa	alta
Reciclabilidade	sim	não
Fonte renovável	sim	não
Consumo de energia para produção	baixo	alto
Neutralidade de CO₂	sim	não
Abrasividade aos equipamentos	não	sim
Risco à saúde quando inalada	não	sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável

Além das vantagens mostradas na Tabela 1, diversas fibras vegetais, denominadas materiais lignocelulósicos, são produzidas em praticamente todos os países e agregam um caráter social no seu cultivo. No Brasil, especialmente, a produção de fibras de coco e

Curauá são feitas por comunidades carentes nos estados do Norte e Nordeste. Por ser um país com recursos naturais disponíveis, extensas áreas cultiváveis e variadas espécies de planta, o Brasil pode assumir a liderança no desenvolvimento destes materiais.^[2]

O emprego de fibras vegetais para o reforço de resinas plásticas não é novo. Já no início do século XX, resinas de fenol-formaldeído e melamina-formaldeído reforçadas com papel ou algodão eram usadas, devido às suas boas características isolantes, sobretudo na área eletrotécnica. Aplicações na indústria automotiva já podiam ser encontradas na década de 1960, quando foram usadas fibras de coco na fabricação de assentos para veículos.^[3]

Contudo, houve preferência pelas fibras de vidro e cargas minerais como materiais de reforço com alto desempenho, devido às fibras vegetais possuírem grande volume (baixa densidade aparente), pouca estabilidade térmica e alta absorção de umidade. Os processadores de plástico tinham dificuldade em alimentar eficientemente essas fibras volumosas numa pequena abertura, típica das extrusoras que processam os reforços tradicionais. Além disso, as temperaturas de processamento mesmo dos plásticos com baixo ponto de fusão, eram geralmente muito altas para incorporar as fibras vegetais sem degradá-las. O alto teor de umidade dessas fibras também representava um grande problema para os processadores, acostumados a trabalhar com materiais de, no máximo, 1 - 2 % de umidade. As extrusoras eram incapazes de retirar 5 - 8 % de umidade das fibras e, assim, havia a necessidade de secagem prévia em estufas mais eficientes do que as normalmente empregadas para os termoplásticos.^[4]

Entretanto, na última década, com a evolução da tecnologia de processamento, o interesse pelas fibras vegetais como materiais de reforço cresceu novamente. Particularmente na indústria automotiva, multiplicaram-se as aplicações de resinas plásticas reforçadas com fibras vegetais, não só em componentes estruturais, mas também para elevar o conforto e atuar como elemento de acabamento.^[3]

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica de 1996 a 2005 a fim de verificar as condições de processamento e os diversos tipos de materiais de reforço utilizados em compósitos de poliamida-6, PA-6. Neste período, foram encontradas na literatura cerca de 2100 referências relacionadas à PA-6, das quais 419 (20 %) se referiam a compósitos, sendo que 96 destes artigos (5 %) utilizavam fibras de vidro como reforço e, somente 1 deles empregava fibra vegetal (bagaço de cana-de-açúcar). Portanto, o presente trabalho é o segundo abordando o uso de fibras vegetais como reforço para PA-6 e o primeiro empregando fibras de Curauá.

2.1 Poliamida 6 ^[5]

A PA-6 é um derivado da caprolactama, tendo surgido na década de 30, através de estudos feitos por cientistas alemães para obtenção de fibras têxteis. Devido a suas ótimas propriedades mecânicas e térmicas, a poliamida ou nylon, possui um vasto campo de aplicação na fabricação de peças técnicas, principalmente nas indústrias automotiva, eletro-eletrônica e construção civil. Substitui o metal com vantagens, por ser mais leve, dispensar operações secundárias de usinagem e rebarbação e agregar funções de várias peças num único produto injetado.

As poliamidas alifáticas são homopolímeros formados por segmentos lineares unidos por pontes de amida formando cadeias de massa molar numérica média (M_n) entre 11.000 e 40.000 g mol⁻¹. São termoplásticos semi-cristalinos facilmente processáveis, com alta resistência térmica, mecânica e química. Contém grupos amida polares (CONH) espaçados regularmente e, por isso, cristalizam com alta atração inter-molecular. Essas cadeias poliméricas também possuem segmentos alifáticos que levam a certa flexibilidade na região amorfa. Deste modo, a combinação de alta atração entre cadeias nas fases cristalinas e flexibilidade nas fases amorfas faz com que esses polímeros sejam tenazes quando estão acima de suas temperaturas de transição vítrea, T_g .

A estrutura cristalina das poliamidas depende, em primeira instância, da concentração dos grupos amida e da simetria molecular. As unidades repetitivas mais curtas entre os grupos amida (CONH) permitem às cadeias poliméricas se disporem numa conformação zig-zag planar compacta com ligações de hidrogênio (“pontes de hidrogênio”) entre elas. Essa forte atração intermolecular gera polímeros com alto ponto de fusão. No estado fundido, as poliamidas apresentam baixa entropia em relação a outros termoplásticos, resultante da retenção parcial das ligações de hidrogênio e do enrijecimento da cadeia devido à tendência de ressonância dentro do grupo amida.

As unidades repetitivas mais curtas, isto é, que tem menor distância entre os grupos amida (CONH) tal como a PA-6, possuem atração molecular mais alta (maior ocorrência de ligações de hidrogênio) e, conseqüentemente, aumentam a capacidade de cristalização e também a resistência mecânica e térmica apresentando, porém, a desvantagem de uma maior absorção de água.

A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um ponto crítico, visto que estes dois fatores apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do nylon. Devido a sua natureza higroscópica e à presença das ligações hidrogênio, a água absorvida funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo sua cristalinidade e T_g . Assim, de um lado, o aumento na cristalinidade significa superior resistência mecânica, térmica e à abrasão, alta dureza, boas propriedades químicas e de isolamento elétrica; de outro lado, a absorção de água reduzindo o grau de cristalinidade, deteriora as características do polímero acima referidas apresentando, porém, tenacidade e resistência ao impacto superiores. Essa absorção de água, porém, é um processo lento e fortemente dependente das condições de temperatura e de umidade do meio a que o material está exposto. À temperatura ambiente e umidade relativa de 50 %, as poliamidas podem levar até um ano para atingir o equilíbrio em torno de 2 - 3 % de umidade.

A umidade também pode provocar hidrólise da PA-6 a altas temperaturas (Figura 1), o que exige que o material seja previamente seco antes do processamento.

A alta densidade de energia coesiva e a estrutura cristalina das poliamidas resultam em boa resistência química, sendo que, quanto maior o grau de cristalinidade, mais alta será sua resistência ao ataque químico. Assim, a PA-6 possui excepcional resistência a hidrocarbonetos, porém é atacada por ácidos minerais de média-alta concentração.

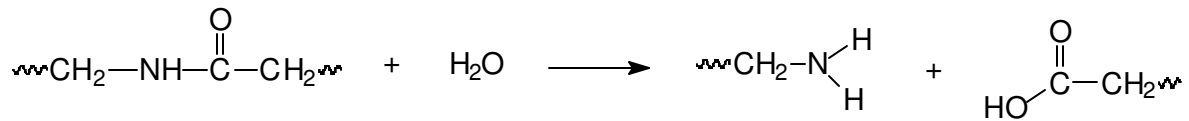


Figura 1: Esquema representando a reação de hidrólise da PA-6.^[6]

As poliamidas apresentam excelente resistência à abrasão e auto-lubricidade, principalmente em moldados com alto grau de cristalinidade, o que induz alta dureza superficial. Outra característica importante das poliamidas está no seu elevado e preciso ponto de fusão. À temperaturas abaixo do ponto de fusão o material é sólido e à temperaturas acima do mesmo, a poliamida se torna um fluido de baixa viscosidade e fácil processamento.

As poliamidas não possuem boa estabilidade à oxidação quando submetidas ao calor e aos raios ultravioletas. Em temperaturas acima de 70 °C, a superfície do produto já pode tornar-se amarelada. A sensibilidade à oxidação, no entanto, é bem maior quando o polímero está no estado fundido. Neste caso, além de considerável amarelecimento, a exposição prolongada ao ar (tempo excessivo de residência na máquina) causa a degradação do polímero. Abaixo da temperatura de fusão essa sensibilidade diminui à medida que se reduz a temperatura. Em geral, porém, sob condições normais de processamento, a variação de cor indica apenas um efeito superficial, não apresentando mudanças significativas nas propriedades do produto acabado, especialmente se a peça for mais espessa.

2.2 Poliamida 6 reforçada

A incorporação de fibras, esferas de vidro ou outras cargas inorgânicas como talco ou carbonato de cálcio, melhora a resistência térmica da PA-6, aumenta a estabilidade dimensional, diminui a contração de moldagem e reduz bastante os efeitos negativos da plastificação do polímero com a absorção de água, pois diminui o volume de polímero hidroxilável no compósito reforçado. Com relação às propriedades mecânicas, essas cargas aumentam a rigidez, a resistência à tração e à flexão acarretando, porém, uma diminuição no

alongamento à ruptura e, em alguns casos na resistência ao impacto do produto. Por outro lado essas cargas pioram a aparência superficial das peças, provocam anisotropia e causam desgaste nos equipamentos de processamento.^[5] Esse desgaste introduz resíduos metálicos no polímero que podem atuar como pró-degradantes. A Tabela 2 apresenta um comparativo de propriedades entre a PA-6 pura e a reforçada com FV ou com talco.^[7]

As poliamidas reforçadas tiveram seu uso muito ampliado na indústria devido a sua resistência mecânica, mesmo sob condições de fadiga e impacto repetitivo, aliada à estabilidade à temperaturas elevadas em ambientes agressivos de serviço. Suas aplicações incluem desde maçanetas, puxadores e aplicações no compartimento do motor de automóveis, carcaças de ferramentas elétricas, conectores, até rolamentos, mancais e buchas de vedação.

Tabela 2: Propriedades típicas da PA-6 pura e reforçada com 20 wt % de talco ou FV.^[7]

Propriedade	PA-6 (P-1000)	PA-6 + talco (PM1004)	PA-6 + FV (PF1004)
Densidade (g cm⁻³)	1,14	1,27	1,28
Resistência à tração (MPa)	70	80	120
Alongamento à ruptura (%)	70	5	4
Resistência à flexão (MPa)	100	115	170
Módulo de flexão (GPa)	2,6	4,5	5,5
Resistência ao Impacto (kJ m⁻²)	9	7	9
HDT @ 1,82 MPa (°C)	62	130	195

O principal reforço usado em PA-6 é a FV, apresentada em vários tamanhos. A razão de aspecto da fibra (relação comprimento/diâmetro) tem um efeito fundamental na característica de reforço da mesma. Quanto menor o tamanho final da fibra após a extrusão e posterior injeção da peça, menor é a eficiência do reforço e, abaixo de um valor crítico seu efeito será similar ao de uma carga particulada. Além da razão de aspecto, outros fatores

básicos no reforçamento com FV são: sua resistência original, adesão à matriz polimérica e proporção no compósito.^[8]

Duas fases discretas estão presentes nos plásticos reforçados. A fase descontínua da carga deve exibir maior resistência mecânica e módulo de elasticidade que a matriz polimérica, enquanto esta possui maior alongamento à ruptura. Quando o material reforçado com fibra é sujeito à tensão, esta é transferida para a interface fibra/matriz através de forças de cisalhamento e distribuída sobre a superfície da fibra. Por isso a fibra deve ter uma boa aderência ao polímero e possuir um tamanho mínimo, para evitar seu arrancamento do material. Quanto maior o módulo de elasticidade da matriz, menor poderá ser o comprimento da fibra.^[9]

A rigidez e resistência mecânica do compósito aumentam com o teor de FV até um nível máximo (em torno de 50 wt % para PA-6) e depois caem novamente. Este pico é alcançado quando a matriz polimérica não consegue mais transferir as forças externas para as fibras. Este comportamento é bem mais acentuado com as tensões de tração e flexão do que com as de compressão. Além do teor de fibra, sua distribuição no compósito tem uma atuação decisiva nas propriedades do mesmo, especialmente para fibras de maior comprimento.^[10]

Segundo Bosshard e Schlumpf ^[11], a ação de reforço das cargas pode se atribuída a três causas. A primeira é que algumas cargas formam ligações químicas diretamente com o polímero. A segunda é quando as cargas agem basicamente através da redução de volume livre na matriz polimérica. Na presença destas partículas, as moléculas do polímero não conseguem assumir as posições conformacionais que normalmente são possíveis. Além disso, há várias razões para se supor que em certa região ao redor das partículas de carga o polímero difere em estrutura e propriedades da própria matriz polimérica original. Os segmentos poliméricos ligados à superfície da carga por ligações covalentes primárias ou secundárias, por sua vez causam certa imobilização dos segmentos adjacentes e uma possível orientação da matriz polimérica.^[12] A razão para esta imobilização deve-se ao alto grau de estabilidade dimensional das partículas de carga. O aumento da T_g observada em polímeros reforçados, resultante das limitações na mobilidade na interface do material polimérico, podem ser assumidas como confirmação do conceito apresentado acima.^[13] A região em contato direto com a superfície da fibra, cuja estrutura parece ser ordenada, causa assim um enrijecimento do material como um todo. A menor deformabilidade e maior

resistência mecânica também é devida a essa natureza do compósito. A distribuição homogênea das cargas na matriz é muito importante, de forma a possibilitar que um maior número de cadeias poliméricas possam estar ligadas à superfície livre destas cargas. Logicamente, a energia livre superficial e a polaridade da ligação entre a carga e a matriz são também fatores críticos. A terceira causa de ação das cargas resulta do fato de que quando as moléculas de polímero são sujeitas à tensão com absorção de energia, elas conseguem deslizar sobre a superfície da carga.^[12] A energia de impacto pode, então, ser mais uniformemente distribuída e, neste caso, a resistência ao impacto aumenta. Em outros casos, porém, a formação de micro-fissuramento que destrói a resistência ao impacto na interface matriz/carga pode também ser facilitada.^[14]

A teoria de reforçamento de polímeros por cargas ainda não está totalmente definida. De um lado há uma teoria simples proposta por Nielsen ^[15], na qual afirma que as tensões mecânicas a que o polímero reforçado está sujeito são absorvidas principalmente pela matriz. Em sua opinião, o comportamento de tensão-deformação do compósito não se altera. O outro extremo é representado pelo princípio conhecido por “ações combinadas”, no qual o alongamento do polímero e da carga é o mesmo quando o sistema é submetido à tensão externa. Assim, a resistência à tração aumenta com o aumento do teor de fibra. Por essa teoria, a resistência ao impacto também pode aumentar, se a energia de separação entre a carga e a matriz é levada em consideração. Há ainda um outro modelo criado por Voigt ^[16], no qual cargas e matriz são tencionadas na mesma proporção enquanto os níveis de rigidez dos componentes, de acordo com sua proporção em volume, agem em paralelo um com o outro.

2.3 Fibras vegetais

O componente principal das fibras vegetais é a celulose. A unidade elementar da macromolécula da celulose (Figura 2) é a anidro-*d*-glicose, que contém três radicais hidroxilas (-OH). Estas hidroxilas formam ligações de hidrogênio dentro das moléculas (intra-moleculares) e entre moléculas de celulose (inter-moleculares), bem como com grupos hidroxila da umidade do ar. Portanto, todas as fibras vegetais são hidrofílicas, isto é, absorvem água numa faixa de 8 a 12,6 %. Uma outra característica importante das fibras

vegetais é seu grau de polimerização. As moléculas de cada fibra diferem neste aspecto e, conseqüentemente, as fibras são uma mistura complexa da série homóloga $(C_6H_{10}O_5)_n$. As fibras da entrecasca das plantas normalmente apresentam o maior grau de polimerização (aproximadamente 10.000).^[17]

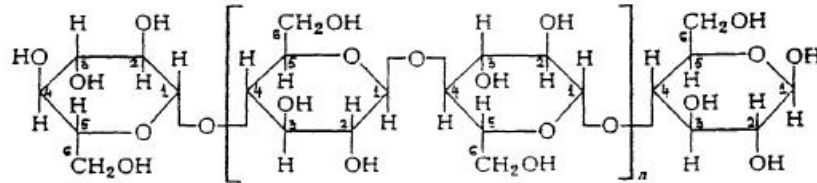


Figura 2: Representação da macromolécula de celulose.^[17]

Observações feitas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, revelaram que as fibras de Curauá são constituídas por um feixe de fibrilas ocas de macromoléculas de celulose recobertas e coladas por uma matriz de lignina e hemicelulose (Figura 3a).^[18]

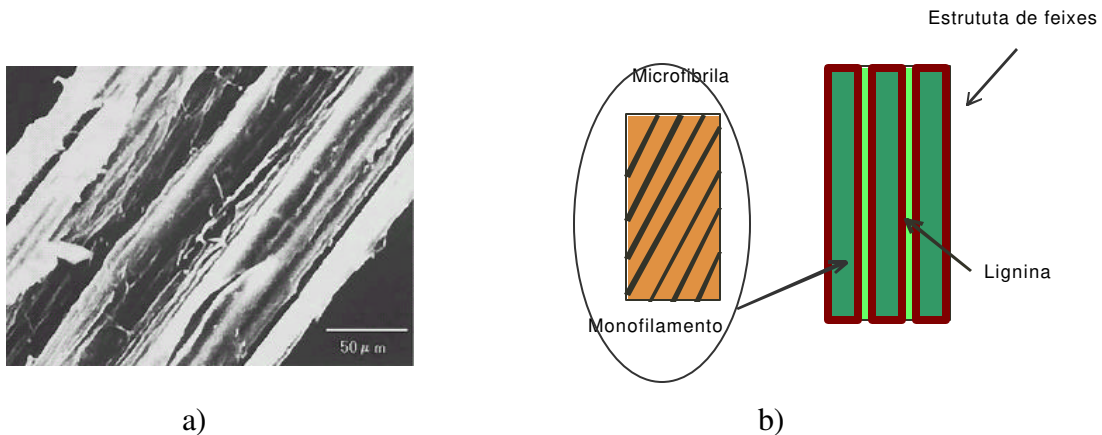


Figura 3: a) micrografia obtida por MEV da superfície da fibra de Curauá;
b) modelo estrutural da fibra vegetal.^[18]

Cada fibrila possui uma estrutura complexa e em camadas, consistindo de uma fina casca envolvendo uma segunda camada interna mais espessa. Esta última é que determina as propriedades mecânicas da fibra. As fibrilas formam espirais ao longo do eixo das fibras

(Figura 3b). A resistência e rigidez das fibras correlacionam-se com o ângulo entre a fibrila e esse eixo. Quanto menor esse ângulo, melhores as propriedades mecânicas da fibra.^[17]

Assim, as propriedades mecânicas das fibras vegetais dependem do teor de celulose, do seu grau de polimerização e do ângulo das fibrilas. Fibras com maior conteúdo de celulose, alto grau de polimerização e um baixo ângulo micro-fibrilar, exibem alta resistência à tração e rigidez.^[19] Também fazem parte da composição das fibras, as ceras, porém em menor quantidade. Elas são responsáveis pelas características de molhabilidade e adesão das fibras.^[17]

As propriedades das fibras vegetais podem variar consideravelmente, dependendo de onde são retiradas das plantas, se do caule ou das folhas, do local da plantação e do pré-condicionamento das mesmas.^[17]

A Tabela 3 mostra um comparativo de propriedades entre as fibras vegetais e a de vidro, ressaltando o alto atrativo que as primeiras possuem em termos de densidade, o que torna possível produzir materiais que combinam boa resistência mecânica com baixo peso.^[20]

Tabela 3: Valores comparativos de propriedades de algumas fibras vegetais com a FV.^[20]

Propriedade	Linho	Ramie	Juta	Sisal	Curauá	Vidro
Densidade (g cm⁻³)	1,2-1,4	1,5	1,45	1,4	1,4	2,5
Resistência à tração (GPa)	0,25-0,39	0,5	0,25-0,5	0,2-0,8	0,48	3,4-3,5
Módulo elástico (GPa)	12-26	27,2	11-35	9,5-45	9,7-11,8	72
Alongamento na ruptura (%)	1,2-1,4	1,8	0,8-3,1	2-7	2,2	3,3-4,8

De forma geral, podem-se destacar como principais vantagens das fibras vegetais:

- ☞ são provenientes de fontes renováveis;
- ☞ são produtos bio-degradáveis;
- ☞ são materiais recicláveis, podendo ser facilmente convertidas em energia térmica através da combustão em fornos ou caldeiras sem deixar resíduos, com menos poluentes (CO₂, etc) e com adicional crédito de carbono (Figura 4),^[1,21]

- ☒ possuem baixa densidade trazendo economia de energia por meio da redução de peso dos componentes;
- ☒ representam uma nova fonte de renda para população rural, especialmente nas regiões mais pobres.

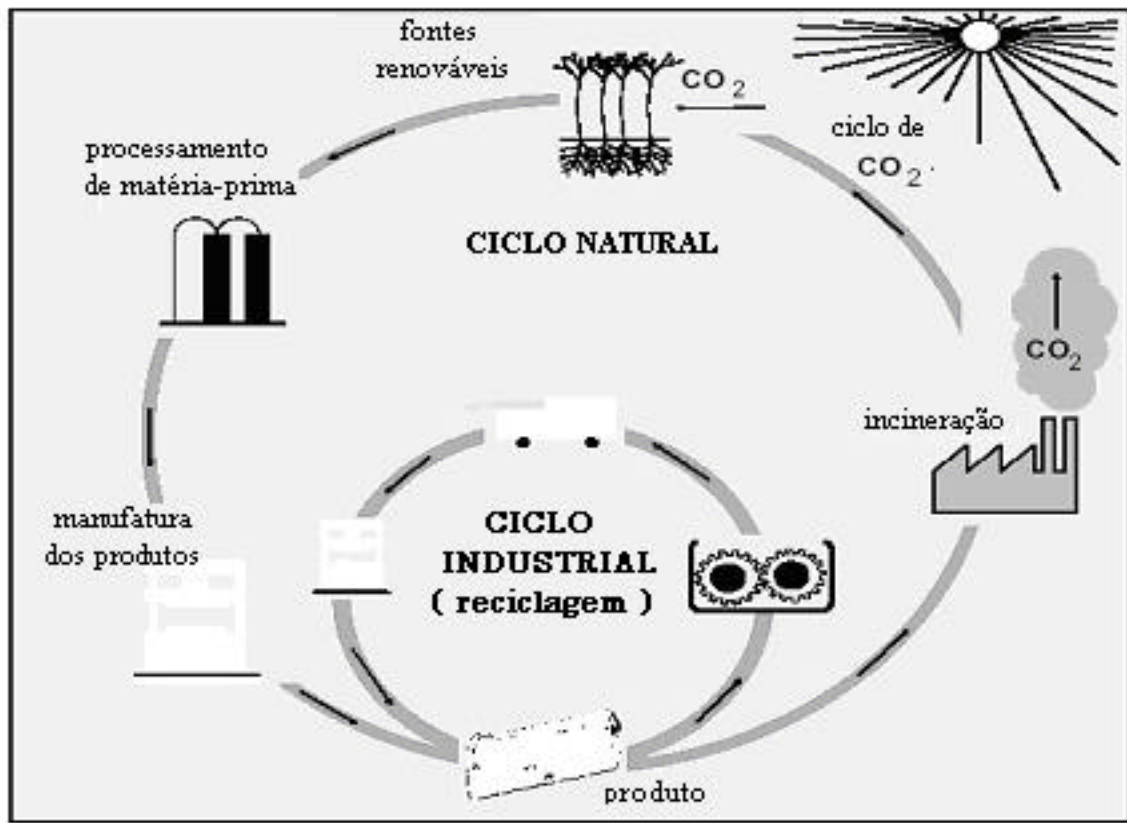


Figura 4: Ciclo de reaproveitamento para materiais reforçados com fibras vegetais.^[21]

Suas desvantagens são:

- ☒ baixa temperatura de degradação;
- ☒ alta absorção de umidade;
- ☒ grande volume (dificuldade de manuseio);
- ☒ difícil compatibilidade com a matriz polimérica (caráter hidrofílico);
- ☒ sazonalidade, produção artesanal e limitada.

2.4 Fibra de Curauá, FC

Dentre as fibras vegetais com potencial de aplicação como reforço de polímeros destaca-se o Curauá que, por suas boas propriedades mecânicas, tem recebido recentemente atenção especial dos pesquisadores. O Curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Smith), é uma planta da família das bromeliáceas, cultivada na região Amazônica, particularmente no Estado do Pará. Suas folhas, que podem chegar a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, são duras, eretas e planas (Figura 5).^[22] Depois de extraídas, as fibra são lavadas, batidas e colocadas em água para mercerizar por 36 horas. Elas são, então, lavadas novamente e postas para secar ao ar. Essas fibras possuem alta resistência mecânica, superior a de seus concorrentes tradicionais como o Sisal, Juta e Linho. A composição da fibra de Curauá é mostrada na Tabela 4.^[23]

Tabela 4: Composição da fibra de Curauá.^[23]

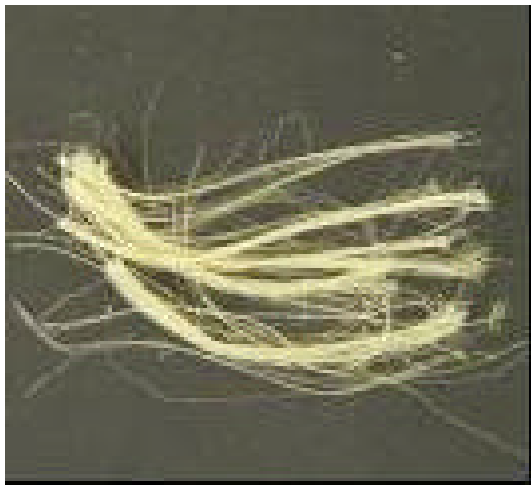
Composição (%)	FC
Celulose	73,6
Hemicelulose	9,9
Holocelulose	83,5
Lignina	7,5
Teor de Cinzas	0,9
Umidade	7,9



a)



b)



c)



d)

*Figura 5: a) plantação de Curauá; b) fibra extraída e secando ^[24]
c) fibra seca e cortada; d) fibra moída;^[25];*

A Figura 6 mostra a resistência à tração específica (em função da densidade) de diferentes fibras vegetais comparadas à de vidro.^[3] Como se nota, considerando-se essa propriedade, os compósitos com fibras vegetais podem apresentar uma redução de peso de até 15 % em comparação com os materiais reforçados com fibras de vidro, sendo o Curauá uma das que mais se sobressai.

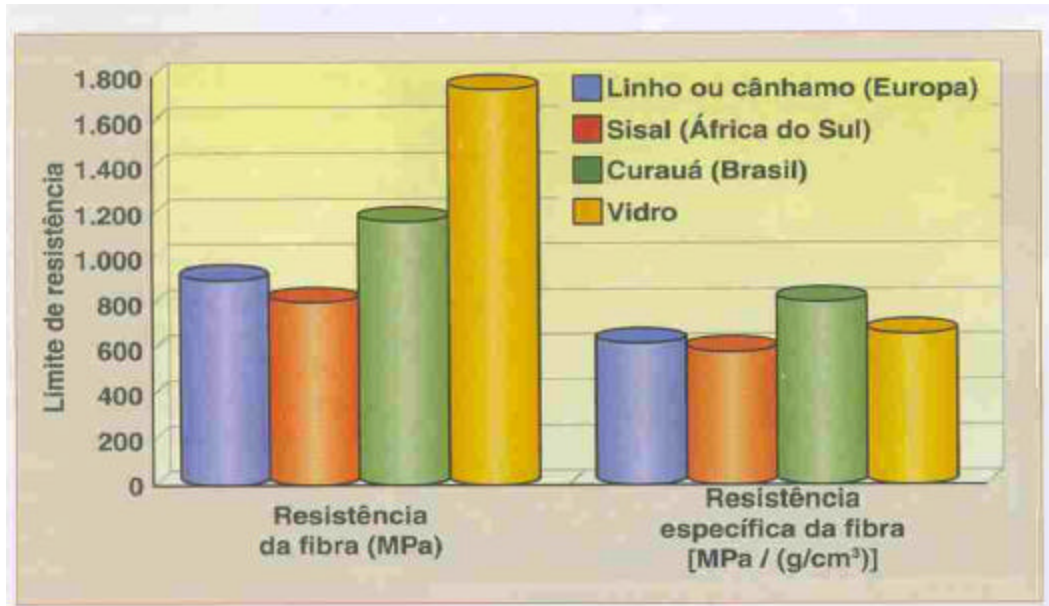


Figura 6: Comparação da resistência à tração (nominal e específica) de fibras vegetais com a de vidro.^[3] (nome científico das plantas não foi mencionado)

2.5 Compósitos com fibras vegetais

Devido à limitada estabilidade térmica das fibras vegetais, somente termoplásticos que amolecem a temperaturas abaixo de 200 °C são comumente usados nestes compósitos, como por exemplo, as poliolefinas virgens ou pós-consumo. A resina base e as fibras são escolhidas em função de suas propriedades típicas, requisitos da aplicação, disponibilidade, custo e familiaridade do processador com as mesmas.^[4]

Uma condição fundamental para se produzir compósitos de termoplásticos com fibras vegetais é a qualidade das fibras utilizadas em termos de pureza e granulometria. As fibras devem ser moídas de forma a se obter um tamanho e distribuição definidos, normalmente na faixa de 0,1 a 10 mm. Sua concentração pode variar de 20 a 70 wt % no produto final.^[4,19,26]

Além do tamanho e conteúdo, o tipo de fibra utilizada tem grande influência nas propriedades dos compósitos. As fibras mais usadas são: Sisal, Juta, Cânhamo, Linho, Curauá, coco, bagaço de cana e banana.^[26]

Juntamente com a fibra e o termoplástico, os compósitos também contêm estabilizantes, agentes de acoplagem, lubrificantes e absorvedores de ultra-violeta, se forem usados em aplicações externas. A adição de fibras vegetais aos termoplásticos geralmente provoca um aumento na resistência e rigidez do compósito tornando-o, porém, mais frágil.^[4]

A redução de custo obtida no compósito pode ser bastante promissora, advinda da menor densidade do material, bem como da menor energia gasta no processo de produção e menores ciclos de moldagem na injeção da peça final. Reduções de ciclo de até 20 % já foram reportadas.^[26]

Leão e cols.^[22] avaliaram o efeito da adição de FC em polipropileno, PP, pelo processo de compressão, nas proporções de 20 e 50 wt %, em comparação com as fibras de Sisal, Juta, Ramie e coco. Como pode ser observado nas Tabelas 5 e 6, o Curauá apresenta o melhor resultado em tração e flexão, sendo superado somente na resistência à flexão pelo Sisal e no módulo de flexão pelo Ramie.

Tabela 5: Efeito de fibras vegetais na proporção de 20 wt % em compósitos de PP.^[22]

Propriedade	Curauá	Sisal	Coco
Resistência à tração (MPa)	19,98	11,12	9,25
Módulo de tração (GPa)	1,56	1,25	0,45
Resistência à flexão (MPa)	14,67	16,36	9,23
Módulo de flexão (GPa)	1,44	1,36	0,43

Tabela 6: Efeito de fibras vegetais na proporção de 50 wt % em compósitos de PP.^[22]

Propriedade	Curauá	Juta	Ramie
Resistência à tração (MPa)	46,58	15,66	34,67
Módulo de tração (GPa)	3,78	2,4	3,43
Resistência à flexão (MPa)	33,1	23,97	29,33
Módulo de flexão (GPa)	2,51	2,5	3,02

Spinacé e cols.^[25] estudaram a adição de FC ao PP pós-consumo visando a substituição de compósitos com fibras de vidro. Eles concluíram que a adição de 20 wt % de FC aumentou substancialmente a resistência e o módulo de flexão entre 30 e 50 % (Tabela 7). Já para a resistência ao impacto Izod, enquanto houve um aumento nos ensaios com corpos de prova com entalhe, o inverso ocorreu para corpos de prova sem entalhe. Isto pode ser explicado pelo fato da propagação da trinca ser impedida pela matriz polimérica reforçada com cargas rígidas no primeiro caso, enquanto no segundo caso, a preponderância é a resistência à iniciação da trinca, que para estes compósitos é baixa.

Tabela 7: Efeito da adição de 20 wt % de FC em compósitos de PP pós-consumo.^[25]

Amostra	Ensaio de tração			Ensaio de flexão		Impacto Izod	
	σ força máx. (MPa)	E (GPa)	ϵ_b (%)	σ força máx. (MPa)	E (GPa)	c/ entalhe (J/m)	s/ entalhe (J/m)
PP puro	30	0,62	663	43	1,39	20	998
PP + FC	33	0,89	8,1	58	2,74	42	360

Onde: σ = tensão, E = módulo elástico e ϵ_b = alongamento à ruptura

2.6 Interação fibra / matriz

As propriedades dos compósitos dependem dos componentes individuais e de sua interação interfacial. A adesão entre fibra e matriz é obtida através do ancoramento mecânico das extremidades das fibras. Em muitos casos, a absorção de umidade das fibras não-tratadas, a baixa molhabilidade e adesão insuficiente com a matriz polimérica levam as fibras a se soltarem. Sem uma molhabilidade efetiva não se consegue uma adesão interfacial resistente. Esta falta de interação interfacial gera tensões internas, porosidade e degradação ambiental. A molhabilidade das fibras depende da viscosidade do polímero e da tensão superficial de ambos os materiais. A tensão superficial do polímero deve ser a mais baixa possível e menor que a das fibras. Portanto, a interação fibra/matriz é um ponto chave para se obter boas propriedades dos compósitos.^[17]

Há duas estratégias para melhorar a adesão fibra/matriz: modificar a superfície das fibras ou a do polímero por enxertia.^[27] Abaixo serão discutidas as alternativas usadas para a primeira opção.

2.7 Modificação das fibras vegetais

Há vários métodos diferentes para modificação da energia superficial da fibra. Métodos físicos como estiramento, calandragem, tratamento térmico e o uso de fibras híbridas, alteram as propriedades estruturais e superficiais das fibras e assim influenciam as ligações mecânicas com a matriz.^[17]

Um método muito utilizado é o de descargas elétricas tipo corona ou plasma, que aumentam a rugosidade das fibras e ativam a oxidação superficial das mesmas através da formação de superfícies reativas por funcionalização, deposição e enxertia. Também podem provocar reticulações e a geração de radicais livres.^[28]

Plasma é definido como um gás ionizado com igual densidade de cargas positivas e negativas que podem existir em faixas de temperatura e pressão extremamente amplas e em frequências na faixa de 100 Hz a 1 GHz.^[25] É um método limpo e pouco agressivo ao ambiente devido ao menor número de substâncias químicas envolvidas, bem como apresenta um tempo de tratamento reduzido. Um equipamento típico de plasma inclui uma câmara de vácuo, uma fonte de gás e uma fonte de descarga elétrica (Figura 7).^[29]

O plasma a frio parece ser mais eficiente, pois modifica a superfície da fibra sem alterar as características básicas das mesmas. Entretanto, o tratamento de fibras celulósicas por plasma com diferentes tipos de gases mostrou que as interações ácido-base são importantes para compatibilizar vários polímeros, mas são irrelevantes para outros. Assim, embora o tratamento por plasma melhore a adesão celulose-plástico pela introdução de grupos polares, o efeito dos fragmentos formados por degradação e cisão de cadeia causados pela intensa exposição ao plasma ainda é incerto. Ele pode ser benéfico em alguns casos e prejudicial em outros.^[29]

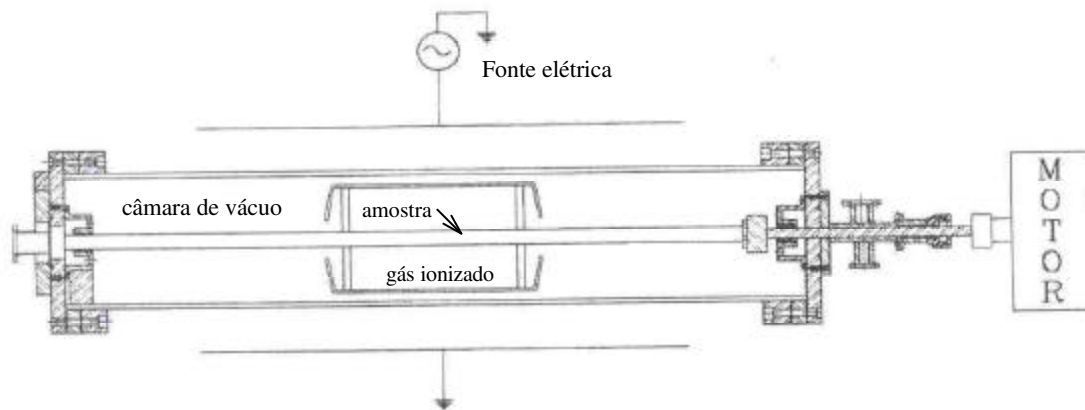
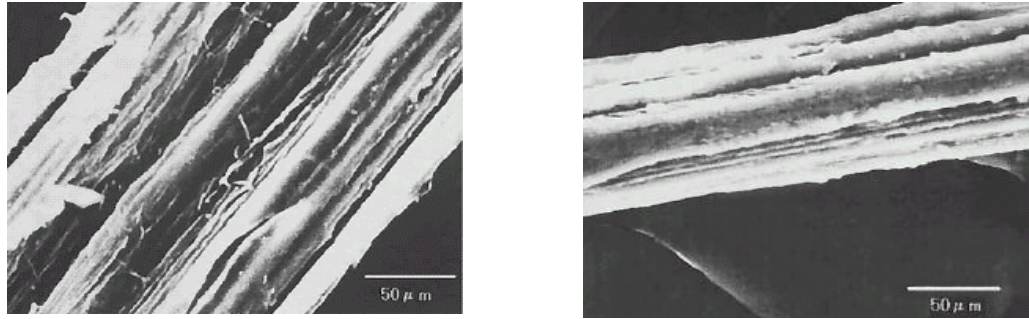


Figura 7: Diagrama esquemático de um equipamento gerador de plasma.^[29]

Outro antigo processo de modificação de fibras vegetais é a mercerização. Este método tem sido muito usado para algodão têxtil, e consiste em tratar as fibras com uma solução alcalina. Dependendo das condições, tais como tipo e concentração da solução, temperatura e tempo, este banho cáustico extrai a lignina e a hemicelulose, aumentando a resistência à tração e o alongamento à ruptura do compósito final.^[17] Gomes e cols.^[18] trataram FC por imersão em soluções de 5, 10 e 15 wt % de NaOH por 1 e 2 horas, com posterior lavagem contínua e secagem a 100 °C. A Figura 8 mostra a estrutura das fibras tratadas, observadas através de MEV. Os autores concluíram que esse tratamento removeu grande quantidade de lignina das fibras. A Tabela 8 mostra mudanças na densidade, diâmetro e peso das fibras após o tratamento alcalino, indicando que estes parâmetros decrescem pela aplicação deste processo. Como a densidade diminui, fica claro que o efeito da redução de peso é maior que o do diâmetro, o que levou a concluir que a estrutura da fibra tratada é alterada para um feixe poroso mantido unido por pequena quantidade de lignina. Analisando as propriedades mecânicas por tração de compósitos destas fibras adicionadas a um polímero biodegradável à base de amido (Figura 9), eles concluíram que, embora a resistência à tração tenha apresentado um pequeno aumento, o alongamento à ruptura mostrou uma enorme elevação, provando que o tratamento foi muito efetivo para melhorar a tenacidade do material.



a)

b)

Figura 8: Micrografias obtidas por MEV da superfície da FC a) antes, e b) após tratamento alcalino.^[18]

Tabela 8: Efeito do tratamento por 2 h com solução de 10 wt % de NaOH nas características da FC^[18]

Amostra	Densidade (kg m ⁻³)	Diâmetro (μm)	Perda de Peso (%)
FC não-tratada	1,38	66,0	0
FC tratada	1,104	45,8	20

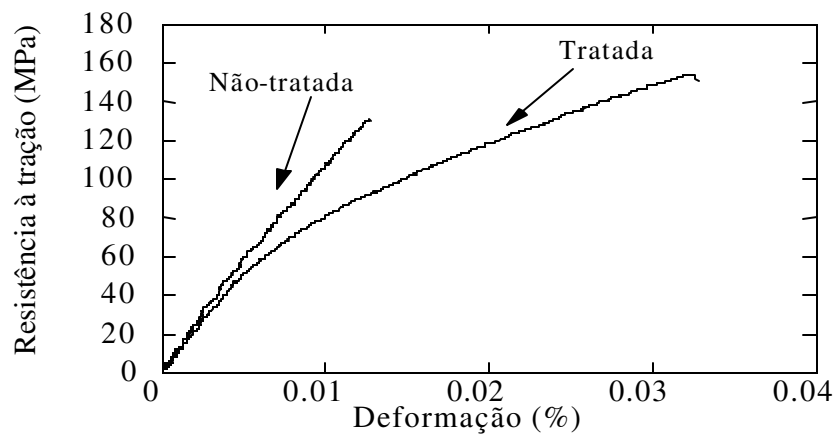


Figura 9: Resistência à tração de compósitos de um polímero à base de amido com FC sem e com tratamento por 2 h com solução de 10 wt % de NaOH.^[18]

Há ainda outros métodos menos utilizados como o desengorduramento por agentes de oxidação, que utilizam hipoclorito de sódio ou cálcio e peróxido de hidrogênio para remover a poeira e o óleo das fibras vegetais.^[30,31]

Também é possível melhorar a compatibilidade das fibras com a matriz polimérica através de métodos químicos que introduzem um terceiro material com propriedades intermediárias entre os dois iniciais, chamado de agente de acoplamento. Há vários mecanismos de acoplamento que atuam da seguinte maneira: eliminam as camadas fracas interfaciais; produzem uma camada flexível e tenaz; formam uma região interfacial altamente reticulada com um módulo intermediário entre o polímero e a fibra; melhoram a molhabilidade entre o polímero e o substrato atuando na tensão superficial de ambos; formam ligações covalentes com ambos os materiais ou alteram a acidez da superfície do substrato.^[17]

A energia superficial das fibras está intimamente relacionada com o caráter hidrofílico das mesmas. Os agentes de acoplamento a base de silanos podem contribuir para tornar a interface hidrofílica, especialmente quando funcionalizados com aminas que reagem com a resina. O grupo organofuncional do silano reage com o polímero, através de copolimerização e/ou de formação de uma rede inter-penetrante. Esta reação de cura do substrato tratado com silano melhora a molhabilidade da fibra pela resina.^[32]

Já o tratamento das fibras vegetais com polipropileno modificado com anidrido maleico, forma ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por pontes de hidrogênio ao longo da interface. Depois deste tratamento, a energia superficial das fibras é aumentada para um valor muito próximo à energia superficial do polímero. Assim, consegue-se uma melhor molhabilidade e, conseqüentemente, uma maior adesão interfacial.^[33]

2.8 Processamento de compósitos com fibras vegetais

Há uma ampla variedade de equipamentos de mistura contínua que podem ser utilizados para preparação de compósitos celulósicos termoplásticos, tais como misturadores intensivos (“CK kneaders, k-mixer” – Figura 10) e as extrusoras de rosca simples ou dupla.^[34,35]

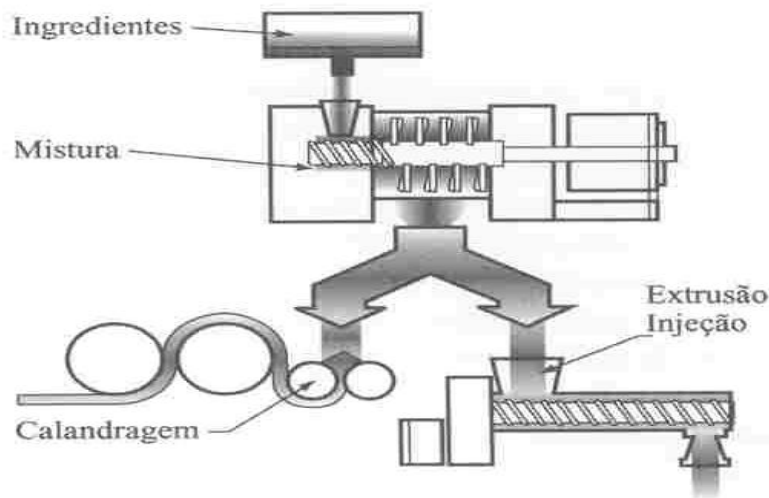


Figura 10: Processamento de compósitos com fibras vegetais em misturador intensivo tipo “K-mixer”.^[34]

As extrusoras de rosca simples podem ser usadas tanto para produzir os compósitos granulados, como para fabricar diretamente o produto final, como perfis ou chapas. Entretanto, este processo pode levar a geração de bolhas, que se formam na zona de alimentação e estão mais associadas à alimentação da fibra e do polímero na extrusora do que à umidade presente.^[30] O equipamento escolhido deve atender a duas funções básicas de homogeneização: mistura extensiva ou distributiva, e mistura intensiva ou dispersiva. A mistura dispersiva quebra o tamanho das fibras dentro da matriz polimérica, enquanto a mistura distributiva homogeneiza espacialmente as fibras na matriz.^[35]

Para o processamento, a umidade da fibra deve ser removida. Isto pode ser feito num processo anterior de secagem em estufa ou na própria extrusora, se esta dispuser de saída para vácuo no meio do canhão.^[26]

Outro fator limitante que precisa ser considerado é que, em temperaturas acima de 160 °C e na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer termo-oxidação levando ao escurecimento e, em temperaturas acima de 230 °C, ocorre degradação das mesmas com conseqüente perda de propriedades.^[26]

Por esses aspectos, a utilização de extrusoras de dupla-rosca tem sido preferida em função de: possibilidade de controle da energia introduzida via configuração de rosca e

parâmetros de processamento, de tal forma que se possam garantir as baixas temperaturas exigidas; tempo de residência curto (10 - 20 s) das fibras na temperatura de fusão do polímero sem a presença de oxigênio; excelente mistura e dispersão das fibras, principalmente com o uso de roscas co-rotantes e inter-penetrantes.^[26]

A melhor configuração de rosca é obtida experimentalmente, mas desenhos com maior profundidade de filete devem ser preferidos, devido ao alto volume ocupado pelas fibras que possuem uma densidade aparente muito baixa, em torno de $0,15 \text{ g cm}^{-3}$. A configuração mostrada na Figura 11, com alimentação lateral forçada, é uma das possibilidades eficazes para se preservar a fibra e obter um bom produto acabado.^[26]

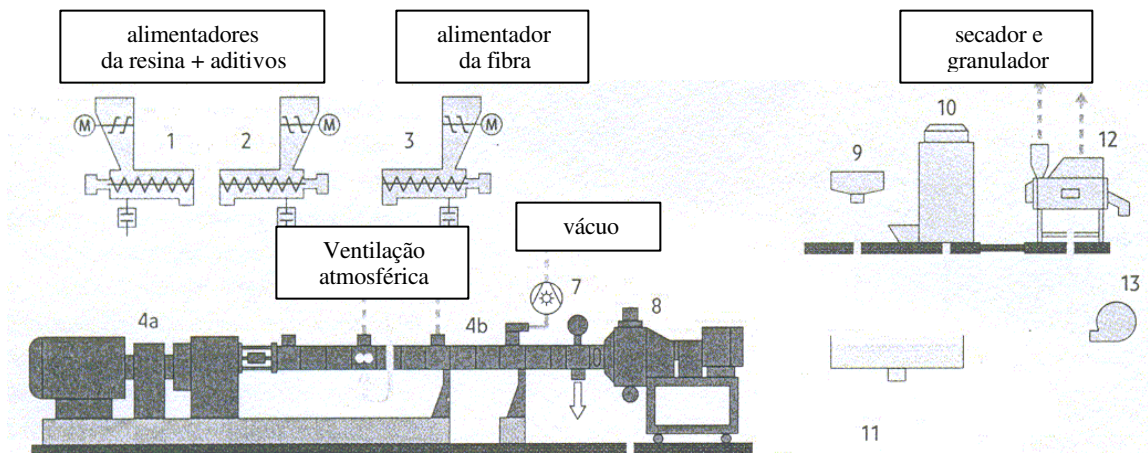


Figura 11: Extrusora de dupla-rosca configurada para processar compósitos com fibras vegetais.^[26]

A mistura da resina termoplástica com os aditivos de processo e de aplicação é feita previamente em misturadores tipo “Henshel” e alimentada por balança gravimétrica no funil da extrusora. A fibra é adicionada por um alimentador lateral diretamente na zona em que o polímero já está fundido. O ar que entra com as fibras pode escapar pela ventilação existente na parte oposta do barril de entrada da fibra na extrusora. Neste processo, as fibras são distribuídas homogeneamente na resina fundida de maneira que cada fibra é completamente molhada pelo polímero. O vácuo aplicado subsequentemente (distância de 4 diâmetros do

alimentador lateral) garante que a umidade residual bem como todos os voláteis sejam retirados. Uma máquina como esta (diâmetro de 76 mm) pode produzir até 1000 kg h⁻¹ de compósito de PP ou HDPE com fibras vegetais na proporção de 40 a 70 wt %.^[26]

A relação entre os parâmetros definidos na máquina e as variáveis de processamento (respostas obtidas como pressão no cabeçote, torque do motor e temperatura do fundido) que são medidas diretamente, pode ser determinada.^[36] Resultados experimentais obtidos por Akdogan e Rumsey ^[37] mostraram que os parâmetros da máquina, como velocidade de rotação da rosca e vazão, influem diretamente nas respostas de pressão no cabeçote e torque do motor. Isto porque essas variáveis afetam a dissipação de viscosidade dos materiais durante a extrusão que, em última instância, irá influir também na energia mecânica específica transmitida e na temperatura do material.^[38]

Foi desenvolvido um modelo para calcular a energia mecânica específica, SME transmitida ao material na extrusão em função do torque do motor (T), da velocidade de rotação da rosca (RPM) e da vazão (R). Quanto maior a SME, maior o cisalhamento imposto ao material e, conseqüentemente, maior a capacidade de dispersão e homogeneização no processo de extrusão.^[39]

$$SME \text{ (Wh/kg)} = \frac{T \cdot 2\pi \cdot RPM}{R}$$

onde, T = torque (N m)

R = vazão da máquina (kg h⁻¹)

RPM = velocidade de rotação da rosca (min⁻¹)

3. OBJETIVO

Como pode ser visto, o desenvolvimento de compósitos com fibras vegetais está apenas começando. Embora os aspectos ambientais relacionados ao uso destas fibras tenham sido a razão principal para serem consideradas em produtos industriais, os trabalhos atuais e futuros deverão enfatizar as propriedades tecnológicas específicas e as vantagens de cada planta. A tendência é aumentar o desempenho destes compósitos para reduzir o “gap” em relação aos produtos sintéticos. Neste contexto, a FC desponta como uma das mais promissoras.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização da FC em compósitos com PA-6 visando a substituição da PA-6 reforçada com FV, principalmente em peças injetadas para a indústria automotiva, onde esses materiais são no momento, amplamente utilizados. Para tanto, buscou-se uma metodologia que fosse viável economicamente, usando equipamentos de processamento já existentes e que tivesse o menor impacto ambiental possível. Com isso visamos produzir um material de baixo custo, baixa densidade e ecologicamente mais correto, capaz de despertar o interesse das montadoras de automóveis em utilizá-lo em peças de menor criticidade.

A quantidade de FC no compósito foi estabelecida em peso (wt %) e não em volume, para que o mesmo tivesse uma menor densidade, o que seria uma importante vantagem na substituição da PA-6 reforçada com FV.

4. MATERIAIS

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

?? FC (Triangel, Pematec, Pará), fornecida na forma de fibras compridas (~ 1 m) após colheita, extração e lavagem seguida de secagem ao ar;

?? PA-6 (Domamide 24, Domo Polymers, Bélgica), temperatura de fusão, $T_m = 221 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade, $d = 1,14 \text{ g cm}^{-3}$, em pó – Figura 12;

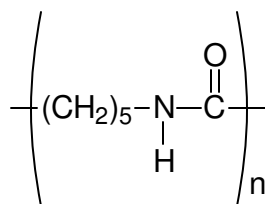


Figura 12: Fórmula química da unidade repetitiva da PA-6.^[5]

?? Anti-oxidante primário: N,N'-1,6-hexanodil-bis(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenzeno) propanamida (Irganox 1098, Ciba), $T_m = 156 - 161 \text{ }^\circ\text{C}$, em pó – Figura 13;

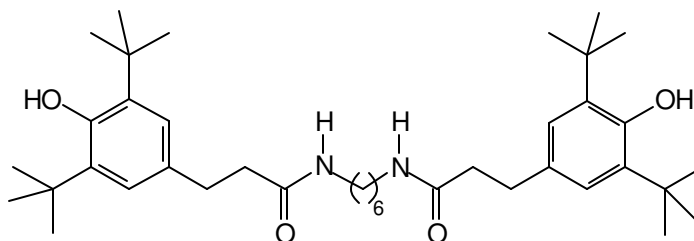


Figura 13: Fórmula química do Irganox 1098.^[40]

?? Anti-oxidante secundário: tri(2,4-di-*t*-butilfenil) fosfito (Irgafos 168, Ciba),
 $T_m = 183 - 186 \text{ }^\circ\text{C}$, em pó – Figura 14;

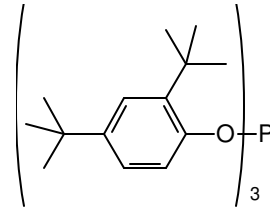


Figura 14: Fórmula química do Irgafos 168.^[40]

?? Lubrificante interno: etileno bis-estearamida (EBS Wax, Datiquim), $T_m = 143 - 149 \text{ }^\circ\text{C}$, em pó – Figura 15;

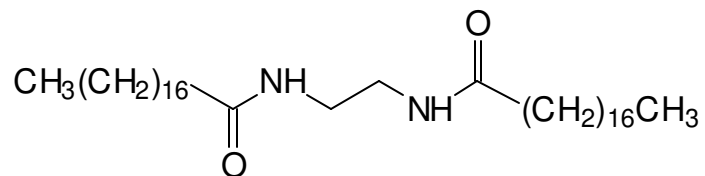


Figura 15: Fórmula química do EBS Wax.^[41]

?? Para efeito de comparação foram utilizados dois produtos comerciais da GE Plastics: PF-1004 (PA-6 reforçada com 20 wt % de FV) e PM-1004 (PA-6 reforçada com 20 wt % de talco).

5. METODOLOGIA

5.1 Moagem das fibras de Curauá

As fibras foram moídas inicialmente em moinho de facas (Rone, NFA1533) equipado com uma malha de orifícios de 7 mm. Em seguida, uma parte das fibras foi novamente moída em outro moinho de facas (Thomas-Wiley Mill, ED-5) equipado com uma malha de orifícios de 0,5 mm. Conforme determinado em trabalhos anteriores, a distribuição de tamanho das fibras após a primeira moagem (fibra de Curauá longa, FCl) é de 0,01 a 100 mm com 30 % de frequência em 10 mm e, após a segunda moagem (fibra de Curauá curta, FCc), é de 0,01 a 0,62 mm com 50 % de frequência em 0,1 mm.^[25]

5.2 Tratamento das fibras de Curauá

5.2.1 Por plasma

Parte das fibras curtas foi tratada por plasma a frio de O₂ ou N₂ em um reator de quartzo com fonte de RF de 13,56 MHz, potência de 30 W e pressão de 4×10^{-2} Torr por 15 min (laboratório do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais, GPCM, do Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP).

5.2.2 Com solução de NaOH

Outra parte das fibras curtas foi tratada por 30 min ou por 2 h em solução 10 wt % de NaOH (pH = 5,0). Posteriormente, foram lavadas 6 vezes com água da rede e uma vez com água destilada (pH = 6,0) e secas em estufa a 100 °C por 2 h.

5.3 Caracterização das fibras de Curauá

Para se estudar a estabilidade térmica da FC, foi feita uma termogravimetria (TG, TA Instruments, TA2900) em ar, com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Também foram tomadas medidas de TG com isotermas nos seguintes procedimentos: rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30 a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e isoterma de 60 min a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$; e rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30 a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e isoterma de 60 min a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Com o mesmo objetivo, porém com um tempo de análise muito menor, comparável ao tempo de residência no processamento, mediu-se em triplicata a perda de massa de cerca de 1 g de FCc em cadinhos que foram colocados em mufla a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 min. O mesmo procedimento foi repetido para um tempo de 15 min.

Fez-se também medidas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Bomem MB Series, B100) no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras, usando pastilhas de KBr. O KBr foi seco em estufa por 1 h a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as pastilhas foram preparadas no momento da medida.

5.4 Preparação das amostras em misturador interno

Numa etapa inicial, empregando-se um planejamento fatorial 4×2 , no qual foram utilizados quatro teores (0, 20, 30 ou $40\text{ wt }%$) e dois comprimentos de FC (0,1 ou 10 mm), prepararam-se sete amostras (M1 a M7 - Tabela 9) usando-se um misturador interno de 2 rotores contra-rotantes (Haake, Rheocord 90) com temperatura de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pouco acima da T_m da PA-6), rotação de 45 rpm e com câmara parcialmente cheia. Depois de definidos, através do resultado desse planejamento, o teor e o comprimento de fibra mais adequados, foram preparadas outras cinco amostras (M8 a M12 - Tabela 9) sem e com tratamento prévio das fibras. Em todas as formulações empregou-se a aditivação usual para PA-6 reforçada, composta por $0,1\text{ wt }%$ de um estabilizante primário (fenol impedido, Irganox 1098) associado a $0,1\text{ wt }%$ de um secundário (fosfito orgânico, Irgafos 168) e mais $0,3\text{ wt }%$ de um auxiliar de processamento (estearamida, EBS wax), sendo que o percentual usado de todos os aditivos foi sempre em relação à massa de PA-6.^[11,40,41]

*Tabela 9: Compósitos preparados em misturador interno. Quantidades em wt %.
(* amostra sem secagem prévia)*

Amostra	Domamide 24	FCc	FCI	Tratamento da FC
M1	100	0	0	não
M2	80	20	0	não
M3	70	30	0	não
M4	60	40	0	não
M5	80	0	20	não
M6	70	0	30	não
M7	60	0	40	não
M8*	80	20	0	não
M9	80	20	0	Plasma N ₂
M10	80	20	0	Plasma O ₂
M11	80	20	0	NaOH ½ h
M12	80	20	0	NaOH 2 h

Com exceção da amostra M8, em todas as demais amostras a PA-6 e a FC foram secas antes do processamento por 6 h a 120 °C em estufa a vácuo de 27 mm Hg e armazenados em dessecador sob vácuo. Após o processamento as amostras foram moídas em moinho de facas (Rone, NFA1533) equipado com uma malha de orifícios de 7 mm.

5.5 Caracterização das amostras do misturador interno

As amostras moídas foram secas por 6 h a 120 °C em estufa a vácuo de 27 mm Hg e prensadas em molde de 100 x 60 x 0,1 mm, à 240 °C e 440 kPa, por 7 min. Imagens de microscopia óptica por transmissão com campo claro e com campo escuro (Stereo-Microscópio MZ 125) foram obtidas em triplicata a partir dos filmes para verificar a distribuição e a dispersão das fibras.

A adesão na interface fibra/matriz foi avaliada através de medidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6360LV) em triplicata, após fratura criogênica.

Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com metalizador (Ba-Tec, Mult Coating System MED020) e os ensaios foram realizados com 25 kV de aceleração.

Foram realizadas medidas de TG (TA Instruments, TA2900) na faixa de temperatura de 30 a 600 °C, em ar, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹; e medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC, TA Instruments, Thermal Analyser 2100), sob fluxo de ar de 50 ml min⁻¹, na faixa de 0 a 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Foram também efetuadas medidas de FTIR (Nicolet, 520) nos filmes prensados no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras.

Os filmes foram cortados em fitas com largura de 15 mm para a realização dos ensaios de tensão na força máxima e de módulo elástico de tração em máquina de testes universal (EMIC, DL2000), de acordo com a norma ASTM D638-02, com velocidade de deslocamento de 5 mm min⁻¹, célula de carga de 500 N e distância entre garras de 70 mm.

A partir dos resultados de tensão na força máxima e de módulo elástico obtidos para as amostras de M1 a M7 (planejamento fatorial), foram geradas as superfícies de resposta para essas propriedades, utilizando-se a equação do modelo linear: $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$, onde x_1 representa o teor de fibras em massa (0, 20, 30 ou 40 wt %), x_2 representa o comprimento das fibras (0,1 ou 10 mm) e as constantes b_0 , b_1 e b_2 foram determinadas. A análise de variância para a verificação da confiabilidade do modelo obtido foi feita de acordo com a Tabela 10. Nesta análise, o valor da média quadrática devida à regressão, MQ_R , representada por $SQ_R/(p - 1)$ é uma medida aproximada do erro médio cometido ao se usar a equação de regressão para prever y para cada x ; e o valor de $R^2 = SQ_R/SQ_T \times 100$ indica a porcentagem de variação explicada pelo modelo de regressão, enquanto $100 - R^2$ indica a porcentagem de variação devida aos resíduos. Nestas equações R^2 é o coeficiente de determinação, SQ_R é a soma quadrática devida à regressão e SQ_T é a soma quadrática em torno da média. Em um modelo ideal não há resíduos. Também foi verificada a distribuição aleatória dos resíduos ($y_i - y_{1p}$). Finalmente, se MQ_R/MQ_r for muito maior que $F_{crítico: p-1, n-p}$, então a equação proposta é significativa, onde MQ_r é a média quadrática residual e $F_{crítico}$ é a distribuição das médias quadráticas.

Tabela 10: Análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	? $(y_p - y_m)^2$	$(p - 1)$	$SQ_R / (p - 1)$
Resíduos	? $(y - y_p)^2$	$(n - p)$	$SQ_f / (n - p)$
Total	? $(y - y_m)^2$	$(n - 1)$	

Onde: p = número de parâmetros do modelo ($b_0, b_1...$)
 m = número de condições (níveis, teor de fibras...)

As amostras de M1 a M7, moídas e secas, também foram prensadas em molde de 65 x 65 x 2 mm, à 240 °C e 440 kPa, por 7 min. Estas placas foram cortadas com 12 mm de largura, entalhadas (TMI, 22-05) e submetidas a ensaios de impacto Izod conforme norma ASTM D256-02, com martelo de 0,5 J. Devido à espessura utilizada, os resultados são comparáveis apenas entre si.

5.6 Preparação das amostras na extrusora APV-30

Foram processadas amostras de 2 kg cada em extrusora dupla-rosca inter-penetrante, co-rotante (APV-30, $D = 30$ mm, $L/D = 13$), com degasagem e rosca conforme Figura 16, com perfil de temperatura de 215, 220, 225 e 230 °C da alimentação até a matriz, rotação de 100 rpm, vazão de 1,4 kg h⁻¹ e torque de 30 N m. Os espaguetes foram resfriados com ar comprimido e picotados. Essas condições foram estabelecidas com base na literatura e na experiência de processamento da própria GE Plastics para compósitos de PA-6.



Figura 16: Configuração de rosca utilizada na extrusora APV-30

Seis amostras (APV1 a APV6) foram preparadas nas proporções descritas na Tabela 11, utilizando-se a mesma aditivação empregada para o misturador interno (item 5.4), tendo sido os componentes misturados manualmente e a mistura alimentada no funil da extrusora. Com exceção da APV2, em todas as demais amostras a FC e a PA-6 foram secas por 6 h a 120 °C em estufa a vácuo de 27 mm Hg e armazenadas em dessecador com vácuo até o momento do processamento.

*Tabela 11: Compósitos preparados em extrusora dupla-rosca APV-30. Quantidades em wt %. (* amostra sem secagem prévia)*

Amostra	Domamide 24	FCc	FCI	Tratamento da FC
APV1	100	0	0	não
APV2*	80	20	0	não
APV3	80	20	0	não
APV4	80	20	0	Plasma N ₂
APV5	80	20	0	NaOH ½ h
APV6	80	0	20	não

5.7 Preparação das amostras na extrusora WP-25

Foram preparadas as amostras WP1 a WP3 (5 kg cada) nas proporções descritas na Tabela 12, em extrusora dupla-rosca, inter-penetrante, co-rotante (WP-25, D = 25 mm, L/D = 36), com degasagem e com perfil de temperatura de 215, 220, 225, 230 e 230 °C da alimentação até a matriz, rotação de 400 rpm, vazão de 5 kg h⁻¹, torque de 50 N m e configuração de rosca mostrada na Figura 17. As matérias-primas sem secagem prévia foram misturadas manualmente, com excessão da FC, que foi adicionada à extrusora via alimentador lateral (alimentação forçada). Os espaguetes foram resfriados em calha de água, secos com ar comprimido e picotados. Em todas as formulações utilizou-se a mesma aditivação empregada para o misturador interno (item 5.4).

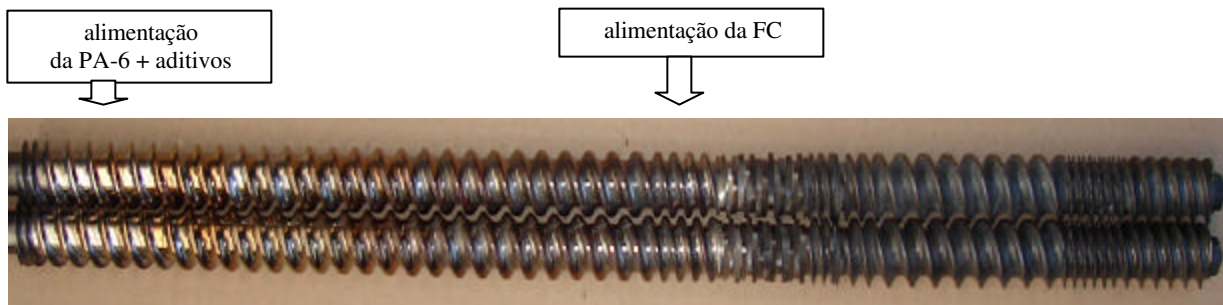


Figura 17: Configuração de rosca utilizada na extrusora WP-25

Tabela 12: Compósitos preparados em extrusora dupla-rosca WP-25, sem secagem prévia e sem tratamento da FC. Quantidades em wt %..

Amostra	Domamide 24	FCc	FCI
WP1	100	0	0
WP2	80	20	0
WP3	80	0	20

5.8 Confeção dos corpos de prova das amostras extrudadas

Todos os compósitos preparados, bem como os produtos prontos PF-1004 e PM-1004, foram secos por 6 h a 120 °C em estufa a vácuo de 27 mm Hg, armazenados em dessecador com vácuo e corpos de prova, CP, foram obtidos com moldagem por injeção (Arburg, All Rounder M-250), usando-se perfil de temperatura de 220, 230, 235, 240, e 255 °C da alimentação até o bico da injetora, pressão de injeção de 15 MPa, temperatura do molde de 70 °C e tempo de resfriamento de 6 s. Também foram injetadas nas mesmas condições plaquetas de 75 x 50 x 3,2 mm para determinação da absorção de umidade. Essas condições de injeção foram estabelecidas com base na literatura e na experiência de processamento da própria GE Plastics para compósitos de PA-6, e foram mantidas constantes para todos os materiais de modo a assegurar a comparação entre eles. Para os

ensaios, as dimensões do CP foram medidas com paquímetro (Mitutoyo, $\pm 0,01$ mm) e foram utilizados 7 CP de cada amostra para o cálculo da média e do desvio padrão.

5.9 Caracterização das amostras da extrusora APV-30

Depois de injetados e antes dos ensaios, os CP foram condicionados por 48 h em ambiente a $23 (\pm 5)$ °C e $50 (\pm 5)$ % de umidade relativa, UR.

Foram realizados testes de tração de acordo com a norma ASTM D638-02 em máquina de testes universal (EMIC, DL2000), com velocidade de deslocamento de 5 mm min^{-1} , célula de carga de 5000 N e distância entre as garras de 115 mm.

Os ensaios de flexão (EMIC, DL2000) foram efetuados de acordo com a norma ASTM D790-02, com 50 mm de separação entre os suportes inferiores, velocidade de deslocamento de 5 mm min^{-1} e célula de carga de 5000 N.

Foi utilizada uma entalhadeira (EMIC) para a obtenção de CP para impacto Izod com entalhe. Esses CP foram ensaiados (Microteste) de acordo com a norma ASTM D256-02, com martelo de 0,5 J e os ensaios de impacto Izod dos CP sem entalhe (TMI) foram feitos com martelo de 5 J.

A adesão na interface fibra/matriz das amostras de PA-6 reforçada com 20 wt % de FCc, sem e com secagem prévia à extrusão, foi avaliada através de medidas por MEV da mesma forma empregada para as amostras do misturador interno (ítem 5.5).

5.10 Caracterização das amostras da extrusora WP-25

Depois de injetados, parte dos CP foi condicionada por 48 h em ambiente a $23 (\pm 5)$ °C e $50 (\pm 5)$ % de UR. Outra parte foi condicionada por 48 h a $23 (\pm 5)$ °C em dessecador com vácuo (CP seco); uma terceira parte foi imersa em água à 23 °C até atingir 2 wt % de umidade; e uma quarta parte foi colocada em estufa com ar circulante (Fanem, 320E) para envelhecimento por 500 h à 120 °C, conforme norma TL 520.45 (utilizada para avaliar comportamento térmico de peças internas de automóveis).

Foram realizados ensaios de tração, flexão e impacto Izod usando-se as mesmas condições descritas no ítem anterior (5.9).

Medidas de temperatura de deflexão térmica (HDT, Tinius Olsen, HD94/398) foram efetuadas empregando-se taxa aquecimento de 2 °C min⁻¹ e tensão de 1,82 ou 0,45 MPa até uma deflexão máxima de 0,25 mm, de acordo com a norma ASTM D648-98.

A densidade foi calculada através da norma ASTM D792-00 usando-se CP de flexão.

Para avaliar o nível de degradação da PA-6 nos compósitos, foram feitas medidas em duplicata de viscosidade intrínseca (viscosímetro Ubbelohde com diâmetro interno de 0,58 mm) por dissolução em ácido fórmico e posterior filtração à vácuo, de acordo com a norma ISO 307-03. O cálculo da viscosidade intrínseca foi feito usando-se a fórmula seguinte:

$$IV = (t / t_0 - 1) \times (1 / C)$$

onde: IV = índice de viscosidade (mL g⁻¹);

t = tempo de escoamento da solução;

t₀ = tempo de escoamento do solvente;

C = concentração do polímero na solução (g mL⁻¹).

A contração de moldagem foi determinada segundo a norma ASTM D955-96 na direção do fluxo, utilizando-se CP de flexão secos e a seguinte fórmula:

$$\text{contração, \%} = \frac{\text{comprimento da cavidade} - \text{comprimento do CP}}{\text{comprimento da cavidade}} \times 100$$

Foi determinada também a absorção de água em plaquetas retangulares injetadas do compósito através da norma ASTM D570-98, por imersão a 23 °C até a saturação (peso constante) e nos CP, por diferença de peso após 48 h de condicionamento a 23 (± 5) °C e 50 (± 5) % de UR, ou após imersão em água até atingir 2 wt %. O cálculo da absorção de água foi feito usando-se a fórmula abaixo:

$$\text{absorção de água, \%} = \frac{\text{massa CP úmido} - \text{massa CP seco}}{\text{massa CP seco}} \times 100$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da fibra de Curauá

Na curva de TG da FC (Figura 18) observa-se, além da perda de umidade em torno de 80 °C, dois processos principais de perda de massa: a 220 °C relacionado à degradação da lignina e da hemicelulose e a 310 °C relacionado à degradação da celulose. A perda de massa em torno de 414 °C é atribuída à degradação de resíduos, restando apenas cinzas.^[42]

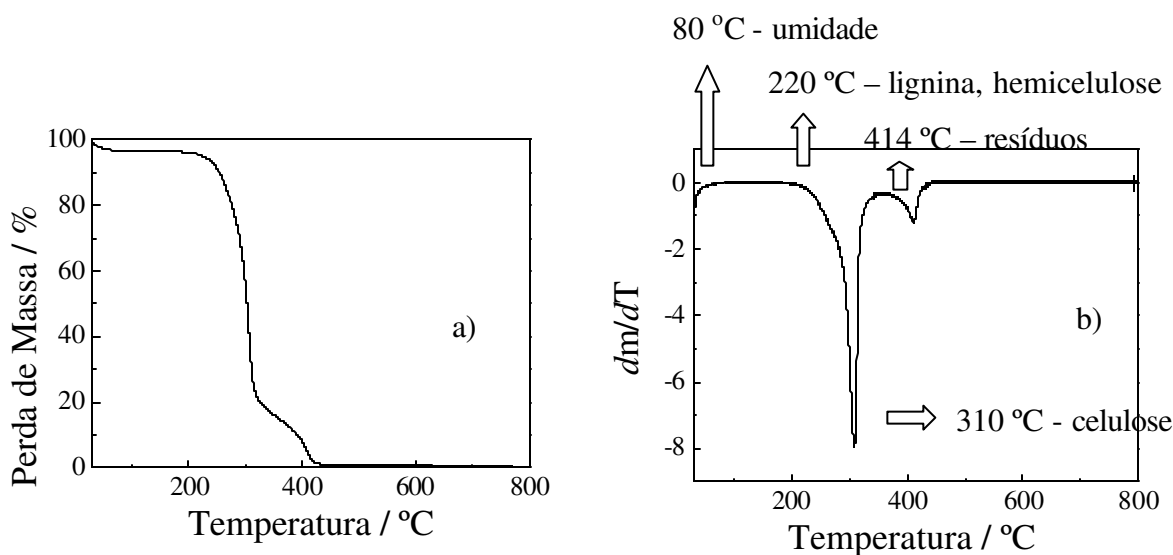


Figura 18: a) Curva de TG da FC e b) primeira derivada em relação à temperatura. (em ar, com rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Na isoterma a 220 °C (Figura 19a) observa-se que, durante o aquecimento, já havia ocorrido a perda de 5,2 % de massa atribuída a umidade e, após 60 min de isoterma, a perda de massa total foi de 10,4 %. Através da isoterma a 240 °C (Figura 19b) observa-se que, durante o aquecimento, ocorreu a perda de 7,3 % de massa atribuída a umidade e, após 60 min de isoterma a perda de massa total foi de 20,5 %.

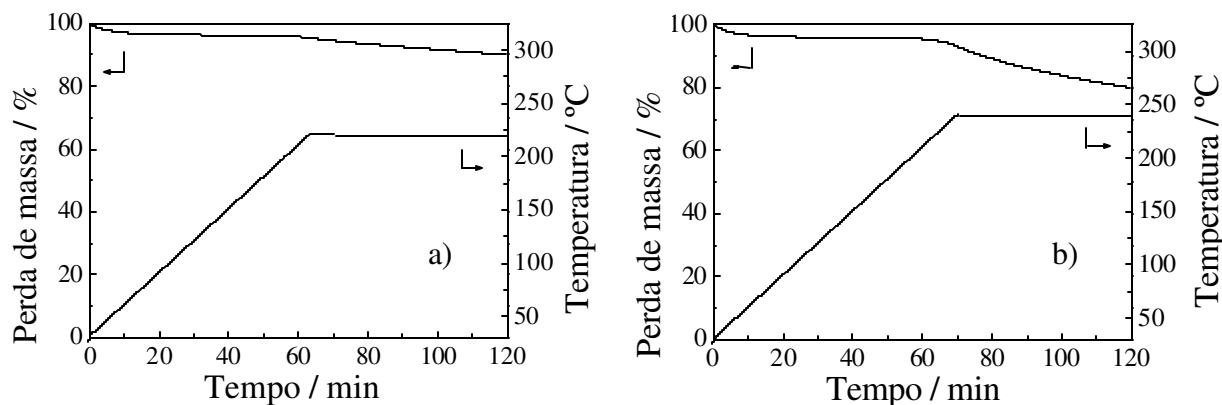


Figura 19: Curva de TG da FcC com isoterma de 60 min: a) 220 °C e b) 240 °C (em ar, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹)

Como nas medidas de TG no modo isotérmico o tempo de análise foi muito longo, comparado ao tempo de residência em uma extrusora, foi feito um teste para verificar a degradação da FC em uma mufla. Após 5 min a 230 °C a perda de massa foi de 2 ± 1 %, e, após 15 min foi de 7 ± 1 %, o que corresponde aproximadamente ao conteúdo de umidade da FC (Tabela 4). Em ambos os testes foi observado escurecimento das fibras, podendo indicar degradação ou somente uma oxidação superficial das mesmas. Os espectros de FTIR destas amostras envelhecidas se assemelham ao espectro padrão da celulose.^[43] Ocorrem absorções em 3400, 2900, 1740 e 1140 cm⁻¹ atribuídas a: ν_{OH} e pontes de hidrogênio, ν_{CH} de hidrocarbonetos saturados, $\nu_{C=O}$ de éster e δ_{CH} , respectivamente (Figura 20). A variação das intensidades de algumas destas bandas deve-se ao fato de que as pastilhas de KBr preparadas não apresentaram exatamente a mesma concentração de fibras na região analisada. Não foi possível observar degradação das fibras através desta técnica.

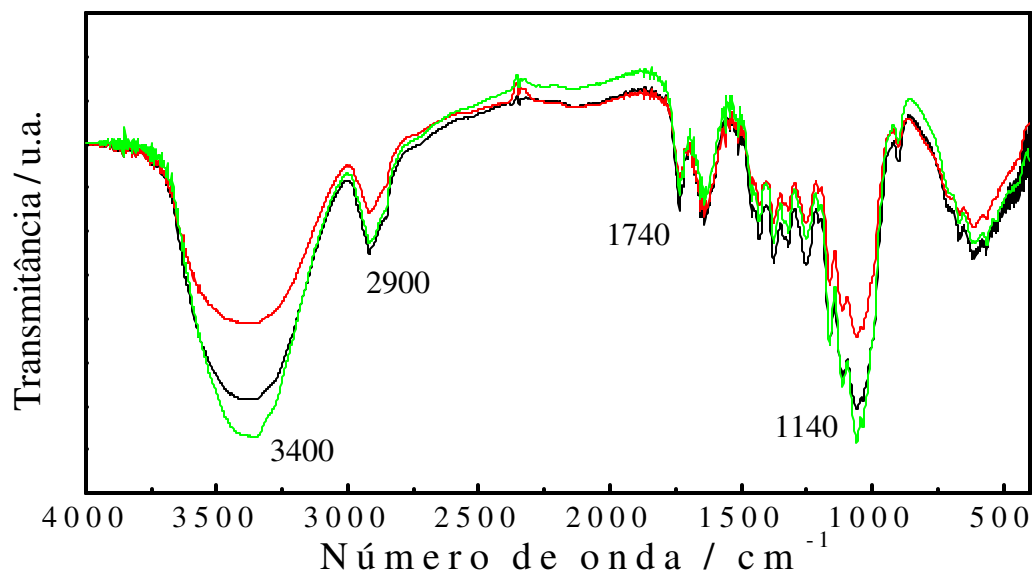


Figura 20: Espectro de FTIR da FCc (-), após 5 min (-) e após 15 min (-) a 230 °C. (em KBr, de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras)

6.2 Caracterização das amostras do misturador interno

As curvas de torque obtidas durante o processamento em misturador interno, representadas nas Figuras 21a, 21b e 22a, apresentam após ~ 1 min um aumento de torque devido à alimentação da mistura de PA-6 e aditivos e, em seguida, ~ 2 min ocorre outro aumento de torque devido à adição das fibras. Para as Figuras 21a e 21b o torque máximo em ~ 1 min é inversamente proporcional ao teor de fibras no compósito e, em ~ 2 min é diretamente proporcional a este. Já as diferenças entre as curvas da Figura 22a podem ser atribuídas ao sistema manual de alimentação, pois neste caso, todas as amostras possuem o mesmo teor de FC. O decaimento das curvas de torque após ~ 4 min nas Figuras 21a, 21b e 22a indica que pode estar ocorrendo degradação das amostras ou, simplesmente um desfibrilamento dos aglomerados de fibras.

Na Figura 22b, observa-se que a temperatura cai no momento da adição da PA-6 e das fibras e volta a subir logo em seguida. Todas as amostras apresentaram este mesmo comportamento.

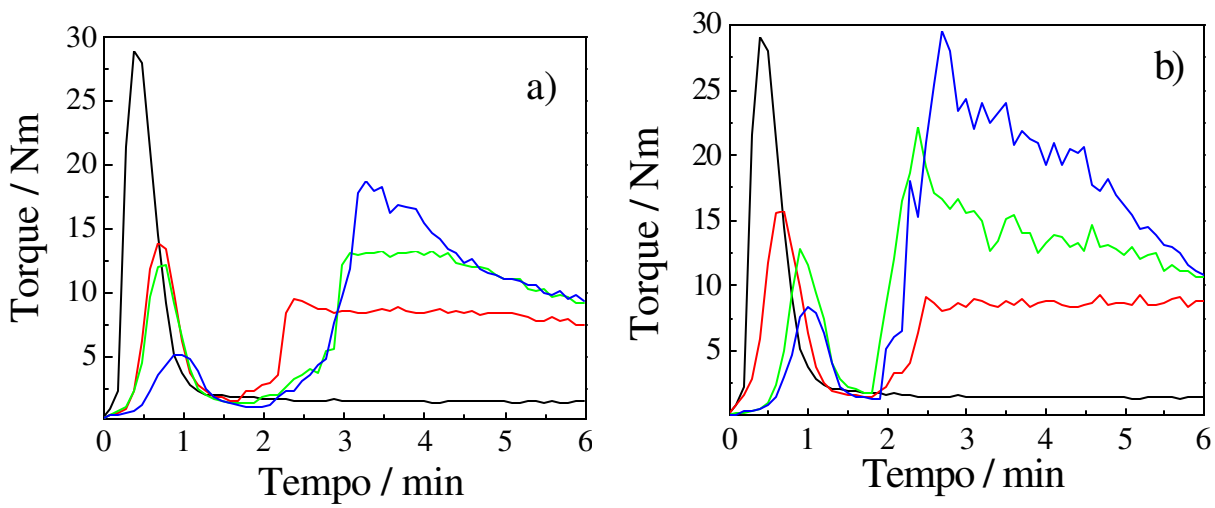


Figura 21: Curvas de torque em função do tempo dos compósitos preparados em misturador interno: a) PA-6 sem fibra, M1 (-), e compósitos com FCC: M2 (-), M3 (-) e M4 (-); b) PA-6 sem fibra, M1(-), e compósitos com FCl: M5 (-), M6 (-) e M7 (-).

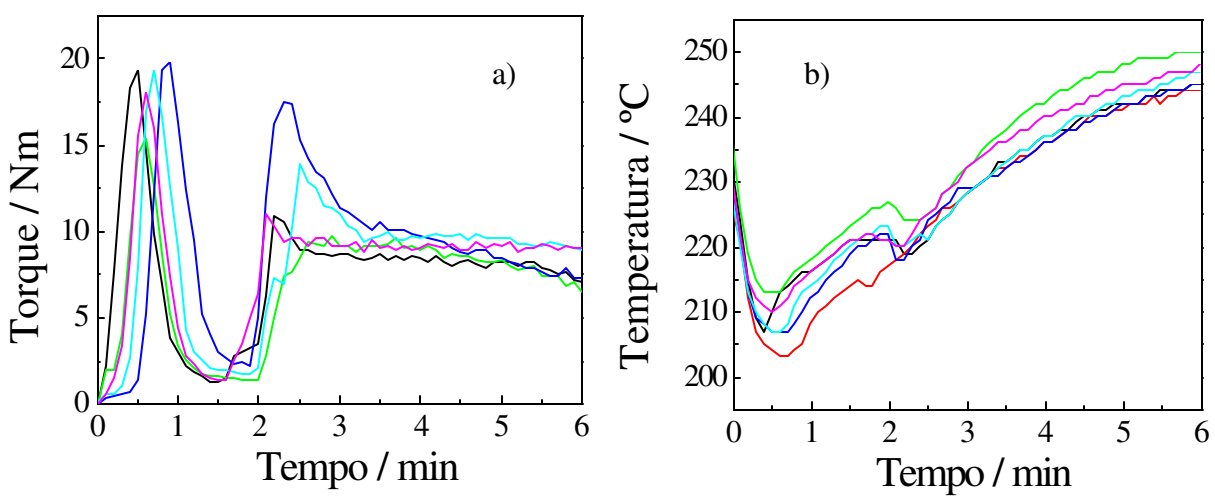


Figura 22: a) curvas de torque em função do tempo e, b) curvas de temperatura do fundido em função do tempo para os compósitos: M8 (-), M9 (-), M10 (-), M11 (-) e M12 (-).

A partir das micrografias ópticas que apresentaram melhor nitidez (Figura 23), observa-se que nas amostras M2, M3, M4, M8, M9, M10, M11 e M12, que contém FCc (com ou sem tratamento) as fibras estão aleatoriamente distribuídas, enquanto aquelas com FCI (M5, M6 e M7) apresentam regiões com emaranhados de fibra.

As micrografias eletrônicas de varredura com aumento de 1000x (Figura 24) obtidas para os compósitos mostram novamente que as FCc estão aleatoriamente distribuídas na PA-6, enquanto aparecem regiões com feixes de fibras nas amostras com FCI (Figura 24e, 24f e 24g). Observa-se também que várias destas fibras sofreram “pull out” resultando em “vazios” na superfície de fratura devido à fraca interação entre a fibra e a PA-6.

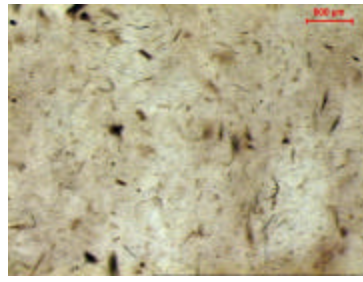
Nas micrografias dos compósitos com aumento de 5000x (Figura 25), observa-se a presença de “vazios” entre as fibras e a PA-6 assim como regiões de molhabilidade (regiões destacadas por círculos vermelhos) da PA-6 nas fibras.

O tratamento das fibras com NaOH (M11 e M12) causa a retirada de ceras e lignina da superfície levando a uma maior rugosidade, o que favorece a adesão entre as fibras e a matriz (Figura 25k e 25l).^[18] Os tratamentos com plasma (M9 e M10) também removem substâncias da superfície das fibras e ainda introduzem grupos funcionais que interagem melhor com os grupos amino terminais da PA-6, favorecendo a adesão entre as fibras e a matriz (Figura 25i e 25j).^[28]

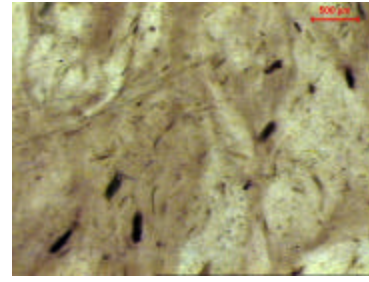
No processamento da amostra M8 as matérias-primas não foram secas, na tentativa de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz de PA-6, evitando-se o emprego de um dos tratamentos na FC mencionados acima. A reação da PA-6 com a umidade gera grupos hidrofílicos em sua superfície ^[6] que possuem maior afinidade com a celulose, principal constituinte da FC.^[23,44] A efetividade deste procedimento foi comprovada pela boa aderência fibra/matriz como mostram as Figuras 24h e 25h.



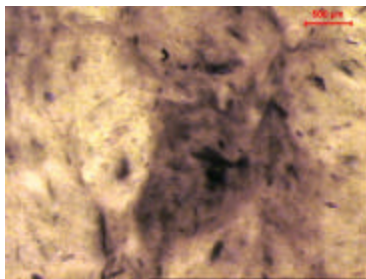
a)



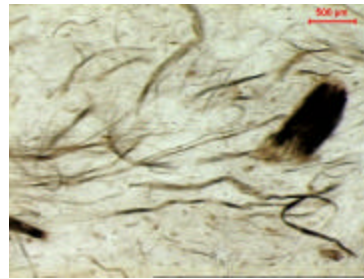
b)



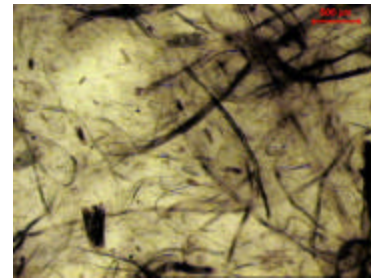
c)



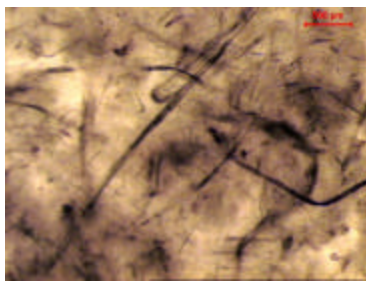
d)



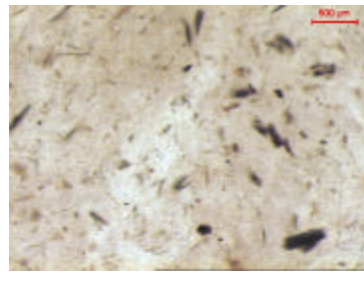
e)



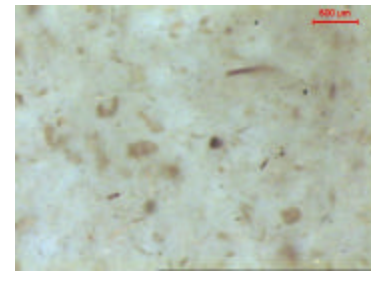
f)



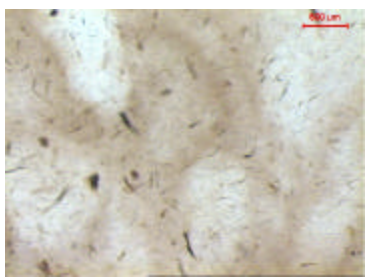
g)



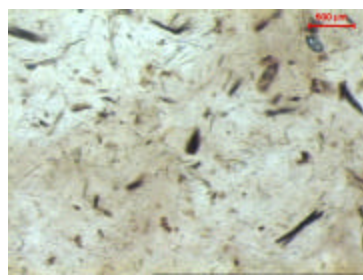
h)



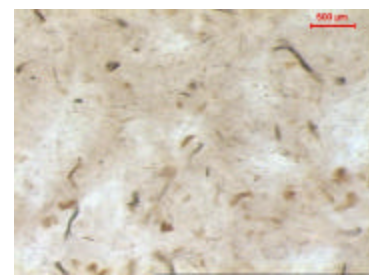
i)



j)

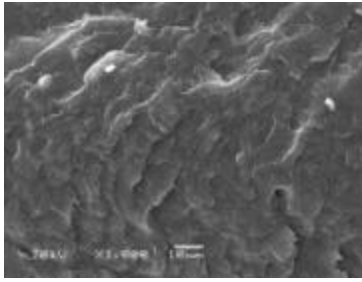


k)

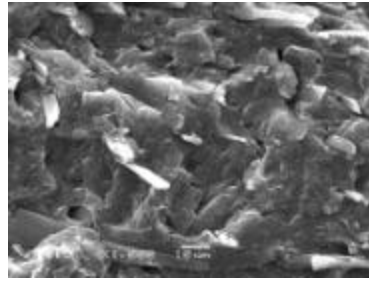


l)

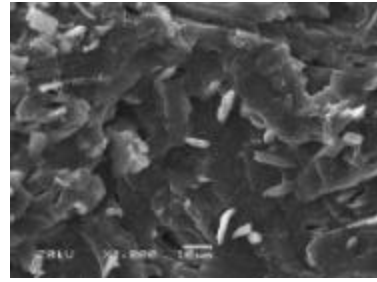
*Figura 23: Micrografias obtidas em microscópio óptico por transmissão:
a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5, f) M6, g) M7, h) M8, i) M9, j) M10,
k) M11, l) M12. A barra de escala corresponde a 500 µm.*



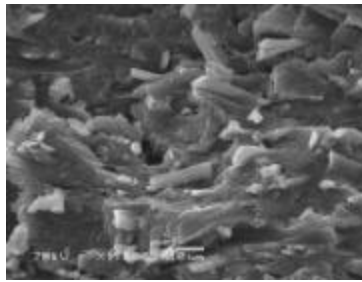
a)



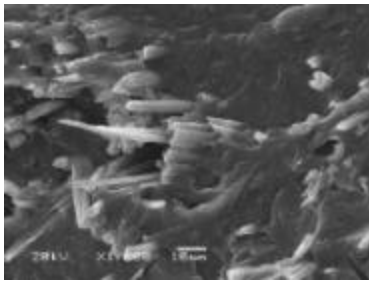
b)



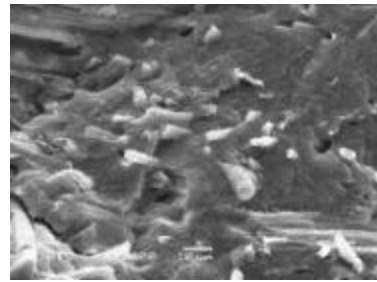
c)



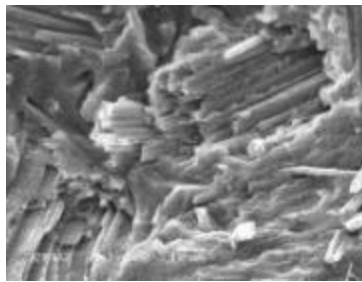
d)



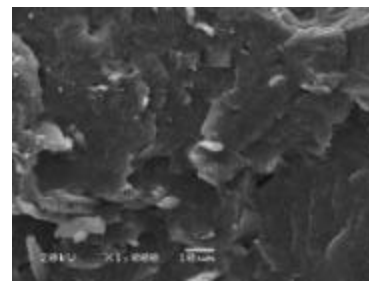
e)



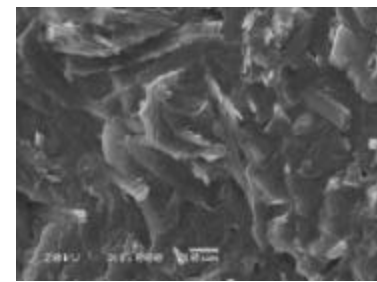
f)



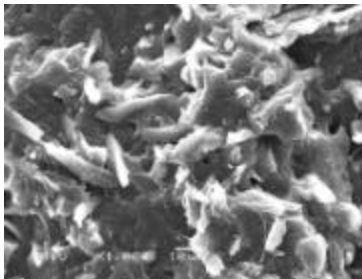
g)



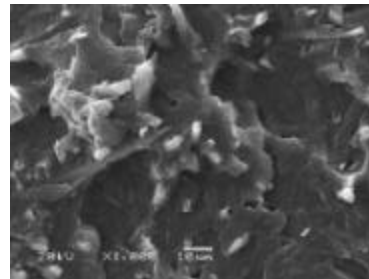
h)



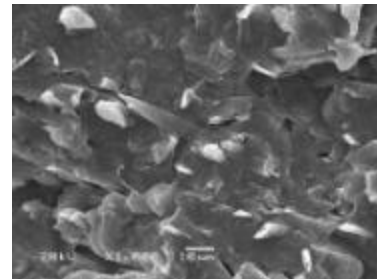
i)



j)



k)



l)

Figura 24: Micrografias por MEV x 1000: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5, f) M6, g) M7, h) M8, i) M9, j) M10, k) M11, l) M12. A barra de escala corresponde a 10³ μm.

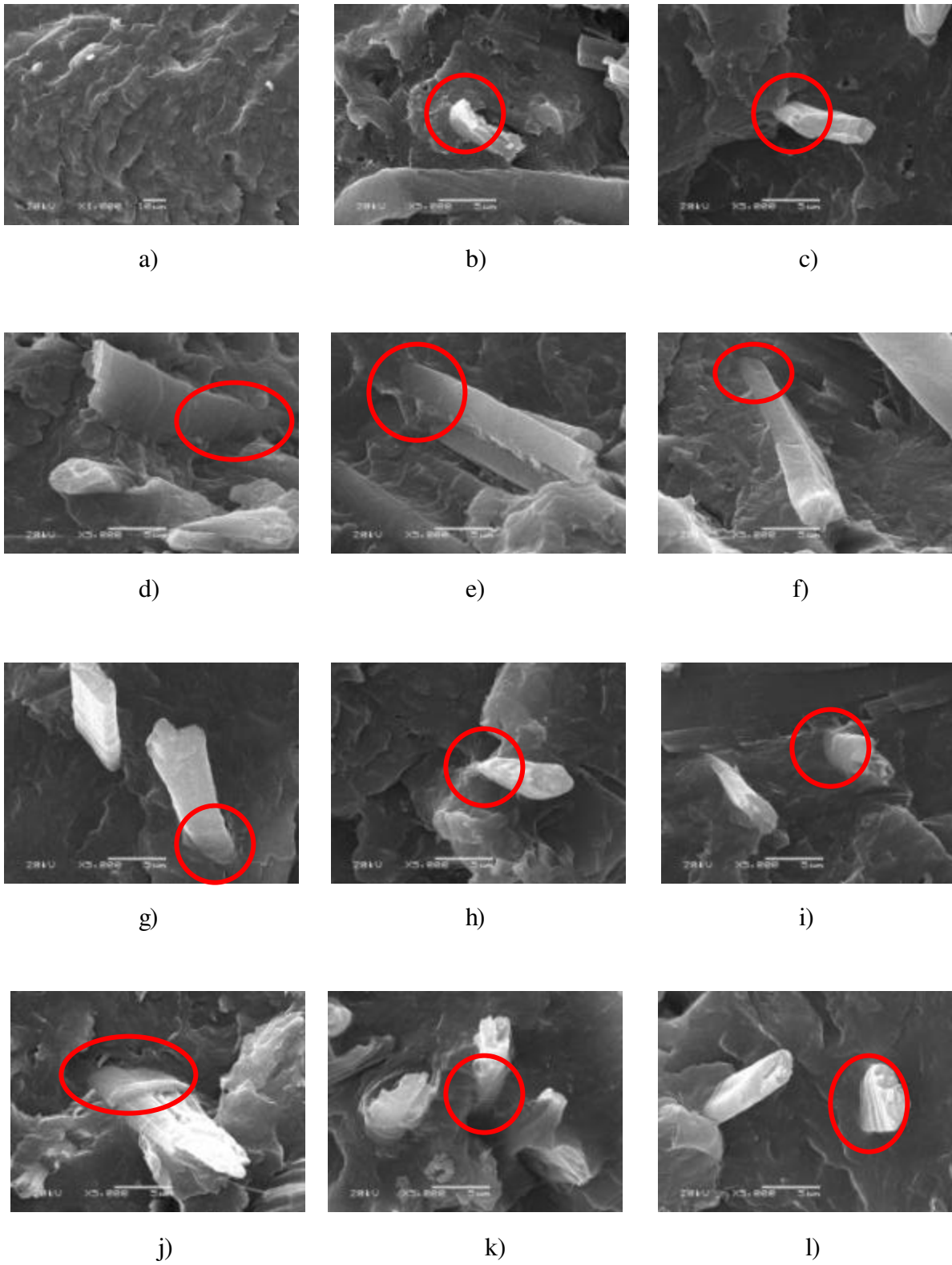


Figura 25: Micrografias por MEV x 5000: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5, f) M6, g) M7, h) M8, i) M9, j) M10, k) M11, l) M12. A barra de escala corresponde a 5 μm.

Através das curvas de TG (Figura 26), observa-se que a perda de massa de 5 % para os compósitos com 20 wt % de FCc ($T_{5\%} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$) e com 40 wt % de FCc ($T_{5\%} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$) ocorre em temperaturas intermediárias em relação à FC ($T_{5\%} = 227 \text{ }^\circ\text{C}$) e à PA-6 ($T_{5\%} = 423 \text{ }^\circ\text{C}$).^[45,46] Isto mostra que a $T_{5\%}$ é inversamente proporcional ao teor de FC na amostra, o que sugere que esta seja o componente menos estável termicamente no compósito. No gráfico da primeira derivada em função da temperatura (Figura 26b), nota-se que o compósito com 20 wt % de FCc (amostra M2) apresenta o pico máximo de perda de massa a uma temperatura superior ao com 40 wt % de FCc (amostra M4). Uma possível explicação para isso é que, pelo fato dos compósitos com 20 wt % de FCc possuírem um maior teor de PA-6 (que envolve as fibras), esta age como um isolante térmico dificultando a transmissão de calor para as fibras que estão no centro do produto e retardando assim sua degradação. Já os compósitos com 40 wt % de FCc possuem mais fibras expostas na superfície que se degradam primeiro.

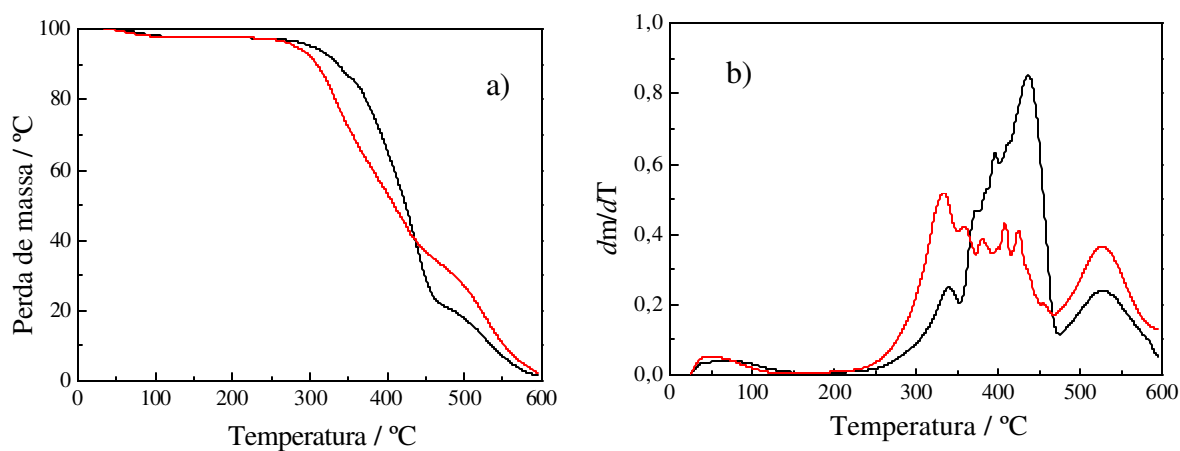


Figura 26: a) Curva de TG e b) primeira derivada em relação à temperatura, para compósitos com 20 wt % de FCc (-) e 40 wt % de FCc (-). (em ar, com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de 30 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$)

As curvas de DSC dos compósitos M2 e M4 (Figura 27) mostram um único pico correspondente à temperatura de fusão da PA-6 ($220 \text{ }^\circ\text{C}$). Observa-se também uma variação da entalpia de fusão para a amostra com 40 wt % de FCc (35 J g^{-1}) em relação àquela com 20 wt % de FCc (51 J g^{-1}) de modo proporcional à quantidade de PA-6 contida na amostra.

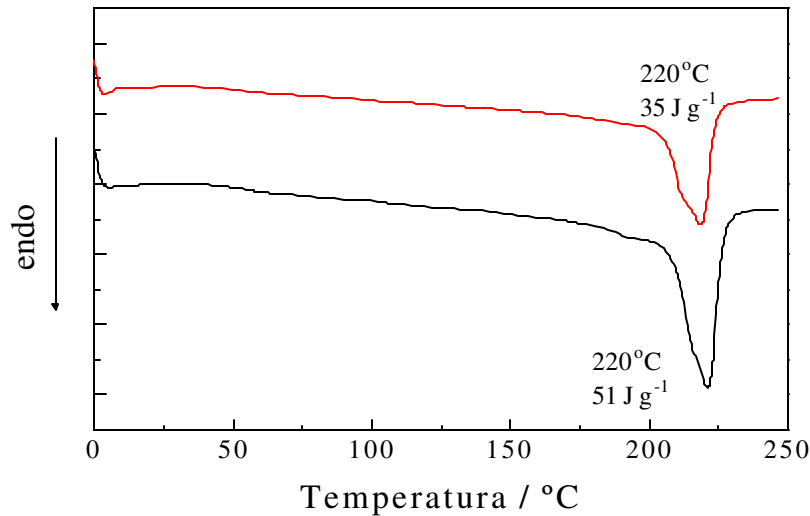


Figura 27: Curva de DSC para compósitos com 20 wt % de FCc (-) e 40 wt % de FCc (-). (em ar, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 0 a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Nos espectros de FTIR dos compósitos M2 e M4 (Figura 28), a maior parte das bandas da FC estão encobertas pelas da PA-6. Porém, no espectro da amostra M4 nota-se (seta indicativa) uma banda característica da FC entre 1000 e 1200 cm^{-1} (ver Figura 20).

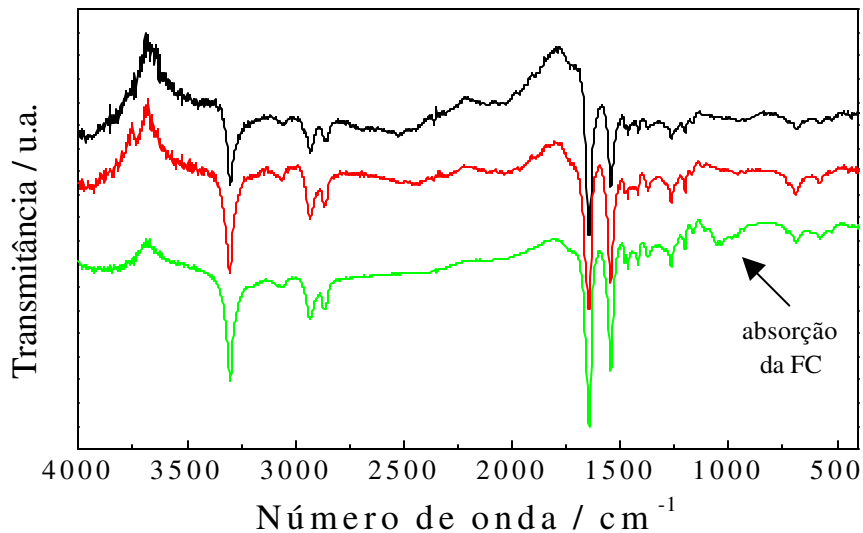


Figura 28: FTIR-ATR da PA-6 sem fibra (-) e dos compósitos com 20 wt % de FCc (-) e 40 wt % de FCc (-). (em filme prensado, de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras)

Nos ensaios de tração para os compósitos preparados no misturador interno (Tabela 13), em relação à PA-6 sem fibra (M1), o módulo elástico aumentou de 111, 133 e 167 % com a adição de 20, 30 e 40 wt % de FCc, respectivamente, e de 100, 133 e 211 % com a adição de 20, 30 e 40 wt % de FCl, respectivamente. Estes valores mostram que o reforço da PA-6 é proporcional ao teor de fibras, semelhantemente ao mencionado na literatura para compósitos de PP com diversas fibras vegetais.^[1]

Analisando os valores de tensão na força máxima, por sua vez, observa-se que em comparação à PA-6 sem fibra (M1), os compósitos sofreram redução de 23, 23 e 32 % com a adição de 20, 30 e 40 wt % de FCc, respectivamente. Esta diminuição é mais acentuada com a adição de 20, 30 e 40 wt % de FCl: 32, 27 e 41 %, respectivamente. Provavelmente isto ocorreu devido à fraca adesão na interface fibra/matriz.^[17]

A adição de FC também diminuiu a resistência ao impacto Izod com entalhe em cerca de 50 %, independentemente do teor e do tamanho da fibra (Tabela 13).

Tabela 13: Resultados de tensão na força máxima, módulo elástico, alongamento na ruptura em tração, e impacto Izod com entalhe para as amostras processadas em misturador interno.

Amostra	Ensaio de tração			Ensaio de impacto
	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	ϵ_b (%)	com entalhe (kJ m ⁻²)
M1	44 (± 3)	0,9 (± 0,3)	35 (± 13)	7 (±2)
M2	34 (± 10)	1,9 (± 0,1)	3 (± 2)	3 (±1)
M3	34 (± 6)	2,1 (± 0,1)	3 (± 1)	3 (±1)
M4	30 (± 3)	2,4 (± 0,2)	1,7 (± 0,2)	2 (±1)
M5	30 (± 3)	1,8 (± 0,1)	3 (± 1)	4 (±1)
M6	32 (± 8)	2,1 (± 0,2)	2 (± 1)	4 (±1)
M7	26 (± 3)	2,8 (± 0,1)	1,4 (± 0,2)	3 (±2)

A partir dos valores de tensão e de módulo foram obtidas duas superfícies de resposta em função do tamanho e do teor de fibras (Figura 29) que devem ser analisadas em conjunto, pois ao mesmo tempo em que ocorre aumento nos valores de módulo, ocorre diminuição nos valores de tensão. As equações lineares para estas representações são:

1) $y = 45,5712 - 35,7160 x_1 - 0,3865 x_2$ (tensão); 2) $y = 1,2260 + 3,4450 x_1 - 0,0093 x_2$ (módulo), onde x_1 representa o teor de fibras em massa (0, 20, 30 ou 40 wt %) e x_2 representa o comprimento das fibras (0,1 ou 10 mm). Estas equações indicam que, quanto menor o teor de fibras e menor o comprimento das mesmas, maior será o valor da tensão na força máxima e que, quanto maior o teor de fibras e menor o comprimento das mesmas, maior o valor do módulo elástico. Portanto, conclui-se que, o menor comprimento de fibra é o mais favorável enquanto que, em relação ao teor de fibras, existe um compromisso entre os valores de tensão e de módulo.

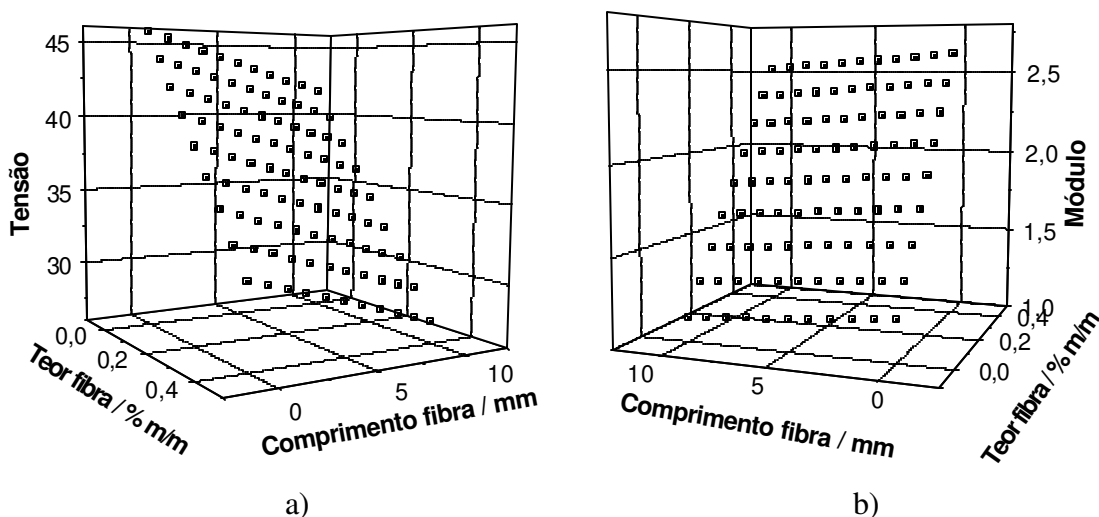


Figura 29: Superfícies de resposta geradas a partir das equações 1 e 2 para:
a) tensão na força máxima, b) módulo elástico, nos ensaios de tração.

Para a equação da tensão na força máxima, obteve-se $R^2 = 0,8306$, ou seja, 83,06 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 16,94 % com os resíduos (Tabela 14). Para este planejamento fatorial, o $F_{crítico}$ ($F_{2,4}$) vale 6,94 e o valor encontrado para MQ_R/MQ_f foi de 9,81.

Para a equação do módulo elástico, obteve-se $R^2 = 0,9212$, ou seja, 92,12 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando apenas 7,88 % com os resíduos (Tabela 15). O valor de MQ_R/MQ_f é 23,43. Nos dois casos, como $MQ_R/MQ_f > F_{crítico}$, as equações lineares são significativas tanto para módulo quanto para tensão.

Tabela 14: Análise de variância para a equação linear proposta para a tensão na força máxima.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	210,5	2	105,2
Resíduos	42,9	4	10,7
Total	253,4	6	

Tabela 15: Análise de variância para a equação linear proposta para o módulo elástico.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1,32	2	0,660
Resíduos	0,11	4	0,028
Total	1,43	6	

Observou-se também que ocorre uma distribuição aleatória dos valores de erro em torno do zero (Figura 30). Isto confirma que o modelo utilizado é significativo.

Com base nos resultados deste planejamento fatorial, foram preparadas amostras com 20 wt % de FCC visando-se melhorar a adesão interfacial fibra/matriz.

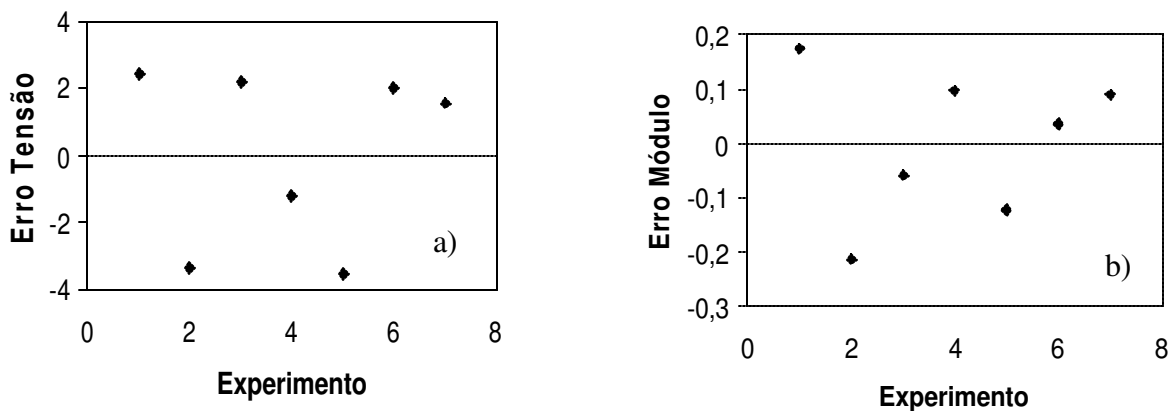


Figura 30: Distribuição dos erros do modelo: a) tensão b) módulo.

Na tabela 16 pode-se observar que os diferentes tratamentos empregados na FC levaram a compósitos com maiores valores de alongamento na ruptura que a amostra com fibra não-tratada (M2 – Tabela 13), porém, ainda não havia sido possível determinar qual o melhor tipo de tratamento.

Tabela 16: Resultados de tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração para os compósitos com 20 wt % de FCc obtidos em misturador interno.

Amostra	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	ϵ_b (%)
M8	37 (± 2)	1,4 (± 0,1)	6,4 (± 0,5)
M9	37 (± 3)	1,6 (± 0,1)	6 (± 1)
M10	36 (± 1)	1,7 (± 0,1)	5,7 (± 0,3)
M11	37 (± 2)	1,7 (± 0,1)	6,8 (± 1)
M12	35 (± 2)	1,6 (± 0,1)	6,3 (± 1)

Foi feita também uma amostra com 20 wt % de FCc adicionando-se 3 wt % de poli(etileno-co-propileno-co-dieno) modificado com anidrido maleico (EPDM-AM, Royaltuf 498, Crompton), como modificador de impacto/agente compatibilizante.^[47,48] Porém, como os resultados não foram satisfatórios e o custo deste material é alto, decidiu-se não usá-lo.

6.3 Ensaio das amostras da extrusora APV-30

Como pode ser visto na Tabela 17, nos ensaios de tração, flexão e impacto Izod, a amostra APV2 apresentou resultados semelhantes à APV3, indicando que a secagem prévia à extrusão não afeta as propriedades mecânicas dos compósitos com 20 wt % de FCc, o que já havia sido observado anteriormente com as amostras do misturador interno.

A amostra APV3 apresentou aumento do módulo sob tração de 171 % e a tensão na força máxima foi mantida em relação à PA-6 sem fibra (APV1). Nos ensaios de flexão, por

sua vez, esta mesma amostra apresentou um aumento de 42 % no módulo sob flexão e um aumento de 9 % na tensão na força máxima em relação à amostra APV1.

Tabela 17: Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod com e sem entalhe; tensão na força máxima, módulo elástico, e alongamento na ruptura em tração e flexão para as amostras obtidas em extrusora dupla-rosca APV-30.

Amostra	Ensaio de tração			Ensaio de flexão		Ensaio de impacto	
	σ força máx. (MPa)	E (GPa)	ϵ_b (%)	σ força máx. (Mpa)	E (GPa)	c/ entalhe (kJ m ⁻²)	s/ entalhe (kJ m ⁻²)
APV1	68 (± 1)	1,4 (± 0,1)	30 (± 12)	100 (± 1)	2,4 (± 0,1)	10 (± 2)	ñ quebra
APV2	63 (± 9)	3,6 (± 0,4)	2,7 (± 0,8)	113 (± 6)	3,1 (± 0,2)	9 (± 1)	27 (± 8)
APV3	67 (± 1)	3,8 (± 0,7)	2,9 (± 0,1)	109 (± 4)	3,4 (± 0,1)	10 (± 4)	32 (± 4)
APV4	71 (± 2)	4,6 (± 0,5)	3,2 (± 0,5)	110 (± 6)	3,5 (± 0,2)	9 (± 1)	33 (± 5)
APV5	87 (± 5)	5,4 (± 0,4)	2,9 (± 0,5)	121 (± 5)	4,3 (± 0,3)	10 (± 1)	39 (± 6)
APV6	73 (± 3)	4,3 (± 0,4)	2,6 (± 0,2)	108 (± 4)	3,7 (± 0,3)	9 (± 2)	32 (± 4)

A amostra APV4 (tratamento por plasma N₂) apresentou um aumento de 6 e 21 % nos valores de tensão na força máxima e de módulo de tração, respectivamente, em comparação com a amostra APV3, comprovando que esse tratamento propicia uma melhor adesão fibra/matriz.^[28,29] Os resultados dos ensaios de flexão não foram alterados.

A amostra APV5, por sua vez, em comparação à APV3, resultou no aumento de 30 e 42 % nos valores de tensão na força máxima e módulo elástico em tração, respectivamente; e aumentos de 11 e 26 % nos valores de tensão na força máxima e de módulo elástico em flexão, respectivamente. Portanto, o tratamento das fibras com solução de 10 wt % de NaOH por 30 min foi o tratamento que apresentou melhores resultados nas propriedades mecânicas avaliadas, por também propiciar uma melhor adesão fibra/matriz^[28].

Para a amostra APV6, em relação à APV1, a tensão na força máxima aumentou 7 % e o módulo sob tração aumentou 207 %. Nos ensaios de flexão, observou-se um aumento de 8 % na tensão e um aumento de 54 % no módulo sob flexão em comparação à APV1. Esses resultados indicam claramente que a adição de 20 wt % de FC tanto curta como longa

produz um efeito de reforço considerável na PA-6, como mencionado na literatura para outros polímeros.^[21,25,26]

A adição de FC não alterou a resistência ao impacto Izod com entalhe (APV2 a APV6 - Tabela 17) em relação à PA-6 sem fibra (APV1), enquanto que nos ensaios de resistência ao impacto sem entalhe, aquelas amostras quebraram (apresentando valores similares entre si), o que não ocorreu com a PA-6 sem fibra.

6.4 Micrografias das amostras da extrusora APV-30

A Figura 31 mostra as micrografias eletrônicas de varredura das amostras APV2 e APV3 após fratura criogênica em sentido perpendicular ou paralelo ao fluxo de injeção. Nos dois casos observa-se que as fibras apresentam boa adesão com a matriz polimérica (regiões destacadas por círculos vermelhos), o que evidencia mais uma vez que a secagem das fibras não é necessária e até favorece a adesão com a PA-6 nesses compósitos.

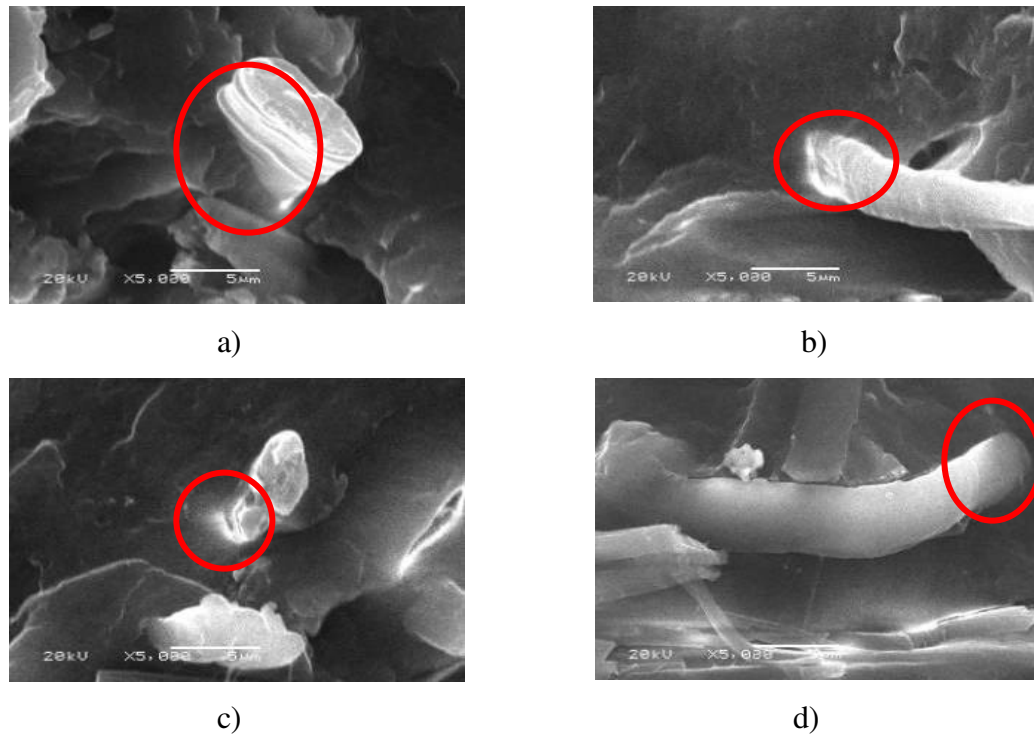


Figura 31: Micrografias por MEV x 5000: a) APV2 perpendicular, b) APV2 paralela, c) APV3 perpendicular, e d) APV3 paralela ao fluxo de injeção. A barra de escala corresponde a 5µm.

6.5 Ensaio das amostras da extrusora WP-25

Na Tabela 18 são apresentados os resultados dos ensaios de tração, flexão e impacto Izod das amostras WP1 a WP3. Observou-se um efeito marcante do equipamento utilizado no processamento das amostras nas propriedades mecânicas do material injetado, mesmo sendo ambas extrusoras dupla-rosca.

Em relação à amostra com 20 wt % de FCC processada na extrusora APV-30 (APV2, Tabela 17), a mesma amostra processada na extrusora WP-25 (WP2 – Tabela 18) apresentou tensão na força máxima 26 % maior e módulo elástico sob tração 52 % maior. Nos ensaios de flexão, foi observado aumento de 19 % nos valores de módulo elástico e praticamente os mesmos valores de tensão na força máxima. A resistência ao impacto Izod com entalhe foi semelhante para essas duas amostras, enquanto que a resistência ao impacto sem entalhe da amostra WP2 foi 43 % maior.

Em relação à amostra com 20 wt % de FCI processada na extrusora APV-30 (APV6 - Tabela 17), a mesma amostra processada na extrusora WP-25 (WP3 - Tabela 18), apresentou tensão na força máxima 14 % maior e módulo sob tração 19 % maior. Nos ensaios de flexão, foi observado aumento de 7 % nos valores de tensão na força máxima e não houve alteração no módulo, nem na resistência ao impacto Izod com ou sem entalhe.

Uma explicação para esses resultados pode ser atribuída à configuração da WP-25 ser bem mais parecida com a recomendada pela literatura.^[26] Nela, as fibras são adicionadas por um alimentador lateral no final da extrusora, o que por um lado faz a fibra entrar diretamente na etapa em que o polímero está totalmente fundido reduzindo assim o esforço mecânico sobre ela; e, por outro, diminui também o tempo em que a fibra fica exposta à temperatura do processamento, reduzindo assim sua degradação. Outro fator importante é a diferença de energia mecânica específica transmitida ao compósito pelas duas extrusoras. No caso da APV-30, a SME calculada pela fórmula (ítem 2.8)^[39] é de 13,4 kWh kg⁻¹ enquanto para a WP-25 a SME é de 25,1 kWh kg⁻¹, o que sugere que a capacidade de dispersão e distribuição das fibras na WP-25 seja bem maior que a da APV-30 em função do maior cisalhamento imposto ao material.

A amostra WP3, com 20 wt % de FCI, em relação à PA-6 sem fibra (WP1), apresentou aumento do módulo sob tração de 292 % e aumento da tensão na força máxima em 32 %. Nos ensaios de flexão, por sua vez, esta amostra apresentou um aumento de 68 %

no módulo sob flexão e um aumento de 22 % na tensão na força máxima em relação à amostra WP1.

Comparando-se os resultados das amostras de 20 wt % de FCc com as de 20 wt % de FCI (WP2 e WP3) não se observam diferenças significativas, o que indica que o efeito de reforço da FCI foi semelhante ao da FCc nestes compósitos como ocorrido nas amostras da extrusora APV-30.

Em relação ao material com 20 wt % de talco (PM-1004), a amostra com 20 wt % de FCI (WP3) apresentou tensão na força máxima nos ensaios de tração 14 % maior, módulo de tração 24 % menor, tensão na força máxima de flexão semelhante e módulo de flexão 16 % menor. Estes resultados mostram que o compósito com FC chegou bem próximo ao com talco, o que viabilizaria a substituição deste último, principalmente em aplicações onde a tensão na força máxima de tração e de flexão forem mais importantes que os módulos elásticos.

Em relação ao material com 20 wt % de FV (PF-1004), a amostra com 20 wt % de FCI (WP3) apresentou tensão na força máxima em tração 18 % menor, módulo de tração 21 % menor, tensão na força máxima de flexão 27 % menor e módulo de flexão 26 % menor. Como se pode observar, o compósito com FC não conseguiu chegar ao mesmo nível de propriedades do com FV. Entretanto, se considerarmos a resistência específica (Tabela 19), isto é, dividindo-se os resultados de tração e flexão da Tabela 18 pelas respectivas densidades dos materiais (Tabela 20), observamos que estas propriedades do compósito com 20 wt % de FCI ficam bem mais próximas às do com FV o que também viabilizaria a substituição deste em aplicações menos críticas.

A resistência ao impacto Izod com entalhe (Tabela 18) foi semelhante para as amostras WP1, WP2, WP3, enquanto que nos ensaios de resistência ao impacto sem entalhe, com exceção da amostra de PA-6 sem fibra (WP1), todas as demais amostras quebraram. A resistência ao impacto com e sem entalhe dos compósitos com 20 wt % de FC é similar a do material com 20 wt % de FV (PF-1004); e, é inferior a do material com 20 wt % de talco (PM-1004) somente com relação ao impacto sem entalhe.

Tabela 18: Resultados de resistência ao impacto Izod com e sem entalhe; tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração e flexão para as amostras da extrusora WP-25 comparados aos do PM-1004 e PF-1004.

Amostra	Ensaio de tração			Ensaio de flexão		Ensaio de impacto	
	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	ϵ_b (%)	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (Mpa)	E (GPa)	c/ entalhe (kJ m ⁻²)	s/ entalhe (kJ m ⁻²)
WP1	63 (± 1)	1,3 (± 0,1)	>60	95 (± 1)	2,2 (± 0,1)	10 (± 1)	ñ quebra
WP2	80 (± 1)	5,5 (± 0,4)	3,2 (± 0,4)	114 (± 4)	3,7 (± 0,1)	9 (± 4)	36 (± 2)
WP3	83 (± 3)	5,1 (± 0,4)	2,5 (± 0,3)	116 (± 2)	3,7 (± 0,1)	9 (± 2)	35 (± 2)
PM-1004	73 (± 1)	6,7 (± 0,6)	6 (± 1)	114 (± 2)	4,4 (± 0,1)	9 (± 2)	58 (± 3)
PF-1004	101 (± 1)	6,5 (± 0,5)	3,3 (± 0,3)	160 (± 5)	5,0 (± 0,1)	7 (± 1)	32 (± 4)

Tabela 19: Valores específicos (divididos pela densidade) de tensão na força máxima e módulo elástico em tração e flexão para a amostra com 20 wt % de FCI produzida na extrusora WP-25, comparados aos do PM-1004 e PF-1004.

Amostra	Ensaio de tração		Ensaio de flexão	
	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (Mpa)	E (GPa)
WP3	70	4,3	98	3,1
PM-1004	57	5,3	90	3,5
PF-1004	80	5,1	126	3,9

Na Tabela 20 podemos observar que a adição de 20 wt % de FC à PA-6 (amostra WP2, WP3) aumentou o HDT em ~ 220 % com tensão de 1,82 MPa e, ~ 19 % com tensão de 0,45 MPa em relação a PA-6 sem fibra (amostra WP1). Em comparação à PA-6 reforçada com 20 wt % de talco (PM-1004), esses valores são ~ 72 e 5 % superiores, respectivamente; e, são semelhantes à PA-6 reforçada com 20 wt % de FV (PF-1004) para as duas tensões. Estes resultados mostram que a FC aumenta a estabilidade dimensional da PA-6 com a temperatura, da mesma forma como ocorre com a adição da FV ^[5], o que

possibilita o uso do compósito com 20 wt % de FC em ambientes com temperaturas elevadas (até ~ 180 °C) sem ocorrer distorção térmica da peça.

Tabela 20: Temperatura de deflexão térmica com tensão de 1,82 ou 0,45 Mpa, densidade, contração de moldagem na direção do fluxo e viscosidade intrínseca para as amostras da extrusora WP-25 comparadas ao PM-1004 e PF-1004.

Amostra	HDT 1,82 MPa (°C)	HDT 0,45 Mpa (°C)	Densidade (g cm ⁻³)	Contração moldagem (%)	Viscosidade intrínseca (mL g ⁻¹)
WP1	57 (± 1)	183 (± 8)	1,13 (± 0,01)	1,35 (± 0,01)	98,3 (± 0,6)
WP2	183 (± 9)	214 (± 3)	1,18 (± 0,01)	--	--
WP3	186 (± 10)	217 (± 1)	1,18 (± 0,01)	0,40 (± 0,06)	97,4 (± 0,2)
PM-1004	110 (± 4)	206 (± 4)	1,27 (± 0,01)	--	--
PF-1004	194 (± 1)	214 (± 1)	1,27 (± 0,01)	0,45 (± 0,09)	--

As amostras com 20 wt % de FC (WP2, WP3 – Tabela 20) apresentaram densidade 7 % menor que a PA-6 reforçada com 20 wt % de talco (PM-1004) ou reforçada com 20 wt % de FV (PF-1004). Essa menor densidade do compósito com FC, possibilita uma redução de peso no produto final que é fundamental em componentes automotivos visando reduzir o consumo de combustível do veículo.^[3]

A contração de moldagem da amostra com 20 wt % de FCl foi inferior à da PA-6 sem fibra e semelhante à do PF-1004 como mostra a Tabela 20. Isto indica que a adição de 20 wt % de FC causa um efeito similar ao da adição de 20 wt % de FV no compósito com PA-6 em relação a contração de moldagem, o que possibilita a utilização do mesmo molde de injeção para ambos os compósitos, sem alteração do dimensional da peça.

Ainda na Tabela 20 pode-se verificar que os valores de viscosidade intrínseca da PA-6 sem fibra (WP1) e da amostra com 20 wt % de FCl foram muito próximos. Como a viscosidade intrínseca tem uma relação direta com o peso molecular da poliamida ^[49], os resultados mostram que este método não detetou degradação da PA-6 no compósito, que poderia ter sido causado pelo processamento sem secagem, ou pela própria adição da FCl.

A Tabela 21 contém os resultados dos testes de envelhecimento em estufa para os compósitos com 20 wt % de FV e 20 wt % de FCl. Como se pode notar, praticamente não houve variação das propriedades avaliadas nem para o PF-1004 nem para a amostra WP3, o que indica que o compósito com FCl não sofreu degradação por oxidação na condição de envelhecimento estabelecida, estando suficientemente estabilizado para a mesma.

Tabela 21: Resultados de resistência ao impacto Izod, HDT, tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração e flexão para os compósitos com 20 wt % de FCl ou FV (PF-1004) sem ou com envelhecimento em estufa por 500 h à 120 °C.

Amostra	Ensaio de tração			Ensaio de flexão		Impacto c/ entalhe (kJ m ⁻²)	HDT 0,45MPa (°C)
	? força máx. (MPa)	E (GPa)	? _b (%)	? força máx. (Mpa)	E (GPa)		
WP3	83 (± 3)	5,1 (± 0,4)	2,5 (± 0,3)	116 (± 2)	3,7 (± 0,1)	9 (± 2)	217 (± 2)
WP3 env	82 (± 4)	5 (± 0,5)	3 (± 0,2)	115 (± 4)	3,5 (± 0,1)	9 (± 4)	216 (± 3)
PF-1004	101 (± 1)	6,5 (± 0,5)	3,3 (± 0,3)	160 (± 5)	5,0 (± 0,1)	7 (± 1)	214 (± 4)
PF-1004 env	104 (± 1)	6,5 (± 0,6)	3 (± 1)	152 (± 4)	4,6 (± 0,1)	6 (± 2)	215 (± 2)

Na tabela 22 pode-se observar o comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos em função do teor de umidade. Não houve variação significativa das propriedades medidas entre os compósitos secos e os condicionados em ambiente com 50 % de UR tanto para o com 20 wt % de FCl como para o com 20 wt % de FV (PF-1004). Isto pode ser explicado pelo fato dos compósitos condicionados desta maneira terem absorvido apenas 0,4 wt % de umidade. Visto que o equilíbrio nesta condição só é atingido após quase um ano de exposição ^[50], foram também efetuados ensaios em CP condicionados por imersão em água até atingirem 2 wt % de umidade. Neste caso pode-se observar que houve uma redução nas propriedades de tração e flexão e um aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe, tanto do compósito com FCl como para o com FV conforme previsto pela literatura sobre PA-6.^[5,50] Para o compósito com FCl em relação ao seco, a queda na tração foi de 35 % na tensão na força máxima e de 29 % no módulo elástico, enquanto a queda na flexão foi de 38 % na tensão e 35 % no módulo. Já o PF-1004 com 2 wt % de umidade em

relação ao seco apresentou queda na tração de 37 % na tensão e 25 % no módulo, enquanto na flexão a queda foi de 34 % na tensão e no módulo. Ambos os compósitos tiveram um aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe de 66 % no caso do reforçado com FCl e 57 % no caso do com FV. Esses resultados mostram que as mudanças nas propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto frente a absorção de água do compósito com 20 wt % de FC é semelhante às do com 20 wt % de FV até níveis de umidade de 2 wt %. Isto é um dado importante para viabilizar a substituição da FV pela FCl nesses compósitos, pois este é o teor de umidade de equilíbrio aproximado para as peças de PA-6 com 20 wt % de FV expostas a 23 °C e 50 % de UR.^[50]

Tabela 22: Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe, tensão na força máxima, módulo elástico em tração e flexão para os compósitos com 20 wt % de FC ou FV (PF-1004), secos ou condicionados a 23 °C e 50 % de UR, ou imersos em água até atingir 2 wt % de umidade.

Amostra	Teor de Umidade (wt %)	Ensaio de tração		Ensaio de flexão		Ensaio de Impacto c/ entalhe (kJ m ⁻²)
		? força máx. (MPa)	E (GPa)	? força máx. (Mpa)	E (GPa)	
WP3 seca	0	80 (± 4)	4,9 (± 0,5)	113 (± 4)	3,4 (± 0,1)	9 (± 3)
WP3 50 % UR	0,4	83 (± 3)	5,1 (± 0,4)	116 (± 2)	3,7 (± 0,1)	9 (± 2)
WP3 imersa	2	52 (± 2)	3,5 (± 0,3)	70 (± 4)	2,2 (± 0,1)	15 (± 5)
PF-1004 seca	0	104 (± 1)	6,2 (± 0,6)	158 (± 4)	5,3 (± 0,1)	7 (± 2)
PF-1004 50 % UR	0,4	101 (± 1)	6,5 (± 0,5)	160 (± 5)	5,0 (± 0,1)	7 (± 1)
PF-1004 imersa	2	65 (± 2)	4,6 (± 0,4)	104 (± 5)	3,5 (± 0,1)	11 (± 3)

A Figura 32 mostra a curva de absorção de água por imersão até peso constante, comparativa entre o compósito com 20 wt % de FCl e o PF-1004. A saturação ocorre em ~ 40 dias para o compósito com FCl e ~ 50 dias para o com FV. Além disso, o compósito

com FCl absorveu 50 % mais água que o PF-1004, devido ao caráter mais hidrofílico da FCl comparada à FV. Estes resultados devem ser levados em conta quando do projeto da peça, pois a absorção de água causa um aumento de suas dimensões ^[10] e, como foi visto acima, uma redução nas propriedades mecânicas de tração e flexão.

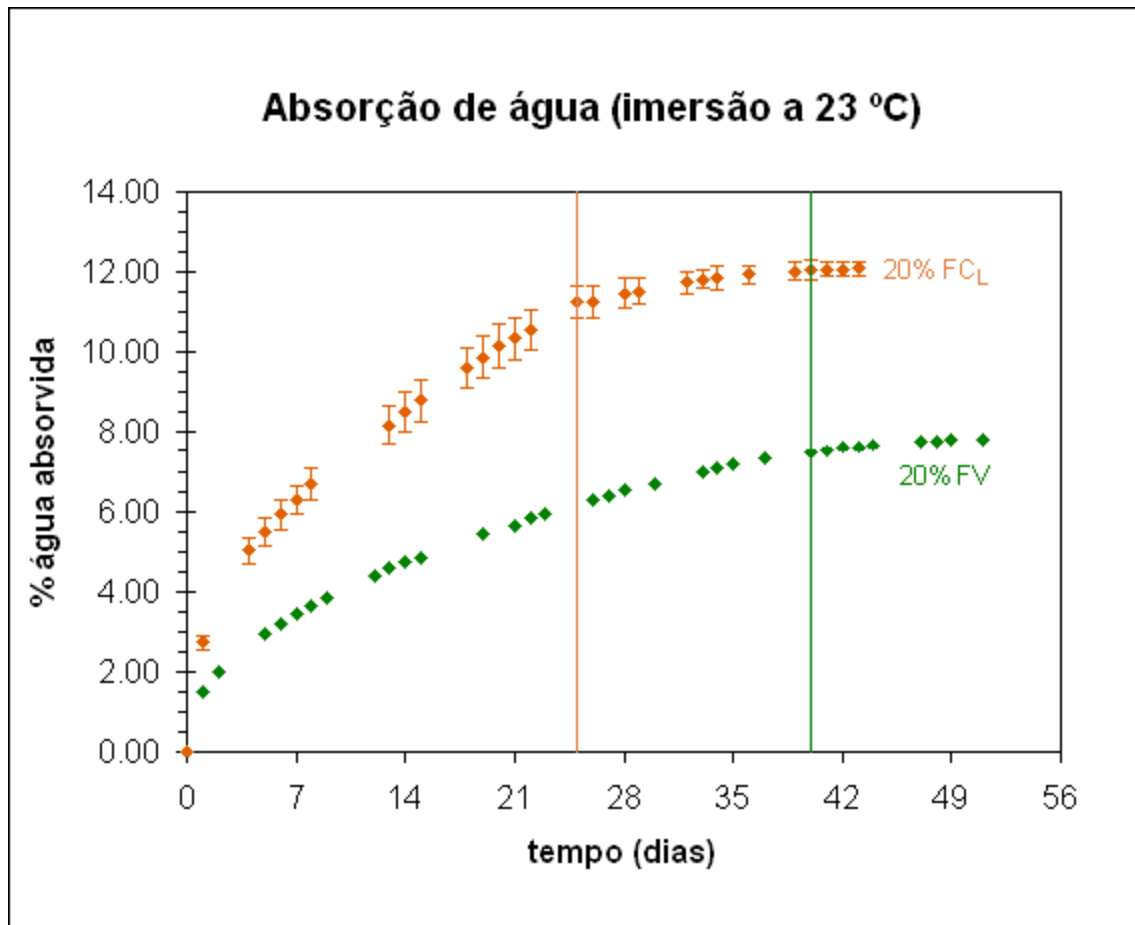


Figura 32: Curva de absorção de umidade por imersão em água a 23 °C, de plaquetas retangulares injetadas dos compósitos com 20 wt % de FCl ou com 20 wt % de FV (PF-1004).

7. CONCLUSÃO

Este é o primeiro trabalho demonstrando que é possível preparar compósitos de PA-6 com 20 wt % de FC com desempenho comparável à PA-6 reforçada com talco ou FV, desde que seja usado o equipamento e condições de processamento adequados.

O tamanho da FC (curta ou longa) não alterou significativamente as propriedades do compósito com 20 wt % de fibra, quando processado em extrusora dupla-rosca.

A não secagem da PA-6 e da FC antes da extrusão não afetou as propriedades mecânicas do compósito (tração, flexão e impacto Izod) e até favoreceu a adesão fibra/matriz. Este resultado é importante porque possibilita a eliminação da etapa de secagem, sem comprometer a qualidade do produto final.

O tratamento superficial da FC com solução de NaOH levou a maiores valores de tensão na força máxima e de módulo elástico, nos ensaios de tração e flexão, em comparação ao tratamento por plasma de N₂. Contudo, estes tratamentos aumentam os custos do processo produtivo e, no caso do NaOH, geram efluentes.

As propriedades de tração e flexão do compósito de PA-6 com 20 wt % de FC são melhores que as da PA-6 sem fibra; porém inferiores às da PA-6 reforçada com 20 wt % de FV. Em comparação com a PA-6 reforçada com 20 wt % de talco, o compósito apresentou maior tensão na força máxima de tração, menor módulo elástico, tanto na tração como na flexão, e menor resistência ao impacto Izod sem entalhe. Sua densidade é menor do que a PA-6 reforçada com talco ou reforçada com FV e seu HDT é maior que o da PA-6 sem fibra ou reforçada com talco, e comparável ao da PA-6 reforçada com FV.

O envelhecimento em estufa por 500 h à 120 °C praticamente não alterou as propriedades de tração, flexão, impacto Izod com entalhe e HDT do compósito de PA-6 com 20 wt % de FCI.

O teor de umidade tem grande influência sobre as propriedades de tração, flexão e impacto Izod deste compósito, semelhantemente ao que acontece com a PA-6 reforçada com FV. Houve uma redução nas propriedades de tração e flexão e um aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe, para ambos os materiais. Além disso, para atingir o equilíbrio em imersão em água, o compósito com 20 wt % de FC absorve mais umidade e em menos tempo que a PA-6 com 20 wt % de FV o que deve ser levado em conta quando do projeto da

peça pois, como visto, a absorção de água causa uma redução nas propriedades mecânicas de tração e flexão e um aumento nas dimensões do produto.

Os resultados mostraram que, embora a FC provoque um efeito de reforço considerável quando adicionada à PA-6, as propriedades mecânicas do compósito com 20 wt % de FC ainda ficam aquém da PA-6 reforçada com 20 wt % de FV. Entretanto, sua menor densidade e sua resistência ao impacto Izod, temperatura de deflexão térmica e contração de moldagem comparáveis às da PA-6 reforçada com FV, podem viabilizar a substituição desta em aplicações específicas, desde que sejam avaliadas também as condições de umidade a que a peça ficará sujeita.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) P Wambua, J Ivens, I Verpoest, “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?”, *Comp. Sci. Technol.*, 63, p.1259-1264 (2003).
- 2) C Silva, “País pesquisa mais fibras naturais para carros”, *O Estado de São Paulo, Caderno Economia*, 24 de Outubro (2004).
- 3) I Kleba, J Zabold, “Poliuretano com fibras naturais ganha espaço na indústria automotiva”, *Plástico Industrial*, p.88-99 (11/2004)
- 4) C Clemons, “Wood-plastic composites in the United States: the interfacing of two industries”, *J. Forest Products*, 52, p.10-18 (2002).
- 5) H Wiebeck, J Harada, “Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações”, Artliber ed., São Paulo (2004)
- 6) H F Mark, “Encyclopedia of polymer science and engineering”, John Wiley e Sons ed., 2nd ed, p.669, New York (1985)
- 7) LNP.com, “Thermocomp PM-1004 and Thermocomp PF-1004”, <http://www.lnp.com/Plastics/servlet/ProductsAndServices/Product/series?sltPrdline=LNP%20Thermocomp&sltPolymer=PA%206&search=Search#searchresults> (10/11/2004)
- 8) W V Titow, B J Lanham, “Reinforced Thermoplastics”, Applied Science Publishers, London (1975)
- 9) Y S Lipatov, “Physical chemistry of filled polymers”, Rubber and Plastics Association of Great Britain, Shawbury (1977).
- 10) M I Kohan, “Nylon Plastic Handbook”, Hanser/Gardner Publication, New York (1995)

- 11) A W Bosshard, H P Schlumpf, "Fillers and reinforcements", in: *Plastics Additives*, R Gächter e H Müller ed., Hanser Publishers, p.397-470, Munich (1985).
- 12) H G Elias, "Macromolecules", Huthig e Wepf eds, p.360, Basel (1971).
- 13) U Zorll, "Gummi Asbest", *Kunststoffe*, 7, p.436 (1977).
- 14) H S Katz, J V Milewski, "Handbook of fillers and reinforcements for plastics", Van Nostrand Reinhold Co, New York (1978).
- 15) L E Nielsen, P E Chen, "Young's modulus of composites filled with randomly oriented fibers", *J. Mater. Sci.*, 3, p.352 (1968).
- 16) W Voigt, in: "Lehrbuch der Kristallphysik", BG Teubner ed., p.38, Leipzig (1970)
- 17) A K Bledzki, S Reihmane, J Gassan, "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, p.1329-1336 (1996).
- 18) A Gomes, K Goda, J Ohgi "Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of Curaua fiber green composites", *JSME Intern. Journal*, 47 A, p.541-546 (2004)
- 19) K Jayaraman, "Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation", *Composites Sci. Technol.*, 63, p.367-374 (2003)
- 20) N P Giacomini, "Compósitos reforçados com fibras naturais para a indústria automobilística", *Dissertação de Mestrado*, USP-Universidade de São Paulo, p.21, São Carlos-SP (2003)
- 21) U Gayer, T Schuh, "Automotive application of natural fibers composites", *First International Symposium on Lignocellulosic Composites*, Botucatu-SP (1996)

- 22) A Leão, R Rowell, N Tavares, “Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil – thermoforming process”, in: Science and Technology Polymers and Advanced Materials, P N Prasad ed., Plenum Press, New York (1998)
- 23) W G Trindade, W Hoareau, J D Meggiato, I A T Razera, A Castellan, E Frollini, “Chemically modified sugarcane bagasse and Curaua fibers as reinforcement of phenolic matrices”, Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites, p.249-252, São Pedro-SP (2004).
- 24) Pematec Triangel do Brasil Ltda., Fazenda Curauá, Santarém-PA (2005)
- 25) M A Spinacé, K G Feroselli, M-A DE Paoli, “Effect of coupling agent in composites of post-consumed PP reinforced with Curauá fiber”, Proceedings of Polymer Processing Symposium -Americas Regional Meeting, p.48-49, Florianópolis-SC (2004)
- 26) H Frisk, D Schwendemann, “Compounding wood fibres with plastics”, Kunststoffe Plast Europe, 4, p.76-80 (2004)
- 27) T J Keener, R K Stuart, T K Brown, “Maleated coupling agents for natural fibre composites”, Composites: Applied Sci. Manufact., 35, p.357-362 (2004).
- 28) X Yuan, K Jayaraman, D Bhattacharyya, "Plasma treatment of sisal fibres and its effects on tensile strength and interfacial bonding", J. Adhes. Sci. Technol., 16, p.703-727 (2002).
- 29) E Couto, I H Tan, N Demarquette, J C Caraschi, A Leão, “Oxygen plasma treatment of sisal fibers and polypropylene: effects on mechanical properties of composites”, Polym. Eng. Sci., 42, p.790-797 (2002).
- 30) F G Torres, B Ochoa, E Machicao, “Single screw extrusion of natural fibre reinforced thermoplastics (NFRTP)”, Internac. Polym. Proces., 18, p.33-40 (2003).

- 31) D N Saheb, J P Jog, “Natural fiber polymer composites: a review”, *Adv. Polym. Technol.*, 18, p.351-363 (1999).
- 32) R G Raj, B V Kokta, F Dembele, B Sanschagrain, “Compounding of cellulose fibers with polypropylene – effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, p.1987-1996 (1989).
- 33) J M Felix, P Gatenholm, “The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, p.609-620 (1991).
- 34) C A Correa, C N Fonseca, S Neves, “Compósitos termoplásticos com madeira” , *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13, p.154-165 (2003)
- 35) S G Kaliswal e J W Jones, “Misturadores contínuos realizam boa formulação de termoplásticos com fibras naturais”, *Plástico Industrial*, p.110-121 (07/2005)
- 36) R C Miller, “Effect of wear on twin-screw extruder performance”. *Food Technol*, 38, p.56-61(1984).
- 37) H Akdogan, T R Rumsey, “Dynamic response of a twin-screw lab-size extruder to changes in operating variables”, *Lebensm-Wiss Technol.*, 29, p.691-701(1996).
- 38) Y K Chang, A A El-Dash, “Effects of acid concentration and extrusion variables on some physical characteristics and energy requirements of cassava starch”, *Braz. J. Chem. Eng.*, 20, nº. 2, p.129-137 (2003).
- 39) Z Jin, F Hsieh e H E Huff, “Extrusion cooking of corn meal with soy fiber, salt and sugar”, *Cereal Chem*, 71, p.227-234 (1994)
- 40) Cibasc.com, “Polymer processing – Polyamide”, <http://www.cibasc.com/index/ind-index/ind-pla/ind-pla-polymersandpolymerprocessing/ind-pla-pol-polyamide.htm> (10/10/2004)

- 41) Datiquim, “Polímeros & elastômeros – lubrificantes”, <http://www.datiquim.com.br/ctp-datiquim/Uniwax-1760.pdf> (09/10/2004)
- 42) C G Mothe, C R Araujo, “Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, p. 274-278 (2004)
- 43) L C Ferreira, W G Trindade, E Frollini, Y Kawano, “Raman and infrared spectra of natural fibres”, *Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites*, p.269-271, São Pedro-SP (2004)
- 44) E Frollini, J F Paiva, W G Trindade, I T Razera, S P Tita, “Lignophenolic and phenolic resins as matrix in vegetal fibers reinforced composites”, *Natural Fibers, Polymers and Composites - Recent Advances*, F Wallenberger e N Weston eds., Kluwer Academic Publishers, p.193-219, Norwell (2004.)
- 45) K P Pramoda, T Liu, C He, H-J Sue, “Thermal degradation behavior of polyamide 6 / clay nanocomposites”, *Polym. Degrad. Stab*, 81, p.47-56 (2003)
- 46) M Herrera, M Wilhelm, G Matuscheck, A Kettrup, “Thermoanalytical and pyrolysis studies of nitrogen containing polymers”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58-59, p.173-188 (2001)
- 47) Crompton.com, “Coupling agent mechanism - Royaltuf 498”, http://www.cromptoncorp.com/servlet/ContentServer?pagename=Crompton/ck_prod/product&c=ck_prod&cid=990576612396&countryid=990049202903&invoker=results&p=985964216258, (08/10/2004)
- 48) D M Laura, H Keskkula, J. W. Barlow, D R Paul, “Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6”, *Polymer*, 41, p.7165-7174 (2000).
- 49) International Standard 307, “Polyamides-determination of viscosity number” (2003)
- 50) J Brydson, “Plastics materials”, Butterworth-Heinemann ed., p.492-496, Woburn (1999)