



**FELIPE CICARONI FERNANDES**

**COMPÓSITOS DE POLIAMIDA-6 E FIBRAS DE CELULOSE BRANQUEADA E SEMI-BRANQUEADAS PREPARADOS POR EXTRUSÃO**

**CAMPINAS  
2014**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**FELIPE CICARONI FERNANDES**

**COMPÓSITOS DE POLIAMIDA-6 E FIBRAS DE CELULOSE BRANQUEADA E SEMI-  
BRANQUEADAS PREPARADOS POR EXTRUSÃO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA  
ÁREA DE FÍSICO-QUÍMICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA  
POR FELIPE CICARONI FERNANDES, E ORIENTADO PELO PROF.DR. MARCO-AURELIO DE  
PAOLI.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS  
2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca do Instituto de Química  
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

F391c Fernandes, Felipe Cicaroni, 1991-  
Compósitos de poliamida-6 e fibras de celulose branqueada e semi-branqueadas preparados por extrusão / Felipe Cicaroni Fernandes. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Compósitos poliméricos. 2. Poliamida-6. 3. Fibras vegetais. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Composites of polyamide-6 and bleached and semi-bleached cellulose fibers prepared by extrusion

**Palavras-chave em inglês:**

Polymeric composites

Polyamide-6

Vegetal fibers

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:**

Marco-Aurelio De Paoli [Orientador]

Maria Isabel Felisberti

Guilhermino José Macêdo Fachine

**Data de defesa:** 05-12-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Química

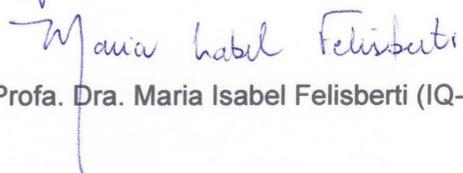
## BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli (Orientador)

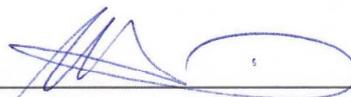


Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine (EE-Univ. Presbiteriana Mackenzie-SP)



Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da  
Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **FELIPE  
CICARONI FERNANDES**, aprovada pela Comissão  
Julgadora em 05 de dezembro de 2014.



---

**Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**  
(Presidente da Banca)



*“Valente é o guerreiro que poderá vencer a si mesmo”*  
São Beda

Dedico esse trabalho aos  
meus pais, Roberto e Denise.



## **Agradecimentos**

À Deus, força superior, que independente de credo, rege o conhecido e o desconhecido;

Aos meus pais, Roberto e Denise, e minha avó, Maria de Lourdes, pelos sacrifícios diários que permitiram chegar até aqui e pelos exemplos de caráter;

À Paula, por todas as alegrias compartilhadas nos bons momentos, assistência nos momentos difíceis dessa jornada, e por permitir construirmos sonhos juntos;

À minha família, meus avôs Roberto e Elizabeth, todos meus tios e primos que, mesmo à distância, acreditaram em mim e me incentivaram a continuar em frente;

Ao Prof. Marco-Aurelio, pelas oportunidades e orientação que engrandeceram meu conhecimento e servirão de inspiração para o futuro;

Ao Atsushi, Miiaco e Carla por me acolherem como parte da família e me apoiarem em todos os momentos;

Ao Renan, pelo companheirismo dentro e fora do laboratório, e por me ensinar tudo o que sei hoje sobre processamento;

À todos os meus amigos de laboratório (LPCR e LNES), atuais e antigos: Prof.<sup>a</sup> Ana Flávia, Benedetti, Emre, Maurício, Saulo, Andréia, Ivo, Gabriela, João Paulo, Rodrigo, Nicolau, Paulo, Douglas, Luiz Gustavo, Matheus, Marcelo, Caio, Saionara, Jilian, Flávio, Denise, Bruna, Luiz Carlos, Lucas, Augusto. Também aos amigos do LQOS: Prof. Luiz Carlos, Bárbara, Emílio, Ellen, Danilo, Maitia, Pablo e Patrícia;

Ao Maurício e Emre por dispensarem parte de seus tempos para a realização de análises;

Ao Benedetti pelos sábios conselhos;

Aos amigos da graduação que contribuíram para a caminhada até aqui;

Aos técnicos do Instituto de Química que foram fundamentais para a realização das análises necessárias para o trabalho;

Aos funcionários da Comissão de Pós-Graduação do Instituto de Química por todos os esclarecimentos;

Aos órgãos de fomento, CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro;

À SABIC *Innovative Plastics*, LNNano e Croda por gentilmente colaborarem com o trabalho.

## Súmula Curricular

### Formação Acadêmica:

**2013 – 2014:** Mestrado em Química. Área de Concentração: Físico-Química. Título do projeto: Compósitos de poliamida-6 reforçados com fibras de celulose branqueadas e semi-branqueadas preparados por extrusão. Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli. Financiamento: CNPq.

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

**2009 – 2012:** Graduação em Química, modalidade “Bacharel em Química”.

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

### Publicações:

**1** - F C Fernandes, R Gadioli, E Yassitepe, M-A De Paoli. Polyamide-6 composites reinforced with cellulose fibers and fabricated by extrusion: effect of fiber bleaching on mechanical properties and stability. *Polymer Composites* 2014. (Artigo Submetido).

**2** - J E Benedetti, F S Freitas, F C Fernandes, A S Gonçalves, A Magalhães, A F Nogueira. Investigation of the structural properties of poly(ethylene oxide) copolymer as gel polymer electrolyte and durability test in dye-sensitized solar cells. *Ionics* 2014. (doi:10.1007/s11581-014-1318-6).

### Trabalhos em eventos:

**1** – F C Fernandes, M-A De Paoli, Composites of poliamida-6 and bleached or semi-bleached cellulose fibers prepared by extrusion, Apresentação Oral, XIV Latin American Symposium on Polymers/XII Ibero American Congress on Polymers, Porto de Galinhas, 2014.

**2**- M-A De Paoli, F C Fernandes, R Gadioli. Compósitos de poliamida-6 reforçados com fibras de celulose branqueadas e semi-branqueadas preparados por extrusão, Pôster, 37<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal, 2014.

**3**- F C Fernandes, A F Nogueira, J N de Freitas, D Turchetti, L Akcelrud, Aplicação de um polímero conjugado contendo Európio em células solares orgânicas de heterojunção dispersa. Pôster, 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, 2011.



## Resumo

### COMPÓSITOS DE POLIAMIDA-6 E FIBRAS DE CELULOSE BRANQUEADAS E SEMI-BRANQUEADAS PREPARADOS POR EXTRUSÃO

No atual cenário energético e ambiental, as fibras vegetais vêm surgindo como alternativa promissora às fibras de vidro, utilizadas como reforço em compósitos poliméricos. Essa estratégia apresenta vantagens, tais como: redução da densidade do compósito, menor desgaste abrasivo do equipamento de processamento e menor impacto ambiental. É possível obter compósitos termoplásticos reforçados com fibras vegetais com propriedades mecânicas comparáveis aos compósitos com fibra de vidro, desde que se use o método de processamento adequado. Nesse trabalho, foram desenvolvidos compósitos de poliamida-6 reforçados com fibras de celulose, provenientes do *Eucalyptus sp.* A poliamida-6 é uma matriz especialmente desafiadora devido à sua alta temperatura de processamento, que se sobrepõe com a de termodegradação das fibras. A seleção das condições corretas de processamento por extrusão permitiu a obtenção de compósitos com incorporação de até 40 wt % de fibras, sendo 30 wt % a formulação com melhor balanço entre densidade e ganho de propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto. Estudos de XPS mostraram que a umidade natural da fibra promove a interação fibra/matriz, como proposto em trabalhos anteriores. Em uma segunda etapa, avaliou-se o efeito estabilizante causado pela presença de lignina nas fibras. Estudos anteriores mostraram que a lignina possui estruturas químicas semelhantes às dos estabilizantes primários comerciais, atuando como antioxidante. Isso foi possível utilizando fibras que passaram por processo incompleto de branqueamento. Através de um ensaio de envelhecimento acelerado, observou-se que, quanto maior o teor de lignina na fibra menor é a formação de compostos carbonílicos na superfície do corpo de prova, indicando efeito estabilizante. A presença da lignina não altera significativamente as propriedades mecânicas e térmicas desses compósitos. Conclui-se que, compósitos de poliamida-6 reforçados com 30 wt % de fibras de celulose branqueada ou semi-branqueada são capazes de competir com os compósitos tradicionais com fibra de vidro, e a presença de lignina na fibra pode diminuir a necessidade da utilização de estabilizantes comerciais.



## **Abstract**

### COMPOSITES OF POLYAMIDE-6 AND BLEACHED AND SEMI-BLEACHED CELLULOSE FIBERS PREPARED BY EXTRUSION

In the current energy and environmental scenario, vegetal fibers are emerging as a promising alternative to glass fibers used as reinforcement in polymer composites. This strategy presents advantages, such as: reduction in the density of the composite, less abrasive wear to the processing equipment and lower environmental impact. Using the adequate processing condition, it is possible to produce thermoplastic composites reinforced with vegetable fibers with mechanical properties comparable to those of the glass fiber composites. In the present work, we developed polyamide-6 composites reinforced with cellulose fibers derived from *Eucalyptus* sp. Polyamide-6 is an especially challenging matrix due to its high processing temperature, which overlaps the temperature of thermodegradation of the fibers. The selection of the correct processing conditions for extrusion permitted the production of composites with incorporation of fibers up to 40 wt %, and 30 wt % formulation showed the best balance between density and of tensile, flexural and impact resistance mechanical properties. XPS studies showed that the natural moisture in the fibers promotes the fiber/matrix interaction, as proposed in previous works. In sequence, we assessed the stabilizing effect caused by the presence of lignin in the fibers. Previous studies have shown that lignin presents chemical structure similar to the commercially used primary stabilizers, acting as antioxidant. This was made possible by using fibers which have undergone an incomplete bleaching process. Through an accelerated weathering test, we observed that the higher the content of lignin in the fiber, the lower the formation of carbonyl compounds on the test sample surface, indicating a stabilization effect caused by lignin. The presence of lignin did not significantly affect the mechanical and thermal properties of the composites. In conclusion, polyamide-6 composites reinforced with 30 wt % of bleached or semi- bleached cellulose fibers are capable of competing with traditional glass fiber composites, and the presence of lignin in fibers may decrease the necessity for the use of commercial stabilizers.



## Sumário

Lista de Abreviaturas:.....	xix
Lista de Tabelas: .....	xxi
Lista de Figuras:.....	xxiii
<b>1.Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Poliamida-6.....	1
1.2 Compósitos poliméricos. ....	3
1.3 Compósitos reforçados com fibra de vidro. ....	5
1.4 Propriedades das fibras vegetais. ....	7
1.5 Compósitos reforçados com fibras vegetais. ....	9
1.6 Adesão Fibra/ Matriz. ....	12
1.7 Compósitos com fibra de celulose. ....	13
1.8 Lignina.....	14
1.9 Processamento de termoplásticos. ....	16
1.10 Degradação de compósitos reforçados com fibra vegetal. ....	21
<b>2. Objetivos. ....</b>	<b>27</b>
<b>3.Metodologia: .....</b>	<b>28</b>
3.1 Materiais. ....	28
3.2 Formulações dos compósitos.....	28
3.3 Preparo dos materiais para processamento.....	29
3.4 Processamento dos materiais. ....	29
3.5 Caracterizações dos materiais.....	31
3.5.1 Ensaio mecânicos de tração, flexão e resistência ao impacto. ....	31
3.5.2 Propriedades térmicas. ....	32
3.5.3 Quantificação do teor de fibra e medida das suas dimensões. ....	33
3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV). ....	33
3.5.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR e ATR-FTIR). ....	34
3.5.6 Difração de Raios-X.....	34
3.5.7 Medidas de densidade dos compósitos e das fibras.....	34
3.5.8 Envelhecimento Higrotérmico. ....	35
3.5.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X .....	36

3.5.10 Medidas de índice de fluidez .....	36
3.6 Envelhecimento Acelerado. ....	36
<b>4. Resultados e Discussão. ....</b>	<b>38</b>
4.1 Caracterizações dos materiais.....	38
4.1.1 Poliamida-6. ....	38
4.1.2 Fibras de celulose. ....	41
4.2 Processamento dos compósitos. ....	44
4.2.1 Condições de processamento.....	44
4.2.2 Preparo dos materiais.....	45
4.3 Compósitos com fibra de celulose branqueada.....	49
4.3.1 Propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos com fibra branqueada.....	49
4.3.2 Resistência ao impacto dos compósitos com fibra branqueada.....	53
4.3.3 Quantificação do teor de fibra e densidade dos compósitos.....	55
4.3.4 Cálculo da densidade da fibra de celulose branqueada.....	56
4.3.5 Envelhecimento higrotérmico. ....	57
4.3.6 Cálculo das dimensões das fibras de celulose branqueadas.....	62
4.3.7 Propriedades térmicas.....	64
4.3.8 Difractometria de Raios-X.....	69
4.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho. ....	70
4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura. ....	72
4.4 Compósitos com fibra de celulose semi-branqueada.....	73
4.4.1 Propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos com fibra semi- branqueadas.....	74
4.4.2 Propriedades térmicas dos compósitos com fibra semi-branqueada.....	76
4.4.3 Cálculo do teor de fibra nos compósitos com fibras semi-branqueadas.....	78
4.4.4 Espectros na região do infravermelho dos compósitos com fibra semi- branqueada.....	79
4.5 Envelhecimento acelerado.....	80
4.5.1 Retenção de propriedades mecânicas.....	80
4.5.2 Acompanhamento espectroscópico .....	85
4.5.3 Microscopias óptica e eletrônica de varredura das amostras envelhecidas.	88
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>93</b>
<b>6. Referências .....</b>	<b>95</b>

## Lista de Abreviaturas:

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ATR: Reflectância total atenuada

cp: Corpo de prova

DRX: Difração de Raios-X

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

E: Módulo de elasticidade

EBS: Etileno bis(estearamida)

FB: Fibra de celulose branqueada

FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

FV: Fibra de vidro

HDPE: Polietileno de alta densidade

HDT: Temperatura de deflexão térmica

IC: Índice de carbonila

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

l/d: Razão de aspecto

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MFI: Índice de fluidez do fundido

OIT: Tempo de indução de oxidação

p: Pressão

PA-6: Poliamida-6

PA620FB: Poliamida-6 com 1 % em massa de EBS reforçada com 20 % em massa de fibra de celulose branqueada

PA630FB: Poliamida-6 com 1 % em massa de EBS reforçada com 30 % em massa de fibra de celulose branqueada

PA630SB1: Poliamida-6 com 1 % em massa de EBS reforçada com 30 % em massa de fibra de celulose semi-branqueada 1

PA630SB2: Poliamida-6 com 1 % em massa de EBS reforçada com 30 % em massa de fibra de celulose semi-branqueada 2

PA640FB: Poliamida-6 com 1 % em massa de EBS reforçada com 40 % em massa de fibra de celulose branqueada

PA6EBS: Poliamida-6 com 1 % em massa de EBS

PE: Polietileno

PLA: Poli(ácido láctico)

PP: Polipropileno

R<sup>2</sup>: Coeficiente de determinação

SB1: Fibra de celulose semi-branqueada 1 (1,5% de lignina)

SB2: Fibra de celulose semi-branqueada 2 (2,4% de lignina)

T: Temperatura

T<sub>c</sub>: Temperatura de cristalização

T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica

T<sub>m</sub>: Temperatura de fusão cristalina

T<sub>massa</sub>: Temperatura da massa polimérica após a extrusão

UV: Ultra-violeta

V: Volume

vol %: Porcentagem em volume

wt %: Porcentagem em massa

XPS: Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

ΔH<sub>m</sub>: Entalpia de fusão

δ: Deformação

λ: Comprimento de onda

v: Estiramento

ρ: Densidade

σ: erro

## Lista de Tabelas:

Tabela 1: Efeito qualitativo de diferentes aditivos nas propriedades mecânicas de poliamidas. ....	3
Tabela 2: Propriedades dos diferentes tipos de fibras de vidro. ....	6
Tabela 3: Composição química de diferentes fibras vegetais. ....	7
Tabela 4: Formulações dos compósitos elaboradas durante o estudo, teores percentuais em massa. ....	28
Tabela 5: Perfil de temperatura (°C) para extrusão de PA-6 com fibra de celulose. ....	29
Tabela 6: Parâmetros durante a extrusão dos compósitos. ....	30
Tabela 7: Parâmetros de configuração da injetora. ....	31
Tabela 8: Parâmetros térmicos da PA-6 a partir da curva de DSC. ....	39
Tabela 9: Atribuição das bandas do espectro de FTIR característicos da PA-6. ....	40
Tabela 10: Atribuição das bandas do espectro de ATR-FTIR das fibras FB, SB1 e SB2. ....	42
Tabela 11: Parâmetros térmicos das fibras branqueadas e semi-branqueadas obtidos à partir da curva de TGA e sua primeira derivada. ....	43
Tabela 12: Resultados dos ensaios mecânicos de tração e flexão dos compósitos com diferentes teores de fibra de celulose branqueada. ....	51
Tabela 13: Valores de densidade dos compósitos e módulos específicos para as formulações e materiais de comparação. ....	52
Tabela 14: Resultados dos ensaios mecânicos de resistência ao impacto Izod dos compósitos com diferentes teores de fibra de celulose branqueada. ....	54
Tabela 15: Teor de fibra de celulose nos compósitos calculado por extração. ....	56
Tabela 16: Valores da densidade da fibra branqueada, seus teores em massa e volumétrico nos compósitos. ....	57
Tabela 17: Comparação dos volumes dos corpos de prova antes e após ensaio higrotérmico. ....	59
Tabela 18: Parâmetros n do modelo de Fick para os compósitos com fibra de celulose branqueada. ....	62
Tabela 19: Coeficiente de difusão dos compósitos com fibra de celulose branqueada. ....	62
Tabela 20: Razão de aspecto, diâmetro médio, comprimento médio das fibras de celulose e temperatura da massa no cabeçote da extrusora. O número entre parênteses indica a polidispersidade da distribuição de dimensões. ....	63
Tabela 21: Parâmetros térmicos das formulações e suas simulações a partir das curvas de TGA e suas 1ª derivadas. ....	66
Tabela 22: Parâmetros térmicos da PA-6 nos compósitos calculados a partir da curva de DSC. ....	67

Tabela 23: Temperatura de deflexão térmica (HDT) sob tensão de 1,82 MPa para as diferentes formulações. ....	68
Tabela 24: Tempo de indução de oxidação para os compósitos de fibra-branqueada. ....	69
Tabela 25: Propriedades mecânicas dos compósitos com fibra branqueada (FB) e fibras semi-branqueadas (SB1 e SB2). ....	74
Tabela 26: Parâmetros do TGA dos compósitos de fibra branqueada e semi-branqueadas.....	76
Tabela 27: Parâmetros térmicos da PA-6 nos compósitos contendo lignina calculados a partir do DSC e OIT.....	77
Tabela 28: Densidade, teor real de fibra nos compósitos com fibras semi-branqueadas e densidade das fibras.....	79

## Lista de Figuras:

Figura 1: Arranjo regular das ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias poliméricas de PA-6.....	2
Figura 2: Representação esquemática da distribuição de tensão da matriz para a fibra vegetal.....	4
Figura 3: Estrutura química da celulose.....	8
Figura 4: Representação esquemática da morfologia das fibras vegetais. Representação esquemática da morfologia das fibras vegetais.....	9
Figura 5: Estrutura das unidades aromáticas que compõem a lignina e fórmula geral dos estabilizantes comerciais.....	15
Figura 6: Mecanismo proposto de desativação de radicais livres por estabilizante primário. (P* representa um macroradical polimérico e POO* um radical hidroperóxido).....	15
Figura 7: Esquema de uma extrusora: 1) Seção de alimentação, 2) Mecanismo de aquecimento 3) Sistema de controle do canhão e da temperatura (não apresentado), 4) Rosca, 5) Caixa de engrenagens, 6) Motor, 7) Base, 8) Cabeçote e matriz. ....	17
Figura 8: Esquema de representação do equipamento de injeção: a) alimentação, b) sistema de injeção com rosca recíprocante, c) molde aberto e d) sistema de acionamento do molde.. ....	20
Figura 9: Representação das reações de A) iniciação e B) propagação e ramificação das cadeias poliméricas devido ao processo de iniciação fotoquímica e oxidação. P* = espécie excitada, P• macroradical, A = espécie externa no estado fundamental.....	23
Figura 10: Mecanismo de queda das propriedades mecânicas dos compósitos devido à absorção de água proposto por Azwa et al. ....	25
Figura 11: Fórmula química da unidade repetitiva da poliamida-6. ....	28
Figura 12: Fórmula química do etileno bis(estearamida). ....	28
Figura 13: Extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante (Coperion Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-26 Mc). ....	29
Figura 14: Esquema do perfil de rosca utilizado para o processamento dos compósitos com fibra vegetal. ....	30
Figura 15: Injetora Arburg, AllRounder M-250.....	31
Figura 16: Curva de TGA da amostra de PA-6 (linha cheia) e sua primeira derivada (linha tracejada) em função da temperatura, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	38
Figura 17: Curva de DSC da PA-6, apresentando resfriamento e segundo aquecimento.....	39
Figura 18: Espectro FTIR no modo transmitância da PA-6, a partir de filme.....	40
Figura 19: Difratoograma de Raios-X da amostra de PA-6. ....	41

Figura 20: Espectros ATR-FTIR das fibras FB, SB1 e SB2. Os espectros foram verticalmente deslocados para melhor comparação. ....	41
Figura 21: Difractogramas de Raios-X das fibras de celulose: A) FB, B) SB1 e C) SB2. ....	42
Figura 22: Curvas de TGA (linhas cheias) e primeiras derivadas (linhas tracejadas) para as diferentes fibras de celulose, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	43
Figura 23: Representação das reações de hidrólise da PA-6 e de esterificação que causa o aumento da interação fibra/matriz. ....	46
Figura 24: Espectros normalizados de XPS de alta resolução na região C1s das amostra processada com fibra seca (NH) e fibra úmida (H). ....	47
Figura 25: Deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução na região C1s das amostras (A) NH e (B) H. ....	48
Figura 26: Corpos de prova de tração moldados por injeção. Da esquerda para direita: PA6EBS, PA620FB, PA630FB e PA640FB. ....	49
Figura 27: Curvas representativas de tensão em função do deslocamento para o ensaio de tração das formulações com diferentes teores de fibra de celulose branqueada. O inserto mostra ampliação do início das curvas. ....	50
Figura 28: Módulo de elasticidade para as formulações com fibra branqueada para os ensaios: A) tração e B) flexão. ....	50
Figura 29: Aumento do módulo elástico em função do teor de fibra nos ensaios de tração e flexão. ....	52
Figura 30: Representação da máquina de ensaio de resistência ao impacto Izod. ....	54
Figura 31: Resistência ao impacto Izod para as formulações com fibra branqueada. ....	54
Figura 32: A) Curva de absorção de água em função do tempo de envelhecimento higrotérmico. O inserto apresenta detalhe do comportamento dos primeiros dias de ensaio. B) Taxa de ganho de massa em função do tempo nos dias iniciais de ensaio. ....	59
Figura 33: Linearização do modelo Fickiano de ganho de massa em função do tempo de imersão para: (A) PA6EBS, (B) PA620FB, (C) PA30FB e (D) PA640FB. ....	61
Figura 34: Método de cálculo da razão de aspecto, diâmetro e comprimento médio das fibras de celulose branqueadas após extrusão. ....	63
Figura 35: Curvas de TGA (linhas cheias) e primeiras derivadas (linhas tracejadas) de (A) PA6EBS, (B) PA620FB, (C) PA630FB e (D) PA640FB, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	64
Figura 36: Curvas de TGA experimental e simuladas através da soma ponderada pelo teor de fibra e suas derivadas para PA620FB. ....	65
Figura 37: Curvas de DSC de segundo aquecimento para PA6EBS, PA620FB, PA630FB e PA640FB. ....	67

Figura 38: Curvas de OIT obtidas à 250 °C para PA6EBS, PA620FB, PA630FB e PA640FB. ....	69
Figura 39: Difrátogramas de Raios-X das formulações A) PA6EBS, B) PA620FB, C)PA630FB e D)PA640FB. ....	70
Figura 40: Sobreposição dos espectros ATR-FTIR normalizados para A) PA620FB, B) PA630FB e C) PA640FB. ....	71
Figura 41: Detalhe da sobreposição dos espectros normalizados de ATR-FTIR. ....	72
Figura 42: MEV em duas ampliações das amostras PA620FB (A) e (B), PA630FB (C) e (D), PA640FB (E) e (F). ....	73
Figura 43: A) Comparação visual entre FB (esquerda) e SB2, B) corpos de prova das formulações (da esquerda para a direita) PA6EBS, PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2. ....	74
Figura 44: Propriedades mecânicas (A) módulo e (B) tensão na força máxima de flexão e (C) módulo e (D) tensão na força máxima de tração. ....	75
Figura 45: Curvas de TGA (linhas cheias) e primeiras derivadas (linhas tracejadas) de PA630SB1 e PA630SB2, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	76
Figura 46: Curvas de DSC de segundo aquecimento para PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2. ....	77
Figura 47: Curva de OIT para compósitos PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2. O inserto mostra detalhe da curva onde o OIT foi calculado. ....	78
Figura 48: Espectro de ATR-FTIR de: A) PA630SB1 e B) PA630SB2. ....	79
Figura 49: Comparação entre os corpos de prova antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado. ....	80
Figura 50: Mecanismos proposto para a degradação que causa o amarelamento da PA-6. ....	81
Figura 51 Mecanismo proposto para a termoxidação da PA-6. ....	82
Figura 52: Retenção de propriedades mecânicas de flexão durante o ensaio de envelhecimento acelerado. ....	83
Figura 53: Retenção de propriedades mecânicas de tração durante o ensaio de envelhecimento acelerado. ....	83
Figura 54: Mecanismos propostos para a reticulação das cadeias de PA-6. ....	84
Figura 55: Mudança do alongamento na ruptura das amostras ao longo do envelhecimento acelerado. ....	85
Figura 56: Espectros de ATR-FTIR das amostras durante o teste de envelhecimento acelerado no modo absorvância. Todos os espectros foram normalizados em relação à banda em 1459 cm <sup>-1</sup> e deslocados verticalmente para melhor comparação: A) PA6EBS, B) PA630FB, C) PA630SB1 e D) PA630SB2. ....	86
Figura 57: Detalhe da variação do espectro ATR-FTIR ao longo do envelhecimento acelerado para PA630SB2 na região de compostos carbonílicos. ....	86
Figura 58: Evolução do índice de carbonila no envelhecimento acelerado. ....	87

Figura 59: Micrografias ópticas da superfície exposta dos corpos de prova de PA6EBS, PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2 após 0, 400 e 1000 h de envelhecimento..... 89

Figura 60: Microscopia óptica da superfície exposta do corpo de prova de PA630SB2 após 1000 h de envelhecimento, em maior ampliação..... 90

Figura 61: Micrografias das amostras antes do envelhecimento: (A), (B) PA630FB, (C),(D) PA630SB1e (E),(F) PA630SB2. .... 91

Figura 62:Micrografias das amostras de (A) PA630FB, (B) PA630SB1 e (C) PA630SB2 após 1000h envelhecimento..... 92

## **1.Introdução**

### **1.1 Poliamida-6.**

A poliamida-6 (PA-6) foi sintetizada pela primeira vez pelo químico P. Schlack, na Alemanha em 1938, logo após a surpreendente produção da poliamida-6,6 por Carothers e Hill nos Estados Unidos em 1935.<sup>1a</sup> A partir da década de 60, ela começou a ser usada industrialmente com o intuito de substituir os materiais metálicos. A PA-6 é um dos polímeros de engenharia mais abundantes comercialmente, apresentando atualmente diversas aplicações tecnológicas na indústria automobilística, eletroeletrônica e de construção civil devido a suas propriedades químicas, térmicas e mecânicas, como resistência à abrasão, rigidez, e tenacidade. Além disso, apresenta vantagens em relação aos metais empregados nessas áreas, como baixa densidade e um processamento que permite que peças produzidas a partir de PA-6 dispensem etapas de usinagem e de acabamento, como eliminação de rebarba.<sup>1a</sup>

O processo de policondensação serviu como base para a obtenção das poliamidas-6,6, 6,9 e 6,10. Esse processo pode ser definido como a polimerização de moléculas difuncionais através de reações de condensação.<sup>2</sup> A síntese de poliamidas por esse método é um dos exemplos mais representativos de policondensação. Para a formação da poliamida por esse método, são utilizados monômeros diaminas e ácidos dicarboxílicos. As propriedades da poliamida produzida ao final da reação de policondensação vão depender do número de carbonos do monômero com as funções amina e do monômero com as funções carboxílicas.<sup>1b</sup> A polimerização também pode ocorrer pelo processo interfacial, quando soluções de cada um dos compostos entram em contato, formando o produto da polimerização na interface. Um exemplo de formação por esse processo é a da poliamida-6,10, obtida através do contato de soluções de cloreto de sebacoila e hexametileno diamina.<sup>3</sup> Entretanto, a PA-6 é obtida a partir de um processo diferente, uma vez que a polimerização ocorre a partir da reação de abertura do anel da caprolactama em meio ácido. Apesar da estrutura química da PA-6 e da PA-6,6 serem muito próximas, a obtenção da PA-6 envolveu uma rota de síntese totalmente diferente, o que possibilitou que Schlack contornasse a patente de Carothers e da DuPont para a PA-6,6. Assim, a indústria IG Farben introduziu a PA-6 no mercado alemão com o nome comercial de Perlon.<sup>1a,4</sup>

## 1. Introdução

Parte das notáveis propriedades da PA-6 surgem do fato das cadeias apresentarem grupos amida regularmente espaçados, fazendo com que o polímero cristalize com alta interação intermolecular. Essa regularidade permite que a cadeia assumira conformação zig-zag, planar e compacta, via interações de hidrogênio nos grupos amidas, conforme apresentado na Figura 1 (forma  $\alpha$  e  $\gamma$ ). Também é observado que os segmentos amorfos apresentam alta flexibilidade devido à presença de segmentos alifáticos. Com isso, a união das propriedades de alta interação intermolecular e flexibilidade fazem com que a PA-6 apresente comportamento tenaz acima da sua Tg. No estado fundido, que ocorre em temperaturas próximas à 250 °C devido ao caráter forte das interações, ocorre a retenção parcial das ligações de hidrogênio intermoleculares e o enrijecimento da cadeia devido à possibilidade de ressonância do grupo amida da cadeia. Isso faz com que a PA-6 apresente baixa entropia no estado fundido em relação a outros termoplásticos.

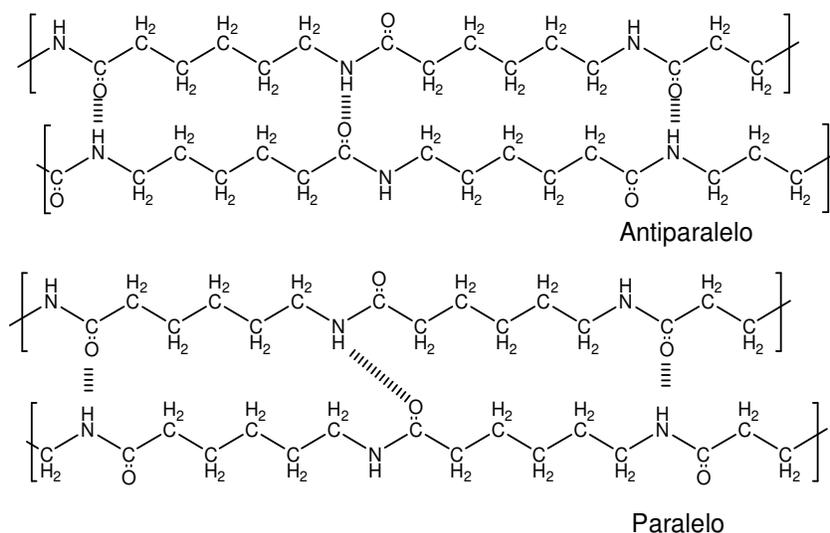


Figura 1: Arranjo regular das ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias poliméricas de PA-6.

Apesar da presença das interações fortes via ligação de hidrogênio concederem ao polímero maior resistência mecânica e térmica, essas interações também fazem com que o mesmo absorva mais água. A umidade age como plastificante da massa polimérica, de modo que ocorre a separação das cadeias, diminuindo a cristalinidade e a Tg.<sup>5</sup> A diminuição da cristalinidade afeta diretamente vários fatores de interesse, como a resistência mecânica, a abrasão e resistência térmica. Entretanto ocorre um aumento de propriedades como a tenacidade e a resistência ao impacto. A presença de água na

massa polimérica pode provocar a hidrólise das cadeias a altas temperaturas, exigindo assim que a poliamida-6 seja seca antes de ser processada.

### 1.2 Compósitos poliméricos.

O desenvolvimento tecnológico nas mais diversas áreas demandou a elaboração de metodologias para manipular as características dos materiais poliméricos de modo a alcançar a melhora ou o aparecimento de novas propriedades. A elaboração de produtos híbridos empregando polímeros e outros materiais deu origem à área de compósitos poliméricos e possibilitou o ajuste de propriedades necessário para atender à exigência do mercado tecnológico. Segundo a definição apresentada na literatura, “um compósito é um material multifásico produzido artificialmente, cujos constituintes são quimicamente distintos e separados por uma interface”.<sup>6</sup> Conforme apresentado na Tabela 1, a adição de diferentes materiais à massa polimérica leva a variação em diversas propriedades:

Tabela 1: Efeito qualitativo de diferentes aditivos nas propriedades mecânicas de poliamidas.<sup>7</sup>

<i>Propriedade</i>	<i>Lubrificante</i>	<i>Nucleante</i>	<i>Plastificante</i>	<i>Pigmentos</i>	<i>Tenacificante</i>	<i>Cargas</i>
<b>Tensão de Ruptura</b>	↓	↑	-	↑	-	↑
<b>Alongamento</b>	-	↓	↑	↓	-	↓
<b>Módulo de Flexão</b>	-	↑	↓	↑	↓	↑
<b>Impacto Izod</b>	-	↓	↑	↓	↑	↑
<b>Dureza</b>	-	↑	↓		↓	↑

No caso das poliamidas, a estratégia de incorporação de esferas, fibras de vidro ou cargas inorgânicas, como talco ou carbonato de cálcio, tem obtido êxito em produzir compósitos com boas propriedades térmicas e estabilidade dimensional, aumentando a rigidez, resistências à tração e flexão, entretanto diminuindo o alongamento na ruptura.<sup>1c</sup> Além disso, essas cargas diminuem o efeito de plastificação ao diminuir o volume de polímero empregado.<sup>1d</sup> No entanto, um aspecto negativo associado à esse procedimento é a piora da aparência superficial da peça. O uso de fibras como fase dispersa é o mais visado do ponto de vista tecnológico, já que o compósito formado apresenta melhoras na resistência mecânica e rigidez.<sup>1d</sup>

## 1. Introdução

Para que seja caracterizado o efeito de reforço em um compósito, a fase dispersa deve apresentar maior resistência mecânica e maior módulo de elasticidade em comparação com a fase contínua, sendo que essa deve possuir maior alongamento à ruptura. Assim, quando o compósito for exposto à tensão, esse esforço será transferido para a interface matriz/reforço pelas forças de cisalhamento, sendo distribuído sobre a superfície do mesmo, Figura 2. Para que esse fenômeno ocorra, é requerida uma boa adesão da carga ao polímero e um tamanho mínimo, evitando assim seu desprendimento da fase contínua. Quanto maior o módulo de elasticidade da matriz polimérica, menor será o comprimento requerido da fibra usada como carga de reforço.<sup>8</sup>

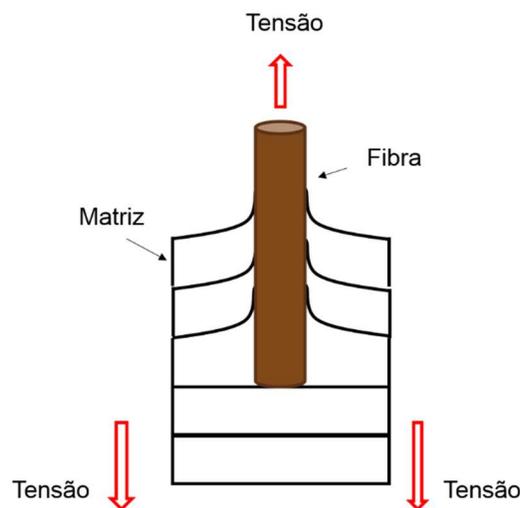


Figura 2: Representação esquemática da distribuição de tensão da matriz para a fibra vegetal. Adaptado de 9.

A razão de aspecto é um dos parâmetros geométricos da fibra a serem analisados para definir sua aplicação como reforço. Essa razão, relação entre o comprimento e o diâmetro da fibra, informa sobre o tamanho da fibra, sendo possível compará-lo antes e após o processamento do compósito. Quanto menor o tamanho da fibra após a extrusão, menor é a eficiência do reforço. Abaixo de um valor crítico de tamanho, o efeito do reforço se assemelha a de uma carga particulada.

É importante ressaltar que a melhora das propriedades mecânicas do compósito com o teor de fibra adicionada ocorre até um limite máximo, havendo uma piora após esse ponto. Tal fenômeno ocorre quando a matriz polimérica não é capaz de transferir as

forças aplicadas para a fibra, e usualmente ocorre em torno da adição de 50% em massa de fibra. Esse comportamento de perda de propriedades é mais acentuado nas propriedades de tensão de tração e flexão, e menos pronunciado nas de compressão. Outro fator a ser controlado é a dispersão da fibra pela massa polimérica, de modo que não sejam observadas regiões com uma alta concentração local da carga. Esse fator é especialmente importante para sistemas com fibras de maior comprimento.<sup>10</sup>

### **1.3 Compósitos reforçados com fibra de vidro.**

A fibras de vidro têm sido extensivamente aplicadas como reforço na área de termoplásticos devido a seu custo/benefício frente a outras fibras sintéticas, como as fibras de carbono e as aramidas que, apesar de apresentarem alto desempenho, são de alto custo e ficam restritas à aplicações específicas na área de engenharia.<sup>3</sup> As fibras de vidro podem ser encontradas comercialmente nas mais diversas formas, como rolos, mantas prensadas, tecidos de fibras tramadas e na forma picotada. Assim elas atendem às necessidades de diferentes técnicas de processamento de termoplásticos e de termofixos.<sup>10</sup>

Usualmente, as fibras de vidro são obtidas a partir de areia, calcário, fluorita, ácido bórico e argila, que são fundidos à cerca de 1600 °C. Posteriormente, essa massa passa por processo fiação e é armazenada em um reservatório aquecido, sendo em seguida resfriada com um spray de água.<sup>11</sup> Uma vez obtida, a fibra de vidro passa por um processo de tratamento onde é quimicamente recoberta por um agente de acoplamento, usualmente organossilanos, de modo a retirar a água adsorvida e deixar a superfície da fibra condicionada para aderir à matriz polimérica.<sup>10</sup>

Existem diferentes tipos de fibras de vidro que variam em propriedades de acordo com o material utilizado e o método de fabricação. O tipo mais aplicado de fibra de vidro é conhecido como *E-glass*, apresentando uma relação de aumento de propriedades/custo economicamente interessante. Outros tipos de fibras são utilizados quando se deseja aplicações mais específicas, como o *R* e o *S-glass* que concedem maior desempenho mecânico e o *ECR-glass*, aplicado quando o objetivo é dar maior resistência ao ataque de ácidos.<sup>12</sup> A Tabela 2 apresenta um comparativo entre as propriedades mecânicas de cada um dos tipos de fibra de vidro citados.

## 1. Introdução

Tabela 2: Propriedades dos diferentes tipos de fibras de vidro.<sup>12,13</sup>

<b>Tipo de Fibra</b>	<b>Densidade (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Ponto de Amolecimento (°C)</b>	<b>Resistência à tração (GPa)</b>	<b>Módulo elástico sob tração (GPa)</b>
<b>A</b>	2,45	700	3,1	72
<b>E</b>	2,56	850	2,0-3,6	70-76
<b>ECR</b>	2,6	900	3,4	73
<b>R</b>	2,58	990	4,4	85
<b>S</b>	2,49	1000	4,5	86
<b>AR</b>	2,74	860	2,5	80

Os compósitos reforçados com fibras de vidro são utilizados nas mais diversas aplicações e atendem às indústrias de diversos segmentos como aeroespacial, automobilística, náutica e bens de consumo.<sup>3</sup> Os compósitos de PA-6 e fibra de vidro alcançaram *status* de *commodities* devido ao seu baixo custo, acessibilidade e ganho de propriedades, sendo largamente aplicados na indústria automobilística e de construção civil desde a década de 40.<sup>14</sup>

Apesar da sua ampla utilização, a fibra de vidro apresenta algumas desvantagens, principalmente do ponto de vista da sua aplicação na área automobilística. Todos os tipos de fibra de vidro apresentam alta densidade, ca. 2,5 g cm<sup>-3</sup>, conforme apresentado na Tabela 2.<sup>12,13</sup> Esse aspecto faz com que a fibra de vidro agregue massa ao produto final. Além disso, a fibra de vidro torna seus compósitos de difícil reciclagem. A presença de fibra de vidro causa desgaste dos equipamentos de processamento devido à abrasão, podendo adicionar contaminantes metálicos à massa polimérica, que atuam como pró-degradantes.<sup>15a,16</sup>

As principais aplicações de compósitos com fibras de vidro, citadas acima, demandam materiais cada vez mais leves. Esse fator é um problema especialmente para a indústria automobilística, que procura diminuir o consumo de combustível de seus automóveis e aumentar a porcentagem de material reciclável usado, para atender às normas ambientais que regulamentam seus produtos no mercado.<sup>17,18</sup> Outro ponto negativo é que a produção de fibra de vidro exige alto gasto de energia, uma vez que o seu processo de fabricação envolve etapas à temperatura acima de 1600 °C, fator de grande impacto ambiental.<sup>4,5</sup>

### 1.4 Propriedades das fibras vegetais.

A utilização de fibras naturais na área de compósitos surgiu como uma alternativa para as fibras de vidro no início da década de 90, atendendo à demanda de introduzir materiais de fontes renováveis na cadeia produtiva.<sup>19</sup> Essas fibras são principalmente divididas de acordo com a sua origem: animal, vegetal ou mineral. De modo geral, dentre todas as fibras naturais, as fibras vegetais são as mais utilizadas como reforço para a área de termoplásticos.

As fibras vegetais são consideradas matérias primas abundantes, uma vez que existem diversas fontes desse material como: algodão linho, cânhamo, juta, sisal e Curauá, sendo que cada região é melhor abastecida por um tipo de planta.<sup>17</sup> Em um dos trabalhos seminais da área, Bledzki *et al.*<sup>20</sup> comparam as propriedades das principais fibras vegetais com as fibras de reforço tradicionais como vidro, carbono e aramida, sendo possível observar um ótimo balanço entre propriedades mecânicas das fibras e suas densidades.

Do ponto de vista químico, as fibras vegetais são basicamente constituídas por celulose, hemicelulose, pectina e lignina. Os teores de cada um dos componentes das fibras são dependentes não somente da espécie em questão, mas também de local de cultivo, clima e grau de maturidade da planta. Por esse motivo, os valores de cada um dos componentes para uma mesma fibra podem variar de trabalho para trabalho. Bledzki *et al.*<sup>20</sup> apresentam os teores mássicos desses e outros componentes para fibras de algodão, juta, linho, ramie e sisal, Tabela 3.

Tabela 3: Composição química de diferentes fibras vegetais.<sup>20</sup>

<b>Composição</b>	<b>Algodão</b>	<b>Juta</b>	<b>Linho</b>	<b>Ramie</b>	<b>Sisal</b>
<b>Celulose</b>	82,7	64,4	64,1	68,6	65,8
<b>Hemicelulose</b>	5,7	12	16,7	13,1	12
<b>Pectina</b>	5,7	0,2	1,8	1,9	0,8
<b>Lignina</b>	-	11,8	2	0,6	9,9
<b>Cera</b>	0,6	0,5	1,5	0,3	0,3

Com relação aos componentes das fibras vegetais, a celulose é componente principal das paredes celulares. Ela é um polímero com alto grau de cristalinidade, usualmente composto por 15 mil unidades repetitivas de D-glicose, unidas por ligações

## 1. Introdução

do tipo glicosídicas, Figura 3.<sup>21</sup> Do ponto de vista estrutural, as cadeias poliméricas lineares interagem lateralmente formando folhas, que se empilham verticalmente, criando estruturas estabilizadas em decorrência da formação de ligações de hidrogênio intercadeias.<sup>21</sup> Grande parte das notáveis propriedades mecânicas das fibras vegetais advêm da presença da celulose, sendo que a literatura reporta que, usualmente, fibras com propriedades mecânicas superiores apresentam maiores teores de celulose, maior grau de cristalinidade da celulose e maiores graus de polimerização da celulose.<sup>21,22</sup>

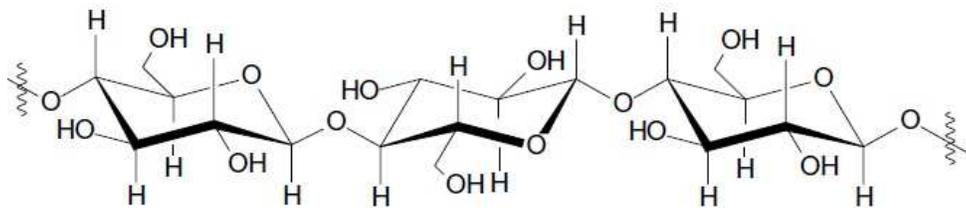


Figura 3: Estrutura química da celulose. Adaptado de 21.

A hemicelulose, outro componente majoritário das fibras, é formada basicamente por unidades de glicose, xilose, manose e outras hexoses e pentoses em menores proporções, formando um polímero muito menor que a celulose, com grau de polimerização próximo à 100. A pectina, encontrada em menores quantidades, na realidade é um termo genérico dado para polissacarídeos com alto teor de ácido urônico, apresentando grau de polimerização maior que a hemicelulose.<sup>21</sup>

Outros fatores ligados à morfologia da fibra estão associados às propriedades mecânicas das fibras. As fibras são constituídas pela união de uma parede celular primária e três paredes secundárias, Figura 4.<sup>23</sup> Essas paredes são basicamente constituídas por microfibrilas de celulose cristalina, de cerca de 10 – 30 nm de diâmetro, embebidas em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose, que concede rigidez e une as diversas microfibrilas. Nas paredes secundárias, as microfibrilas encontram-se distribuídas de forma ordenada, arranjando-se helicoidalmente em torno do eixo principal, enquanto na parede primária ela se encontra desordenadamente distribuída na matriz amorfa. O ângulo formado entre a microfibrila e o eixo da fibra devido ao arranjo helicoidal é conhecido como ângulo microfibrilar, e essa propriedade também é responsável por parte das propriedades mecânicas. As fibras tendem a ser mais dúcteis caso o ângulo

microfibrilar seja grande, enquanto pequenos ângulos fazem com que a fibra seja rígida.<sup>22,23</sup>

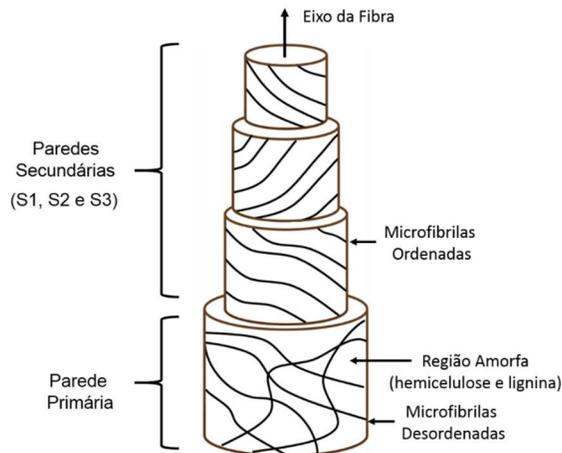


Figura 4: Representação esquemática da morfologia das fibras vegetais. Representação esquemática da morfologia das fibras vegetais. Adaptado de 22.

### 1.5 Compósitos reforçados com fibras vegetais.

O crescente interesse pela utilização de fibras vegetais como reforço na área de termoplásticos é consequência de uma série de vantagens que esse tipo de fibra apresenta em relação às fibras tradicionais, principalmente quando comparadas às fibras de vidro.

O aumento de densidade associado à presença de fibra de vidro pode ser contornado com a utilização das fibras vegetais, já que essas apresentam baixa densidade ( $1,3 - 1,5 \text{ g cm}^{-3}$ ).<sup>20</sup> As fibras vegetais também apresentam menor custo quando comparadas a outros reforços e boas propriedades mecânicas que permitem que elas rivalizem com a fibra de vidro.<sup>24,25</sup> Além disso, deixando de lado a questão tecnológica e olhando para a sócio-econômica, Satyanarayana *et al.*<sup>19</sup> destacam que a exploração de fibras vegetais pode contribuir positivamente para o desenvolvimento e crescimento de áreas de cultivo locais, o que pode aumentar a renda de pequenos produtores e de comunidades dependentes do extrativismo. A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os dois tipos de fibra, levantando os principais pontos em que a fibra vegetal é superior à fibra de vidro.

## 1. Introdução

Tabela 4: Comparativo qualitativo entre as fibras vegetais e de vidro. Comparativo qualitativo entre as fibras vegetais e de vidro.<sup>26</sup>

	<b>Fibras Vegetais</b>	<b>Fibra de Vidro</b>
<b>Densidade</b>	Baixa	Elevada
<b>Custo</b>	Baixo	Elevado
<b>Fonte Renovável</b>	Sim	Não
<b>Reciclável</b>	Sim	Não
<b>Biodegradável</b>	Sim	Não
<b>Neutralização de CO<sub>2</sub></b>	Sim	Não
<b>Consumo energético</b>	Baixo	Elevado
<b>Caráter Abrasivo</b>	Não	Sim

As vantagens da utilização da fibra como reforço não partem somente da fibra, mas também do compósito propriamente dito. Do ponto de vista ambiental, a literatura ressalta 4 pontos de destaque que fazem dos compósitos reforçados com fibras vegetais atrativos, especialmente para indústria automobilística, quando comparados aos compósitos com fibra de vidro:<sup>27</sup>

### *I. Menor impacto ambiental na produção.*

O consumo energético para a produção das fibras vegetais é menor e principalmente dependente de energia solar, usando níveis muito baixos de combustível fóssil (transporte, beneficiamento). Estudos reportam que ciclo de produção de compósitos utilizando fibras vegetais no lugar de fibras de vidro consome de 5 à 10 vezes menos energia de fonte não renovável.<sup>27</sup> Assim, a produção desse tipo de compósito apresenta uma queda em indicadores ambientais, como emissão de gases como CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>.

### *II. Produção de compósitos com maiores frações volumétricas de fibra vegetal leva à uma maior substituição de matriz polimérica.*

Os compósitos reforçados com fibras vegetais usualmente levam maior quantidade de reforço para alcançarem as mesmas propriedades de um compósito análogo com fibra de vidro. Com isso, os compósitos com fibras vegetais alcançam uma maior substituição de matriz polimérica, reduzindo assim a quantidade de derivados de petróleo na sua

composição. Por exemplo, Joshi *et al.*<sup>27</sup> reportam que a produção de PP demanda cerca de 20 vezes mais energia e emite mais gases tóxicos que a produção da mesma quantidade de fibra, assim, fica clara a vantagem em se substituir o máximo possível de matriz.

*III. Produção de compósitos reforçados com fibras vegetais geram créditos de energia e de carbono.*

O uso de compósitos com fibras vegetais não aumenta a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, uma vez que durante o seu ciclo de uso a quantidade de gás emitido é igual ou menor à sequestrada pela planta durante o seu crescimento. Com isso, a incineração desse tipo de material passa a ser uma alternativa viável do ponto de vista ambiental, o que não é possível para compósitos com fibras de vidro. Assim, ao final da sua vida útil, os compósitos reforçados com fibras vegetais podem gerar créditos de carbono.<sup>27</sup>

*IV. Compósitos mais leves levam à maior eficiência no uso de combustíveis fósseis.*

Como discutido, as fibras vegetais apresentam densidades menores que a da fibra de vidro, com isso, as peças produzidas a partir de compósitos com esse tipo de fibra apresentarão peso reduzido. Esse tipo de aspecto é extremamente importante para a indústria automobilística, que busca a redução de consumo de combustível para poder atender a normas que regulamentam o lançamento de novos produtos. Trabalhos de Corbiere-Nicollier *et al.*<sup>28</sup> e Wotzel *et al.*<sup>29</sup> mostram que é possível diminuir cerca de 25 % do peso de peças automobilísticas com a utilização de compósitos reforçados com fibra natural. Joshi *et al.*<sup>27</sup> discutem que cada kg de peso reduzido em um veículo pode gerar uma economia de até 8,4 litros de gasolina em 175 mil km rodados. Song *et al.*<sup>30</sup> destacam que, no caso de automóveis, o maior consumo energético está associado à etapa de uso.

A utilização desse tipo de compósito em larga escala pela indústria automobilística pode levar a reduções notáveis nos níveis de emissão em decorrência do aumento da eficiência energética desses veículos. Entretanto, o uso de fibras vegetais como agente de reforço apresenta alguns desafios ligados à sua composição química. A temperatura

## 1. Introdução

de degradação térmica das fibras vegetais (ca. 220 °C) é baixa quando comparada com a temperatura de processamento da maioria dos termoplásticos. Esse é um ponto que merece cuidado durante a elaboração de um compósito. As baixas resistências à combustão e à umidade também são propriedades que vêm limitam a aplicação desse tipo de material à peças internas.<sup>17</sup> Assim, apesar de vários estudos e patentes serem publicados na área de compósitos reforçados com fibras vegetais, a PA-6 mostra-se uma matriz desafiadora. Comparando com outras matrizes termoplásticas, publicações abordando o reforço de PA-6 com fibras vegetais são muito mais escassas.<sup>31,32,33,34</sup> O grupo de pesquisa de De Paoli apresenta trabalhos mostrando que, sob condições apropriadas de processamento, é possível substituir a fibra de vidro por fibras de Curauá em compósitos com PA-6, oferecendo uma série de vantagens.<sup>35,36</sup>

### **1.6 Adesão Fibra/ Matriz.**

O caráter hidrofílico das fibras é outro desafio. A maioria das matrizes de engenharia apresentam forte caráter hidrofóbico e, por isso, existe uma incompatibilidade entre a fibra e a matriz polimérica. O efeito de reforço do material está intimamente ligado à capacidade de interação entre esses dois componentes em nível de interface. Portanto, o efeito alcançado pode muitas vezes ser insatisfatório devido à essa diferença de natureza. A interação fibra /matriz interfere nos comportamentos mecânico, reológico e em diversas outras propriedades dos compósitos.<sup>37</sup> Existem alguns mecanismos que explicam como esse fenômeno ocorre:<sup>38</sup>

*I. Adsorção e molhamento:* o molhamento da fibra de reforço pelo polímero da matriz remove o ar presente na fibra, cobrindo todas suas protuberâncias. Esse mecanismo depende das tensões superficiais de cada um dos componentes do compósito, ficando impossibilitado de ocorrer na presença de camadas de água na superfície da fibra de reforço, fenômeno comum em fibras hidrofílicas.

*II. Interdifusão:* a difusão das cadeias poliméricas pela interface de dois polímeros, ocorrendo quando a fibra é funcionalizada e coberta por um polímero antes da incorporação à matriz. A adesão nesse caso vai depender do grau de emaranhamento entre as cadeias.

*III. Atração eletrostática:* esse mecanismo ocorre quando há duas superfícies com cargas elétricas opostas na composição. A adesão irá depender da densidade de cargas elétricas presente.

*IV. Ligação química:* ocorre com incorporação de agentes de acoplamento na composição do compósito, que atuam como uma conexão entre a fibra de reforço e a matriz polimérica, sendo a forma mais eficiente de adesão entre os componentes.

*V. Adesão mecânica:* ocorre quando o polímero preenche os entalhes do reforço, tais como rugosidades, cavidades e outros tipos de irregularidade. Em geral, esse tipo de adesão é fraca.

Vários desses mecanismos podem atuar de maneira conjunta de modo a promover a adesão da fibra na matriz polimérica, sendo difícil diferenciar a contribuição de cada um deles para o sistema.<sup>39</sup> Entretanto, os mecanismos de adsorção e de adesão podem ser considerados os mais eficientes devido à natureza de suas interações. Uma estratégia para aumentar a interação fibra/matriz é a funcionalização das fibras através de uma série de abordagens, conforme extensivamente discutido na literatura.<sup>39</sup> No entanto, a funcionalização envolve uma série de procedimentos e reagentes que podem aumentar o custo do processo.

### **1.7 Compósitos com fibra de celulose.**

Para o desenvolvimento do compósito de PA-6 abordado nesta pesquisa, será utilizada como fibra vegetal a fibra de celulose. Essa fibra pode ser extraída do eucalipto (*Eucalyptus grandis*), fonte majoritária da indústria de papel no Brasil,<sup>40</sup> sendo assim uma fonte abundante de matéria-prima.

Como discutido anteriormente, as fibras de uma mesma planta podem ter suas propriedades variando devido a diversos fatores, como clima e produtividade da planta. Entretanto, o desenvolvimento de plantas através de melhoramento genético e seu crescimento em laboratório conseguem estabelecer um maior controle das condições de crescimento da mesma. Assim é possível desenvolver exemplares com teores maiores e mais homogêneos de celulose. Através do controle genético, também é possível obter fibras com lignina mais rica em sua unidade aromática mais substituída, a siringila.

## 1. Introdução

Com a utilização nesse projeto de um tipo de fibra proveniente de espécies vegetais criadas em laboratório, será possível obter uma maior reprodutividade e principalmente, confiabilidade nos dados, uma vez que vários fatores que poderiam flutuar e causar discrepância de resultados podem ser controlados. A presença de teores controlados de lignina nessas fibras permitirá estudar o efeito desse componente nas propriedades dos compósitos.

### 1.8 Lignina.

A lignina, outro componente majoritário das fibras vegetais, é uma substância polimérica tridimensional e amorfa, que apresenta uma variedade de grupos funcionais, como alquila, hidroxila, carboxila, carboximetila e metoxila.<sup>41</sup> Biologicamente, a lignina tem funções como: conceder impermeabilidade à água para a parede celular, aumentar sua rigidez, resistência mecânica e a ataques microbiológicos.<sup>42</sup> Dos grupos funcionais que compõem a lignina destacam-se as unidades aromáticas fenólicas derivadas dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, Figura 5.<sup>43</sup> Plantas de diferentes espécies apresentam diferentes razões dessas unidades, sendo que nos eucaliptos são encontradas em maior abundância as unidades mais impedidas estericamente, guaiacila e siringila (lignina S-G), numa razão de até 1:4.<sup>40</sup> Esse fato chama a atenção para aplicação de derivados do eucalipto como antioxidante na área de termoplásticos. Essas estruturas apresentam características estruturais semelhantes aos agentes antioxidantes e supressores de radicais livres comerciais, tais como os da família Irganox<sup>®</sup>, produzidos e comercializados pela companhia BASF, Figura 5.

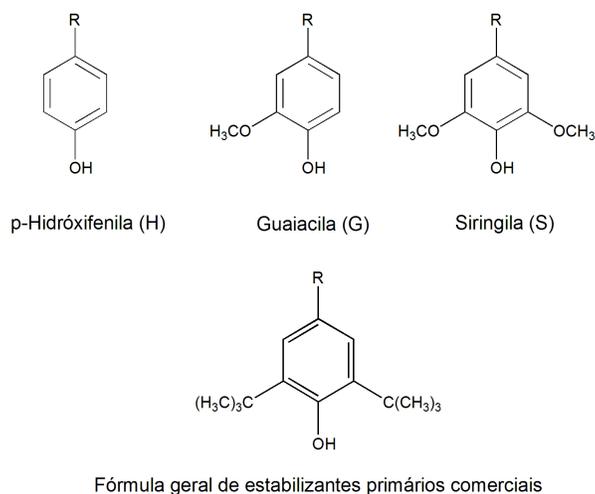


Figura 5: Estrutura das unidades aromáticas que compõem a lignina e fórmula geral dos estabilizantes comerciais

Esses estabilizantes atuam diretamente na desativação de radicais livres que agem como precursores da degradação de polímeros, conforme o mecanismo proposto na Figura 6.<sup>44a</sup> De Paoli *et al.*<sup>45</sup> estudaram o efeito da lignina obtida partir do bagaço de cana e sua aplicação na estabilidade térmica e fotoquímica de borrachas, sendo esse efeito também reportado para outras matrizes.<sup>46</sup>

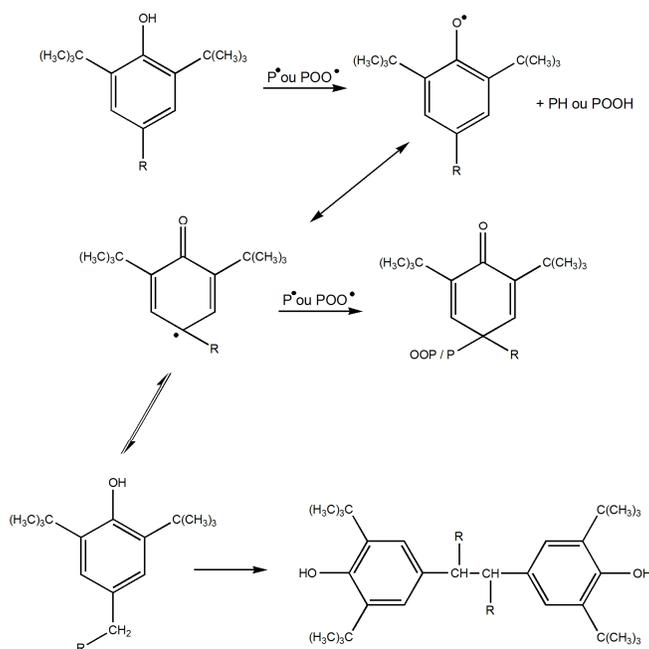


Figura 6: Mecanismo proposto de desativação de radicais livres por estabilizante primário. (P\* representa um macroradical polimérico e POO\* um radical hidropéroxido).<sup>44a</sup>

## *1.Introdução*

Entretanto, a maioria das fibras produzidas a partir do Eucalipto passam por um processo de branqueamento onde a lignina é extraída por deslignificação. Isto é conhecido como Processo Kraft, que consiste em um tratamento químico utilizando hidróxido de sódio e sulfeto de sódio com cozimento da mistura sob pressão.<sup>47</sup> A lignina extraída é tratada como subproduto industrial, tendo assim um custo muito baixo de venda. Trabalhos do grupo já demonstraram que adição de lignina em PP promoveu maior estabilidade à oxidação térmica.<sup>48</sup> É possível fazer um processo de branqueamento não integral que preserva parte da lignina na fibra. Assim, a possibilidade de substituição dos estabilizantes comerciais por lignina, uma fonte renovável, biodegradável e mais barata é uma alternativa promissora que necessita ser estudada. Esse efeito pode ser experimentalmente avaliado monitorando o comportamento de compósitos elaborados a partir de fibras com diferentes teores de lignina frente a um ensaio de envelhecimento.

### ***1.9 Processamento de termoplásticos.***

O desenvolvimento do compósito pode ser feito por processamento por extrusão, uma das técnicas de processamento de termoplásticos mais empregada no mundo devido à sua versatilidade e capacidade de transformação do material. Essa técnica envolve processos de transporte, plastificação e mistura de um ou mais materiais de modo a se obter uma massa homogênea, sendo assim justificada sua aplicação na produção de compósitos.<sup>49a</sup> A massa produzida pode ser moldada em uma forma pré-estabelecida de forma contínua, sendo possível a formação de produtos com dimensões unidirecionais, tais como fibras, cabos, fios, tubos, perfis, mangueiras, chapas e laminados.<sup>50</sup> O material extrudado pode ser também picotado e moldado posteriormente por injeção para assumir formas mais complexas. A Figura 7 apresenta a ilustração de uma extrusora, tal como seus componentes básicos.

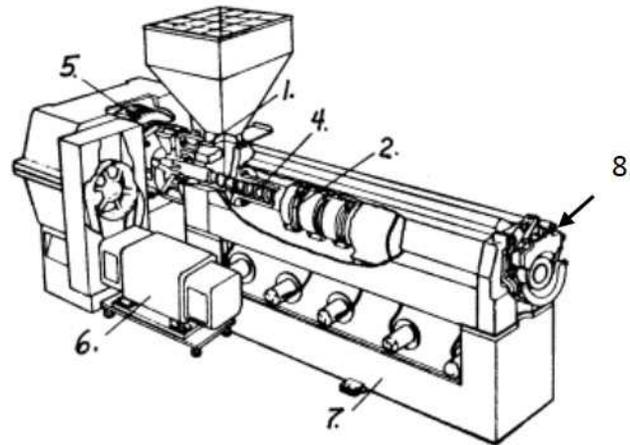


Figura 7: Esquema de uma extrusora: 1) Seção de alimentação, 2) Mecanismo de aquecimento 3) Sistema de controle do canhão e da temperatura (não apresentado), 4) Rosca, 5) Caixa de engrenagens, 6) Motor, 7) Base, 8) Cabeçote e matriz. Adaptado de 51

Sobre os componentes principais do equipamento de extrusão, podemos destacar os seguintes elementos, tais as seguintes especificações:<sup>49a</sup>

*i.* Funil de alimentação: Deve possuir formato adequado para alimentação de diferentes tipos de matérias primas: pellets, pó, fibras, grânulos, etc.

*ii.* Canhão e rosca: Devem possuir o comprimento necessário para produzir pressão, plastificação e transmissão de calor.

*iii.* Matriz: São colocadas na extremidade da extrusora gerando um gradiente de pressão ao longo da rosca e dando forma à massa fundida devidamente plastificada e homogeneizada.

*iv.* Rosca: O perfil da rosca, ou seja, a colocação de seus elementos de transporte ou de mistura deve estar adequada ao processo.

*v.* Refrigeração: Deve ser feita nas primeiras zonas (zona de alimentação) para que não ocorra aderência do material na superfície da rosca, o que impediria o fluxo normal e modificaria a vazão da extrusora.

*vi.* Controle de temperatura no canhão e na matriz e rotação da rosca: é necessário a fim de que o material extrudado esteja nas condições desejadas de fluidez.

## 1. Introdução

A etapa de extrusão da matriz com as fibras para a obtenção do compósito é crucial, já que a qualidade e homogeneidade do material dependem desse passo. A escolha da rosca a ser utilizada precisa ser realizada com cautela, uma vez que esse elemento é responsável por cerca de 80% da energia térmica e mecânica durante o processamento, tal como pelo transporte e homogeneização dos materiais. O restante da energia é fornecido por aquecedores, distribuídos em zonas ao longo do barril da extrusora.<sup>49a</sup> O *design* mais simples de rosca é a monorosca, usualmente composta por 3 zonas diferentes: alimentação, transição/compressão e de dosagem.<sup>1d,49a</sup>

A primeira seção, como o próprio nome sugere, é relacionada ao transporte do material alimentado pelo funil para as zonas mais internas, onde começa a ocorrer a fusão do material. O projeto dessa zona deve ser pensado para taxas de transporte aquedadas para que as outras zonas sejam abastecidas constantemente.<sup>1c</sup> Na zona de transição, também conhecida como de compressão, encontra-se uma mistura do material ainda não fundido com fundido, sendo esse segundo responsável por começar expelir gases aprisionados na seção de alimentação. Nessa mesma seção temos uma diminuição gradual da profundidade do canal da rosca, ou seja, o espaço entre a rosca e a parede do barril fica mais estreito de modo que há um aumento intencional do cisalhamento do material para favorecer a fusão da porção sólida. Por fim, a seção de dosagem é responsável pela fusão das últimas porções sólidas, tal como pela homogeneização da matriz com possíveis aditivos e pelo transporte do fundido para o fim do barril por meio de pressão.<sup>1e,49a</sup>

Tendo em vista esses aspectos, a utilização de extrusoras dupla-rosca tem sido preferida em relação a aquelas com rosca simples. Existem diferentes montagens de dupla-rosca, co- ou contra-rotante, interpenetrante ou não-interpenetrante. Com as dupla-rosca, existe a possibilidade de um melhor controle da energia introduzida e de parâmetros de processamento, de modo que é possível realizar o processamento em menores temperaturas e com um tempo de residência reduzido (de 10 a 20 segundos) e sem a presença de oxigênio no meio. Esse tipo de rosca também promove uma excelente mistura da massa e dispersão das fibras, especialmente quando são utilizadas duplas-rosca co-rotantes e interpenetrantes.<sup>49a</sup>

Todo o sistema de fusão e mistura do polímero e outros componentes só funciona de maneira adequada se a alimentação da extrusora for realizada corretamente. Para tal, os equipamentos mais modernos contam com sistemas de alimentação gravimétrico integrados ao sistema computacional da extrusora, permitindo o controle simultâneo de vários alimentadores com diferentes compostos. Previamente ao processamento, esses alimentadores são calibrados com o material de trabalho, uma vez que a velocidade de rotação da rosca contida no sistema de alimentação precisa se adequar ao formato e densidade dos componentes.

A literatura discute em diversos trabalhos a influência de certos parâmetros de processamento sobre as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras vegetais. As fibras, por serem termica e mecanicamente mais frágeis, são as mais afetadas durante o processamento.<sup>52,53</sup> Alvarez *et al.*<sup>54</sup> em estudos com compósitos reforçados com sisal destacam que velocidade de rotação da rosca em excesso pode destruir mecanicamente a fibra vegetal, o que leva à um efeito de reforço menos eficiente, uma vez que a transferência de stress mecânico é prejudicada. Entretanto, baixas velocidades de rotação levam à má dispersão da fibra ao longo da matriz. Por sua vez, temperaturas de processamento excessivamente altas degradam termicamente tanto a fibra como a matriz polimérica. Mano *et al.*<sup>55</sup> também observaram para compósitos de PP e HDPE reforçados com fibras de Curauá que o controle da velocidade de rotação da rosca é fundamental, sendo necessário atingir um balanço entre efeito de reforço, produção do material e fragmentação das fibras. Gamon *et al.*<sup>56</sup> em estudos com compósitos de PLA e fibras de bambu fizeram observações semelhantes com relação à velocidade da rosca, e além disso, constataram que o aumento da taxa de dosagem diminui o tempo de residência das fibras dentro do canhão da extrusora, levando à maior conservação de propriedades.

Uma vez que o compósito é obtido, o próximo estágio é moldá-lo de acordo com a necessidade de aplicação, no nosso caso, em corpos de prova adequados para os diversos testes mecânicos realizados. Um dos processos mais versáteis para dar forma a termoplásticos é a moldagem por injeção. Tanto o processo como o equipamento de injeção, a injetora, se assemelham aos métodos que fundamentam o processamento por

## 1.Introdução

extrusão, entretanto, algumas particularidades alteram completamente a funcionalidade da técnica e dão características únicas à moldagem por injeção.

A injetora conta com um sistema que alimenta uma rosca no interior de um canhão, que contém zonas de aquecimento para transmitir o calor ao termoplástico, de modo muito semelhante à uma extrusora. Nessa técnica, a rosca também conta com elementos de alimentação, compressão e dosagem, tal como discutido anteriormente. Entretanto, esse sistema todo é ligado à um sistema mecânico, elétrico, pneumático ou hidráulico que move a rosca.<sup>49b</sup> Esse sistema cria um fluxo não contínuo de injeção de polímero fundido, que é direcionado sob alta pressão para o molde de modo a adotar a forma desejada. O molde encontra-se a uma temperatura muito mais baixa que o polímero fundido, assim, o choque térmico causa o endurecimento da massa polimérica no formato final do molde. Uma vez que a massa polimérica foi resfriada dentro do molde, a peça formada é expelida do molde por pinos ejetores.<sup>49b</sup>

Assim, diferentemente do processo de extrusão, a injeção é um processo cíclico, que pode ser dividido nas seguintes etapas de operação: fechamento do molde, plastificação, injeção, resfriamento, retrocesso da rosca, dosagem e abertura do molde e ejeção da peça. O esquema básico de funcionamento de um equipamento de moldagem por injeção está apresentado na Figura 8.

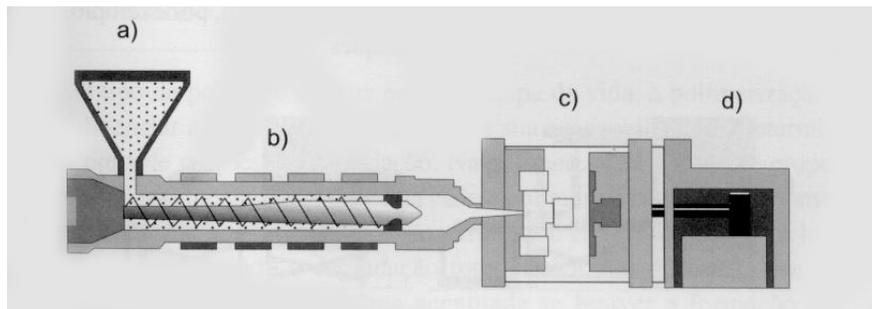


Figura 8: Esquema de representação do equipamento de injeção: a) alimentação, b) sistema de injeção com rosca recíprocante, c) molde aberto e d) sistema de acionamento do molde. Adaptado de 44b.

Diversos são os fatores que podem afetar a qualidade de uma peça durante o processo de injeção. Parâmetros como volume, velocidade e pressão de injeção, contrapressão na rosca, pressão de fechamento do molde e tempo de resfriamento são apenas algumas das variáveis que podem ser alteradas para alcançar melhor

acabamento nas peças injetadas. Assim, do ponto de vista de fatores que podem afetar o processo, a técnica de injeção mostra-se mais sensível que a de extrusão.<sup>49b</sup>

Por fim, a técnica de injeção mostra-se extremamente eficiente para a produção de peças em grande escala e com grande volume de produção. Considerando que o ciclo completo de injeção usualmente leva de 20 à 60 s, é possível alcançar uma produção diária de mais de 4300 peças.<sup>11</sup> Entretanto, essa produção pode crescer significativamente com a utilização de moldes mais complexos que permitem a injeção simultânea de diversas peças, tal como de diferentes materiais, fazendo essa técnica extremamente poderosa para as indústrias que visam alta produtividade.<sup>11</sup>

### ***1.10 Degradação de compósitos reforçados com fibra vegetal.***

Tão importante quanto procurar formulações com ótimas propriedades mecânica e condições de processamento que maximizem a dispersão do reforço e minimizem os fenômenos de degradação dos componentes, é compreender o comportamento de um compósito quando exposto às condições que causam a degradação da matriz polimérica e/ou do reforço. Durante o tempo de vida de um material polimérico, a ação da oxidação do material decorrente da degradação acarreta em mudança de propriedades, como massa molar, resistência à tração, flexão e impacto, além de descoloração. Esses fenômenos são diretamente afetados pela morfologia, processos difusionais e interação com possíveis aditivos.<sup>57</sup>

Para possibilitar a avaliação desse tipo de comportamento é necessário submeter o material a condições degradativas que simulem aquelas que ele estaria exposto durante a sua vida útil. Através de ensaios de envelhecimento ambientais e acelerados é possível simular agentes como temperatura, iluminação e umidade que são responsáveis por diversas reação que afetam os compósitos nas mais diversas escalas.<sup>44c</sup>

Em um ensaio de envelhecimento ambiental, o material é exposto ao intemperismo, ou seja, variações pluviométricas e de temperatura devido às condições climáticas do local onde o ensaio é realizado, ciclo de noite e dia, além de contaminantes atmosféricos característicos da região. Esses ensaios são executados segundo normas ASTM. Portanto, deve ser feita uma seleção criteriosa do local onde o ensaio vai ser realizado, dependendo das informações que se deseja obter. Além da localização, a posição da

## 1. Introdução

estação de ensaio deve ser escolhida cuidadosamente levando em conta o ângulo da trajetória solar em decorrência da latitude. O tempo de ensaio também depende de alguns fatores, entre eles a estabilidade do material em estudo e dos fenômenos a serem avaliados, assim, o ensaio de envelhecimento pode durar de 6 meses a 3 anos.<sup>44d</sup>

Os ensaios de envelhecimento acelerado foram desenvolvidos para a produção de resultados rápidos com relação ao comportamento de degradação de um material. Esse tipo de ensaio é amplamente utilizado pelas indústrias para uma avaliação rápida e reprodutível, de modo a testar novas formulações e fazer comparações entre lotes. Ao contrário dos ensaios ambientais, os ensaios acelerados duram em média algumas dezenas de dias e são realizados em câmaras especiais onde se é possível programar ciclos de iluminação artificial e de umidade. A radiação UV, principal agente degradante das cadeias poliméricas, é simulada através de lâmpadas especiais. Desse modo, é possível simular a ação degradativa da radiação UV e da presença de umidade.<sup>44d</sup>

Apesar de apresentar diversas vantagens, o ensaio de envelhecimento acelerado não produz resultados tão confiáveis quanto os ensaios ambientais pois, por serem mais rápidos, não permitem que alguns fenômenos que afetam diretamente as propriedades dos materiais aconteçam, como por exemplo a migração de aditivos. Além disso, esse tipo de ensaio usualmente não simula a ação de pró-degradantes ambientais, como por exemplo a poluição atmosférica, podendo levar a interpretações não completas. Assim, não é possível fazer uma comparação direta entre os resultados dos dois tipos de ensaio.<sup>44d</sup>

Do ponto de vista químico, as reações de degradação podem ser divididas em iniciação fotoquímica e oxidação. A etapa de iniciação fotoquímica é dada com a formação de uma espécie excitada ( $P^*$ ), gerada a partir da absorção de fótons por um cromóforo na estrutura do polímero. Esse pode ser intrínseco, ou seja, um grupo absorvedor na região do UV presente na estrutura original do polímero, ou extrínseco, adicionado na forma de contaminante. Esse estado excitado torna-se reativo, podendo reagir com uma outra molécula presente no ambiente (por exemplo, oxigênio), formando uma espécie P-A, ou então podendo sofrer cisão homolítica de uma ligação química do cromóforo, de modo a gerar dois macrorradicais ( $P\bullet$ ), Figura 9 A.<sup>44c</sup>

Em seguida, esse macroradical dá início à autoxidação do polímero, reagindo com o oxigênio e formando radicais peroxílicos (P-OO•) e hidroperóxidos (P-OOH), espécies que são reativas. Assim, no início desse processo, temos a formação de pequenas quantidades de hidroperóxidos e as propriedades do material não são significativamente afetadas. Esse período é conhecido como tempo de indução. Após a concentração de hidroperóxidos atingir um limiar, a oxidação do material acelera, havendo um crescimento drástico na concentração de hidroperóxidos e formação de outras espécies características carbonílicas, fenômeno que é acompanhado de mudanças nas propriedades mecânicas e morfológicas do material, Figura 9 B.

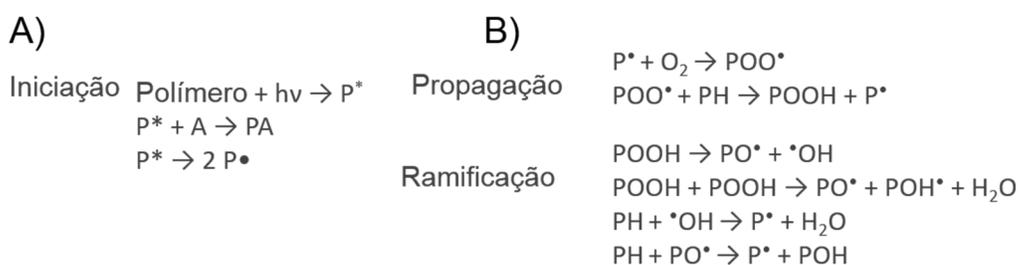


Figura 9: Representação das reações de A) iniciação e B) propagação e ramificação das cadeias poliméricas devido ao processo de iniciação fotoquímica e oxidação. P\* = espécie excitada, P• macroradical, A = espécie externa no estado fundamental.

Adaptado de 44c

Apesar da degradação da maioria das matrizes poliméricas ser um fenômeno estudado e extensamente abordado pela literatura há décadas, o estudo do comportamento degradativo de compósitos reforçados com fibras vegetais é recente. Dentro dos trabalhos que abordam esse tema, o estudo do comportamento da absorção de umidade pelo compósito e o efeito da presença de fibra nessa propriedade através do envelhecimento higrotérmico é um dos mais relatados.

Além da ação da luz UV, a umidade tem um papel importante nos mecanismos de degradação de compósitos reforçados com fibras vegetais. Azwa *et al.*<sup>22</sup> apresentam uma de revisão abordando diversos trabalhos sobre o efeito da absorção de água nesse tipo de material. Nesse trabalho, são destacados os resultados de Lee *et al.*<sup>58</sup> com compósitos de PLA reforçados com fibra de bambu, onde foi observado o aumento da água absorvida com o aumento do teor de reforço, e de Joseph *et al.*<sup>59</sup> que avaliou o aumento do coeficiente de difusão da água em compósitos de PP e fibra de sisal com o aumento da

## 1. Introdução

quantidade de reforço e da temperatura em que o envelhecimento foi realizado. Adicionalmente, Wang *et al.*<sup>60</sup> demonstraram que o efeito de absorção de água depende não somente do teor de fibra, como também da natureza do reforço (tamanho e formato).

A mudança das propriedades mecânicas é outro ponto crítico em estudos de degradação de compósitos reforçados com fibra vegetal. A compreensão da mudança dessas propriedades é essencial para avaliar a aplicabilidade comercial de um novo material. Essa preocupação nasce do fato de que usualmente as fibras vegetais causam mudanças muito mais drásticas nas propriedades mecânicas dos compósitos durante um ensaio de envelhecimento do que as observadas para as matrizes puras ou reforçadas com fibras sintéticas. Azwa *et al.*<sup>22</sup> indicam que esse efeito é consequência do fato de que as propriedades mecânicas são diretamente afetadas pela absorção de água durante o envelhecimento. Os autores propõem um mecanismo que explica a queda das propriedades mecânicas dos compósitos através do desprendimento das fibras causado pelo inchaço decorrente da absorção de água, Figura 10. Nesse mecanismo, i) representa a absorção de água pela fibra, que causa o inchaço da fibra, como mostrado em ii), sendo que esse fenômeno gera o aparecimento de trincas. Em iii), é representado o fluxo das moléculas de água por capilaridade para a interface fibra/matriz, das trincas e para o *bulk*. Em seguida, iv) representa a lixiviação de compostos solúveis da fibra de celulose e decorrentes da degradação da matriz polimérica, sendo que em v) é possível observar o efeito final desse fenômeno, que causa o desprendimento da fibra da matriz.

Desse modo, existe uma queda irreversível da efetividade de transferência de *stress* mecânico da matriz vegetal para a fibra, ou seja, mesmo que o compósito seja seco, ele não voltará a apresentar as características iniciais. Esse comportamento foi estudado e comprovado por Panthapulakkal *et al.*<sup>61</sup> em estudos com compósitos de PP reforçados com fibra de cânhamo e de vidro e por Pickering *et al.*<sup>62</sup> com compósitos de PP com fibra de celulose. Além disso, a água pode afetar as propriedades mecânicas do compósito ao agir como plastificante, se alojando na interface polímero/reforço ou entre as cadeias poliméricas.

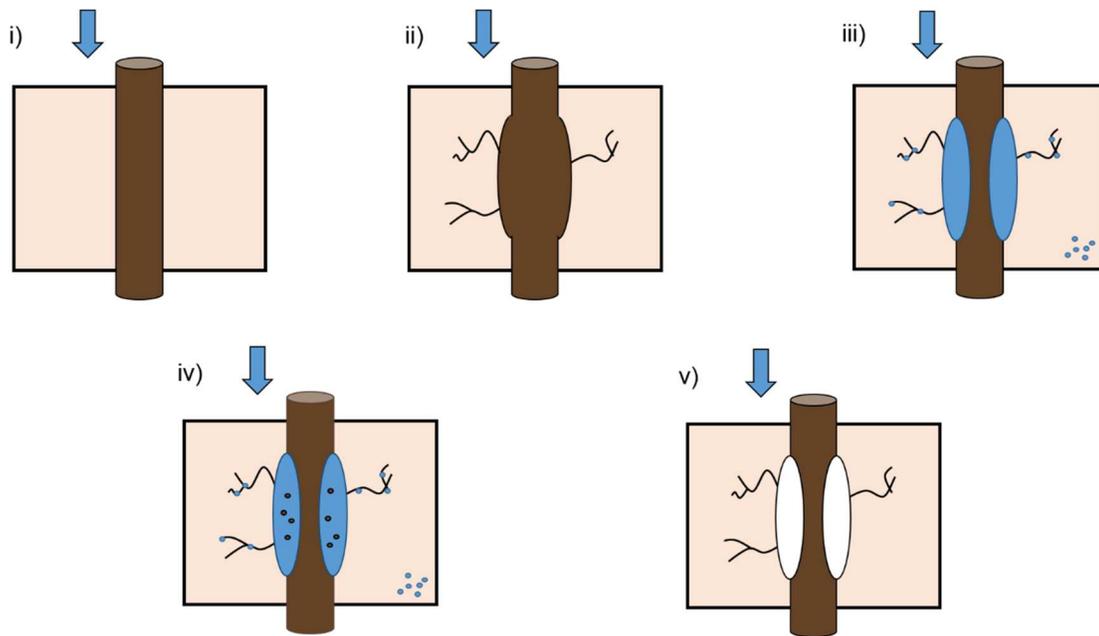


Figura 10: Mecanismo de queda das propriedades mecânicas do compósitos devido à absorção de água proposto por Azwa et al. Adaptado de 22.

Também é possível fazer a avaliação da degradação oxidativa de compósitos através de métodos espectroscópicos, como a espectrofotometria na região do infravermelho, que permite de maneira simples a detecção das espécies formadas. Como a Lei de Beer nos mostra que a intensidade de uma banda de absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvedora, é possível fazer o acompanhamento da formação dessas espécies ao longo de tempo.

A metodologia mais relatada na literatura para o acompanhamento e avaliação da degradação durante os ensaios de envelhecimento é o cálculo do índice de carbonila a partir dos espectros de infravermelho medidos durante o ensaio de envelhecimento. Esse parâmetro é obtido através da razão entre a banda correspondente à formação dos compostos carbonílicos, derivados da degradação do polímero (ácido carboxílico, aldeído, éster e hidroperóxidos), e uma banda insensível à degradação, usualmente a banda relacionada ao estiramento C-C.

Dentre os relatos de utilização da técnica apresentados na literatura, destacam-se os estudos de Baumhardt-Neto *et al.*<sup>63</sup> no início da década de 90 explorando essa metodologia para avaliar a formação de compostos carbonílicos durante a aplicação de estresse mecânico e exposição de amostras de PP. Khabbaz *et al.*<sup>64</sup> aplicaram essa metodologia para a avaliação do comportamento de diferentes filmes de PE frente à

## 1. Introdução

termo-oxidação provocada por envelhecimento, demonstrando que a presença de amidos nesses filmes diminui a formação dos compostos carbonílicos durante o envelhecimento das amostras. Mais recentemente, Nikolic *et al.*<sup>65</sup> utilizaram o cálculo do índice de carbonila para avaliar a ação de metais de transição como pró-degradantes em filmes de PE sob condições de foto- e termo-oxidação. Nesse trabalho, os autores mostraram que, na presença desses metais de transição, os compostos carbonílicos formados pela degradação sofrem fotólise, gerando produtos voláteis como CO<sub>2</sub>. Desse modo, apesar da degradação, foram detectados compostos carbonílicos em menor extensão nas amostras sob foto-oxidação do que nas que sofreram termo-oxidação. Por fim, Gadioli *et al.*<sup>48</sup> estudaram o efeito do teor de lignina na variação do índice de carbonila em compósitos de PP com as mesmas fibras empregadas nesse trabalho após envelhecimentos acelerado e ambiental. Novamente, o cálculo do índice de carbonila possibilitou avaliar o efeito estabilizante causado pela lignina como anti-oxidante e possíveis diferenças nos mecanismos de degradação durante os diferentes tipos de envelhecimento.

## **2. Objetivos.**

Nosso grupo apresenta um histórico no desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras vegetais devido ao potencial desses materiais no aproveitamento de recursos renováveis na área de termoplásticos. Apesar do grande apelo ambiental e econômico desses materiais, esta área ainda demanda muito estudo para que os compósitos reforçados com fibras vegetais alcancem (ou ultrapassem) em performance os compósitos tradicionais com fibras sintéticas. O objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento de compósitos de PA-6 reforçados com fibras de celulose, como alternativa aos tradicionais compósitos de PA-6 com fibra de vidro ou talco. Frente aos desafios relacionadas à temperatura de processamento e a degradação das fibras vegetais, esse trabalho tem primeiramente como objetivo o estudo dos parâmetros de processamento, para encontrar a metodologia que minimize o efeito da termodegradação. Com as condições de processamento otimizadas, será possível se concentrar na determinação do teor ótimo de fibra na matriz polimérica para alcançar o melhor efeito de reforço. As propriedades do compósito serão caracterizadas pelas técnicas clássicas da área de materiais poliméricos, como a avaliação das propriedades mecânicas de tração, flexão e resistência ao impacto, assim como o estudo da interação fibra/matriz e as propriedades térmicas (TGA e DSC) e físico-químicas (densidade, teor de fibra, etc.) do compósito produzido.

Determinado o teor de fibra “ótimo”, serão elaborados compósitos com fibras de celulose que passaram por diferentes graus de branqueamento, conhecido com processo Kraft, de modo a preservar parte da lignina na estrutura da fibra. Nesse trabalho, essas fibras são denominadas semi-branqueadas. A lignina presente nestas fibras é mais rica nas unidades siringila do que guaiacila, assemelhando-se aos estabilizantes comerciais usados como anti-oxidantes em formulações comerciais. Com isso, essa etapa do projeto tem como objetivo estudar o efeito do teor de lignina nas fibras sobre as propriedades dos compósitos. Para estudar o efeito estabilizante da lignina, será realizado um ensaio de envelhecimento, sendo acompanhadas as variações de propriedades mecânicas e de índice de carbonila ao longo do tempo de envelhecimento.

### 3. Metodologia:

#### 3.1 Materiais.

- Poliamida-6 (Domamid 24<sup>®</sup>, Domo Polymers, Bélgica), na forma de *pellets*,  $T_m = 221^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,14 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{MFI} = 23 (\pm 1) \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$ . Material fornecido pela SABIC Innovative Plastics.

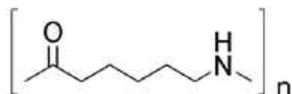


Figura 11: Fórmula química da unidade repetitiva da poliamida-6.

- Fibras de Celulose Branqueada (FB), Semi-branqueada 1 (SB1, 1,5% de lignina em massa) e Semi-branqueada 2 (SB2, 2,4 % de lignina em massa), provenientes do *Eucalyptus grandis*, na forma de *pellets*. O fornecedor das fibras vegetais utilizadas nesse projeto é protegido por um acordo de confidencialidade.
- Lubrificante interno/externo: etileno bis(estearamida) (Crodamide<sup>®</sup> EBS), em pó, temperatura de fusão  $143 - 149^\circ\text{C}$ . Material fornecido pela Croda.

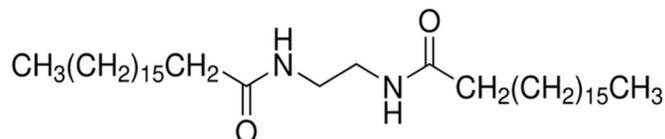


Figura 12: Fórmula química do etileno bis(estearamida).

#### 3.2 Formulações dos compósitos.

Tabela 4: Formulações dos compósitos elaboradas durante o estudo, teores percentuais em massa.

<b>Formulação</b>	<b>PA-6 / EBS</b>	<b>Fibra de Celulose FB</b>	<b>Fibra de Celulose SB1</b>	<b>Fibra de Celulose SB2</b>
<b>PA6EBS</b>	100	-	-	-
<b>PA620FB</b>	80	20	-	-
<b>PA630FB</b>	70	30	-	-
<b>PA640FB</b>	60	40	-	-
<b>PA630SB1</b>	70	-	30	-
<b>PA630SB2</b>	70	-	-	30

### 3.3 Preparo dos materiais para processamento.

A mistura de 1 wt % de EBS em PA-6 que serviu como base para todos os compósitos foi preparada em um misturador intensivo (Misturador MH 3385) por 3 min. Previamente à extrusão, esse preparado foi seco em estufa por 6 h à 120 °C

### 3.4 Processamento dos materiais.

O processamento das amostras foi realizado em extrusora dupla-rosca corrotante interpenetrante (Coperion Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-26 Mc, L/D = 44, D = 26 mm), com sistema de degasagem na zona 11 e velocidade de rotação da rosca de 300 rpm, Figura 13. O perfil de temperatura, Tabela 5, foi estabelecido após testes com as menores temperaturas de processamento possíveis.



Figura 13: Extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante (Coperion Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-26 Mc).

Tabela 5: Perfil de temperatura (°C) para extrusão de PA-6 com fibra de celulose.

Zona	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatura	195	195	215	215	220	225	225	220	215	215	220

A alimentação da PA-6 foi feita no funil de alimentação principal na zona 1, enquanto as fibras de celulose foram alimentadas na extrusora por meio de um *side feeder*, na zona 4, com rotação de 265 rpm. A adição da fibra precisa ser realizada em menor rotação em relação à rosca principal pois ela apresenta maior volume que os

### 3. Materiais e Métodos

*pellets* do polímero. Essa estratégia evita altos torques no *side feeder*. Para a dosagem foram usados dois dosadores gravimétricos, Brabender DDW MD2 DSR28-10 no funil de alimentação principal e Brabender DDW MD5 FW40/5-50 no funil do *side feeder*. Esses dosadores foram controlados diretamente pelo computador da extrusora e possuem modelo de rosca apropriado para o transporte de *pellets*.

A Figura 14 mostra o esquema do perfil de rosca utilizado para o processamento dos compósitos com fibra vegetal e a Tabela 6 apresenta outros parâmetros importantes observados durante o processamento dos materiais. Os valores de temperatura da massa e de pressão foram localizados no cabeçote.

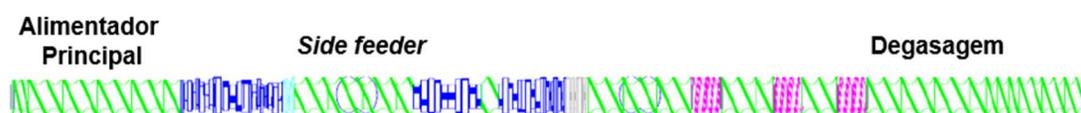


Figura 14: Esquema do perfil de rosca utilizado para o processamento dos compósitos com fibra vegetal.

Tabela 6: Parâmetros durante a extrusão dos compósitos.

<b>Formulação</b>	<b>PA-6</b>	<b>PA6EBS</b>	<b>PA620FB</b>	<b>PA630FB</b>	<b>PA640FB</b>
<b>T<sub>massa</sub> (°C)</b>	226	220	236	239	240
<b>Torque (%)</b>	30	30	54	50	50
<b>Pressão (MPa)</b>	0,1	0,1	0,5	1,7	1,7
<b>Dosagem (kg/h)</b>	5	5	6	6	5

Os espaguetes produzidos foram resfriados em tanque de água e picotados (Primotécnica PGS 50). Para a moldagem por injeção os *pellets* foram secos por 6 h a 120 °C e posteriormente alimentados na injetora (Arburg, AllRounder M-250), Figura 15. Foi usado o perfil de temperatura 210, 215, 225, 230 e 250 °C, da alimentação para o bico de injeção, e as configurações apresentadas na Tabela 7. Essas condições de injeção permaneceram inalteradas para todos os materiais. Os corpos de prova injetados foram dimensionados de acordo com as normas ASTM D638-02 e ASTM D750-02.



Figura 15: Injetora Arburg, AllRounder M-250.

Tabela 7: Parâmetros de configuração da injetora.

<b>Tempo de resfriamento</b>	10 s
<b>Temp. molde</b>	70 °C
<b>p. injeção</b>	140 MPa
<b>Velocidade de injeção</b>	6 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
<b>p. Recalque</b>	100 MPa por 1 s, 95 MPa por 1,8 s
<b>V. cp de tração</b>	14,5 cm <sup>3</sup>
<b>V. cp de flexão</b>	9,5 cm <sup>3</sup>

### **3.5 Caracterizações dos materiais.**

#### **3.5.1 Ensaios mecânicos de tração, flexão e resistência ao impacto.**

Para os ensaios mecânicos dos compósitos, os corpos de prova foram condicionados em ambiente controlado a 23 ( $\pm 5$ ) °C e umidade relativa do ar 50 ( $\pm 5$ ) % por 48 h. As dimensões dos corpos de prova foram determinadas com o auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo, precisão de  $\pm 0,01$  mm).

Os ensaios mecânicos de tração foram executados conforme a norma ASTM D638-02 em máquina de testes universal (EMIC, DL2000), com célula de carga de 5000 N, distância entre garras de 115 mm e velocidade de deslocamento de 5 mm min<sup>-1</sup>. Os ensaios de flexão foram executados na mesma máquina de testes de acordo com a norma ASTM D790-02, com célula de carga de 5000 N, distância entre apoios inferiores de 50 mm e velocidade de deslocamento de 13,65 mm min<sup>-1</sup>. Os resultados

### 3. Materiais e Métodos

foram tratados com o software fornecido pela EMIC (Tesc versão 3.04) e apresentados usando o Origin<sup>™</sup> versão 8.1.

O ensaio de resistência ao impacto Izod (Tinius Olsen, Modelo 92 T) foi realizado a partir de corpos de prova de flexão cortados na metade e entalhados (EMIC), de acordo com a norma ASTM D256-02. Os ensaios dos corpos de prova sem entalhe foram realizados empregando um martelo de 5,4 J enquanto o ensaio para os entalhados usou martelo o de 2,7 J. Cada ensaio foi realizado com 10 corpos de prova.

#### **3.5.2 Propriedades térmicas.**

Para a análise termogravimétrica (TGA), *ca.* 7 mg de *pellets* foram secos em estufa por 1 h a 100 °C. O equipamento (TA Instruments, TA2900) foi programado para aquecimento na faixa de 20 à 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de argônio (50 mL min<sup>-1</sup>). A análise para as fibras de celulose seguiu o mesmo procedimento. Para o cálculo do parâmetro  $T_i$ , esse foi definido como a primeira temperatura na qual a primeira derivada da perda de massa em função da variação de temperatura fosse maior que 0,05.

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento TA Instruments, Thermal Analyser 2100, programado para a faixa de temperatura de 25 a 260 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de argônio (50 mL min<sup>-1</sup>). Os parâmetros, temperatura de fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), foram obtidos a partir do segundo aquecimento enquanto a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) foi obtida no resfriamento.

A determinação do tempo de indução de oxidação (OIT) foi executada segundo a norma ASTM D-3895-02 a partir de *pellets* de *ca.* 7 mg. O equipamento (TA Instruments, Thermal Analyser 2100) foi programado para uma pré-purga com N<sub>2</sub>(g) por 5 min, posteriormente aquecendo até 250 °C com taxa de 20 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>(g). Após 5 min de isoterma, foi realizada a troca da atmosfera para ar sintético a 50 mL min<sup>-1</sup>, sendo essa isoterma mantida por mais 30 min. O “tempo zero” dessa análise foi definido como o tempo em que a atmosfera foi trocada de inerte para oxidante.

A determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) foi realizada na SABIC *Innovative Plastics* (equipamento Tinius Olsen 603HDTM), segundo a norma ASTM D648-98. Foram usados corpos de prova de flexão de cada formulação sob stress de 1,82 MPa, imersos em banho de sílica e com aquecimento a uma taxa 50 °C h<sup>-1</sup>, em triplicata.

### **3.5.3 Quantificação do teor de fibra e medida das suas dimensões.**

Para quantificação das fibras presentes no compósito, primeiramente foi necessário fazer a extração da matriz polimérica de PA-6. Para isso, *ca.* 1 g de *pellets* de material extrudado foi pesado e adicionado à um balão de fundo redondo com 25 mL de ácido fórmico à 60 °C, permanecendo por 2 h sob agitação. As fibras foram filtradas à vácuo, secas em dessecador por 48 h e posteriormente pesadas para quantificação do seu teor.

Após esse processo, parte das fibras extraídas foram levadas ao microscópio óptico (Nikon Eclipse E 800) para avaliação da distribuição de tamanho e razão de aspecto (*l/d*) das fibras. Micrografias ópticas foram obtidas com uma câmera fotográfica digital (Nikon FDX-35, aumento 4x) e as imagens foram analisadas (*Image Pro Plus* versão 7.0.0.591) de modo a se obter a razão de aspecto, o diâmetro médio e o comprimento médio das fibras em cada uma das formulações. O tratamento estatístico realizado através do software foi baseada na análise de 100 fibras.

### **3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**

Para avaliar a morfologia dos materiais, foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV, JEOL, JSM - 6360LV) de corpos de prova criogenicamente fraturados após imersão em N<sub>2</sub>(l) por 10 min. Posteriormente, as amostras foram dimensionadas para o tamanho do porta-amostra, coladas com fita de carbono e fixadas com fita de cobre. Após metalização, as micrografias foram obtidas com 20 kV de aceleração do feixe.

### 3. Materiais e Métodos

#### **3.5.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR e ATR-FTIR).**

As caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas no equipamento FTIR-Bomem MB-Series, modelo B-100. Para a análise das fibras de celulose, essas foram moídas (Thomas-Wiley Mill, ED-5) e foi obtida uma pastilha em KBr, que foi analisada na região espectral de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , no modo de transmitância, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 16 varreduras. A PA-6 foi analisada nas mesmas condições, entretanto a partir de um filme produzido por *casting* de solução de PA-6 em ácido fórmico.

Os espectros dos compósitos foram obtidos a partir da análise da superfície dos corpos de prova de flexão pela técnica de reflectância total atenuada (ATR-FTIR), equipamento Agilent Cary 630, na região espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , 64 varreduras. A obtenção dos espectros dos compósitos, tal como das fibras foi feita diretamente a partir do posicionamento das amostras sobre o cristal de análise.

A obtenção do espectro na região do infravermelho das formulações durante o envelhecimento foi feita a partir de análises da superfície exposta à radiação por ATR-FTIR. O índice de carbonila dessas amostras foi calculado como a razão entre a área da absorção referente à carbonila (1760-1710  $\text{cm}^{-1}$ ) pela área da absorção na região espectral referente ao  $\delta$  (C-H) (1471 – 1454  $\text{cm}^{-1}$ ). Essa banda de referência permanece insensível frente à oxidação da amostra pelo ensaio de envelhecimento.

#### **3.5.6 Difração de Raios-X.**

A difração de Raios-X (DRX) foi realizada no aparelho Shimadzu XRD-7000, fonte de Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184$  nm, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e detector de cintilação. A análise foi feita na região de  $2\theta$  de 5 a 50°, velocidade de varredura de 2 °  $\text{min}^{-1}$ . O difratograma da PA-6 foi obtido a partir do pó (Thomas-Wiley Mill, ED-5), enquanto os difratogramas dos compósitos foram obtidos a partir da superfície dos corpos de prova e o difratograma das fibras foi feito diretamente dos pellets das fibras.

#### **3.5.7 Medidas de densidade dos compósitos e das fibras.**

A densidade dos compósitos foi calculada diretamente através da relação entre a massa e o volume de corpos de prova de cada uma das formulações, Equação 1.

Essa estratégia mostrou-se válida uma vez que os corpos de prova de flexão apresentam geometria bem definida. Seus volumes foram calculados a partir da medida das suas dimensões com um paquímetro (Mitotuyo Absolute, precisão de  $\pm 0,01$  mm) e a massa foi determinada usando-se uma balança analítica (Ohaus Adventurer), com média de 5 corpos de prova para ambas as medidas. O erro associado ao cálculo da densidade foi calculado a partir da teoria da propagação de erros, Equação 2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação 1}$$

$$\sigma_{\rho}^2 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial m}\right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial V}\right)^2 \sigma_v^2 \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $\rho$  é a densidade do compósito,  $m$  é a massa e  $v$  o volume do corpo de prova,  $\sigma_m$  o erro da balança analítica e  $\sigma_v$  o erro propagado para o cálculo da densidade a partir do erro do paquímetro digital. A densidade da fibra foi calculada a partir da Equação 3, que se baseia no fato da densidade ser uma propriedade aditiva.

$$t_{PA6} \cdot \rho_{PA6} + t_{FB} \cdot \rho_{FB} = \rho_{Comp} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,  $t_{PA6}$  é a porcentagem em massa da matriz PA-6 + EBS,  $\rho_{PA6}$  a densidade da matriz PA-6/EBS,  $t_{FB}$  é a porcentagem em massa da fibra,  $\rho_{FB}$  é a densidade da fibra e  $\rho_{Comp}$  a densidade do compósito. A partir do teor mássico de fibra obtido pelo procedimento descrito em 3.5.3, foi obtido  $\rho_{FB}$ .

### **3.5.8 Envelhecimento Higrotérmico.**

Antes da realização do ensaio, corpos de prova de flexão foram secos em estufa à vácuo à 50 °C por 24 h. Uma vez secos e equilibrados com a temperatura ambiente, esses corpos de prova foram pesados em balança analítica (Ohaus Adventurer) e tiveram suas dimensões medidas com um paquímetro digital (Mitotuyo Absolute, precisão de  $\pm 0,01$  mm). Posteriormente, os corpos de prova foram imersos em banho termostático com água destilada a 23 ( $\pm 1$ ) °C, segundo a norma ASTM D570-98. A cada 48 h, os corpos de prova foram retirados do banho, secos superficialmente com papel absorvente e pesados na mesma balança analítica, sendo posteriormente

### 3. Materiais e Métodos

devolvidos ao banho. Esse procedimento foi repetido até que amassa dos compósitos se mantivesse constante por pelo menos três dias consecutivos.

#### **3.5.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X**

O espectro de XPS foi obtido no equipamento K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer (Thermo Scientific), do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). O equipamento conta com resolução espacial que permitiu obtenção do sinal referente à interface fibra-matriz. O espectro foi obtido com fonte monocromática de Raios-X Al K $\alpha$  (1486,6 eV), energia de passagem 50 eV, 10 scans, com *flood gun* ligada para compensação de cargas. Usou-se *spot size* de 100  $\mu$ m e foi possível focar especificamente a região de interface entre a fibra e a matriz, identificada com o auxílio de um microscópio óptico acoplado ao equipamento. Como amostra, foi utilizado um *pellet* do material extrudado cortado na transversal.

#### **3.5.10 Medidas de índice de fluidez**

O índice de fluidez da PA-6, PA6EBS e PA620FB foi medido a partir de *pellets* secos por 6 h em estufa à 110 °C, de acordo com a norma ASTM 1238-13. O cilindro do plastômero (DSM MI-3) foi aquecido à 235 °C, com carga de 1,2 kg. Devido às diferenças de comportamento, a PA-6 e PA6EBS foram cortadas em intervalos de 20 s enquanto PA620FB foi cortada em intervalos de 120 s. A análise foi realizada em triplicata para cada formulação, sendo coletadas pelo menos três frações para cada replicata.

#### **3.6 Envelhecimento Acelerado.**

O envelhecimento acelerado foi realizado em câmara de envelhecimento (QUV *Accelerated Weathering Tester*, Q-Lab) montada de acordo com a norma ASTM G-154. A câmara foi programada para ciclos de 8h de UV ( $\lambda = 340$  nm) à 70 ( $\pm 3$ ) °C e 4h de condensação à 50 ( $\pm 3$ ) °C, num total de 1000 h, empregando 5 grupos de corpos de prova de cada formulação. Conjuntos de 5 corpos de prova de cada uma das formulações foram retirados a cada 200 h para a realização do acompanhamento da mudança de propriedades ao longo do envelhecimento. Um outro grupo de corpos de

prova, denominado amostra controle, permaneceu em ambiente escuro com controle de temperatura ( $23 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ ) e umidade relativa do ar ( $50 (\pm 5) \%$ ). Para maior uniformidade na irradiação da lâmpada, os corpos de prova foram montados em suportes móveis de modo a realizar um rodízio nas posições dos mesmos durante o ensaio. A caracterização das propriedades mecânicas das amostras envelhecidas se deu como o procedimento apresentado em 3.5.1 e o índice de carbonila foi calculado como discutido no item 3.5.5. As microscopias ópticas dos corpos de prova envelhecidos foram obtidas no microscópio Nikon Eclipse 80i em ampliações de 4 e 20 vezes, diretamente da superfície exposta dos mesmos.

## 4. Resultados e Discussão.

### 4.1 Caracterizações dos materiais.

Para a elaboração dos compósitos, primeiramente é necessário conhecer as propriedades químicas e térmicas dos materiais que os compõe de modo a se ter uma base para estudos posteriores. Com isso, a primeira etapa do estudo se concentrou na caracterização da PA-6 e das fibras de celulose.

#### 4.1.1 Poliamida-6.

A caracterização por TGA permite determinar a faixa de temperatura em que a amostra apresenta estabilidade térmica até que a sua degradação cause a perda de voláteis, medidos a partir da perda de massa. A partir da curva de TGA da PA-6 em atmosfera inerte e sua 1ª derivada em função da temperatura, Figura 16, determina-se a sua temperatura de início de perda de massa, 350 °C, tal como a temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima, 449 °C.

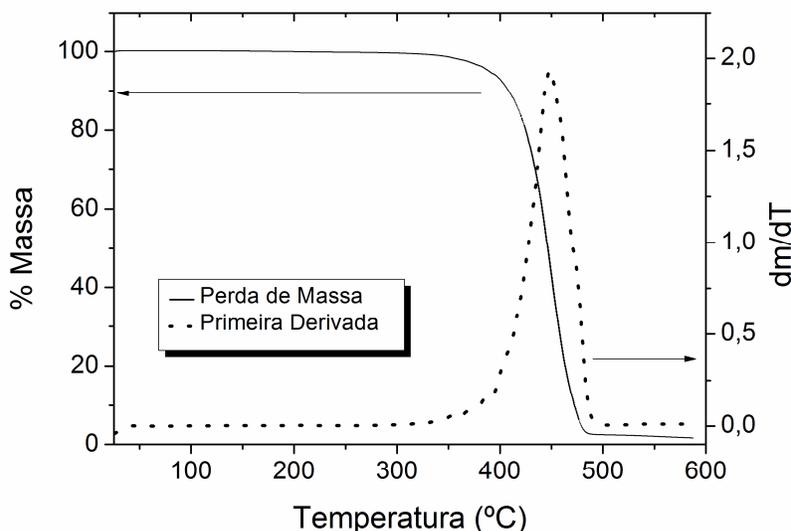


Figura 16: Curva de TGA da amostra de PA-6 (linha cheia) e sua primeira derivada (linha tracejada) em função da temperatura, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

A análise de DSC permite, através do monitoramento do fluxo de calor registrado no analito em relação à um padrão, identificar transformações físicas ou químicas causadas pela temperatura que provoquem perda ou absorção de calor. Analisando a curva do segundo aquecimento de DSC da PA-6, Figura 17, obtêm-se a temperatura de

transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), Tabela 8. A partir dessa última grandeza é possível calcular o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da PA-6 aplicando a Equação 4.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(100\%)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\Delta H_m(100\%)$  é a entropia de fusão da referência 100% cristalina. Os valores encontrados mostram-se semelhantes aos reportados na literatura.<sup>1e</sup>

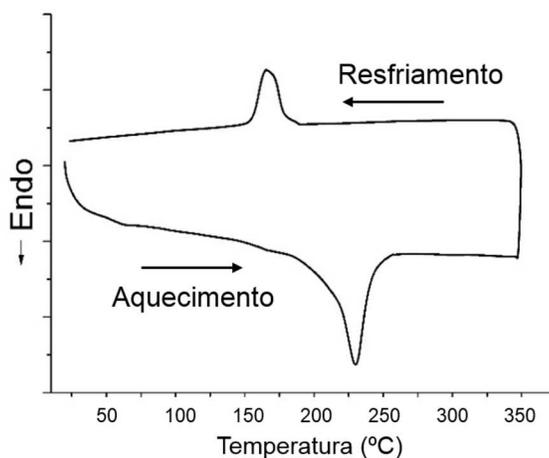


Figura 17: Curva de DSC da PA-6, apresentando resfriamento e segundo aquecimento.

Tabela 8: Parâmetros térmicos da PA-6 a partir da curva de DSC.

<b>Formulação</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>PA6EBS</b>	50	222	187	80	34,8

A caracterização por FTIR da PA-6 foi feita no modo de transmitância a partir de um filme produzido pela evaporação de solução de 1 g do polímero em 20 mL de ácido fórmico depositada em lâmina de microscópio recoberta com papel alumínio. Essa estratégia foi adotada uma vez que a tentativa de moer a amostra de PA-6 previamente resfriada em N<sub>2</sub> líquido para a obtenção de uma pastilha em KBr não foi bem sucedida. Através da comparação de bandas do espectro da amostra, Figura 18, com a atribuição dos sinais descritos na literatura, é possível reconhecer os principais sinais associados à estrutura química da PA-6, Tabela 9.<sup>1d</sup>

#### 4. Resultados e Discussão

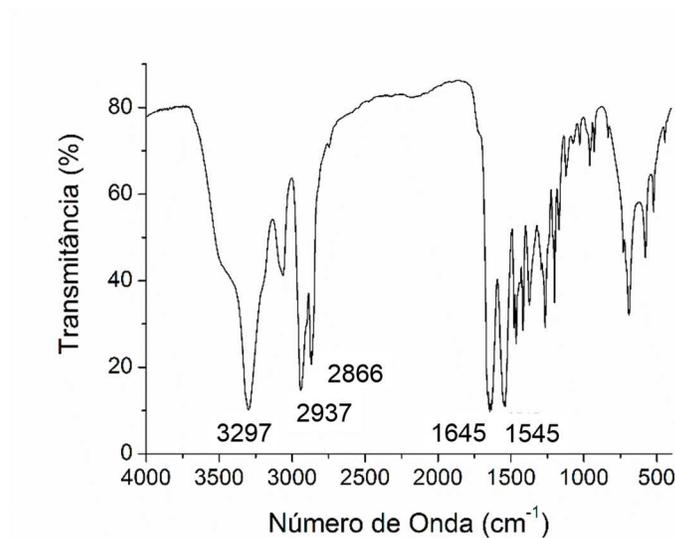


Figura 18: Espectro FTIR no modo transmitância da PA-6, a partir de filme.

Tabela 9: Atribuição das bandas do espectro de FTIR característicos da PA-6.

<b>Banda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>1545</b>	$\nu$ (C-N) + $\delta$ (C(O)-N-H)
<b>1645</b>	$\nu$ (C=O) – Amida
<b>2866</b>	$\nu$ (CH <sub>2</sub> ) - Simétrico
<b>2937</b>	$\nu$ (CH <sub>2</sub> ) - Assimétrico
<b>3070</b>	$\nu$ (C-H)
<b>3297</b>	$\nu$ (N-H)

O difratograma de raios-X da PA-6, obtido a partir do polímero moído, permite observar a presença das formas cristalinas da PA-6, tal como calcular  $X_c$  a partir da relação entre áreas da porção cristalina em relação à área da curva total. O difratograma, Figura 19, apresenta sinais em  $2\theta = 20,4^\circ$  e  $24,04^\circ$  referentes a sua forma  $\alpha$ , enquanto que o pequeno sinal em  $2\theta = 21,92^\circ$  indica a presença de PA-6 na forma  $\gamma$ .<sup>66</sup> A forma  $\alpha$  da PA-6 é a mais estável, e é caracterizada pela interação antiparalela intercadeias, enquanto na forma  $\gamma$  essa interação se dá entre cadeias paralelas. Com o auxílio do *software* Origin 8.1,  $X_c$  foi calculado a partir da relação entre a área dos picos cristalinos e do halo amorfo, sendo 36,6%. Esse valor é próximo do encontrado por DSC e encontra-

se dentro do reportado na literatura, que é de 15 a 50 % de cristalinidade para amostras de PA-6.<sup>1</sup>

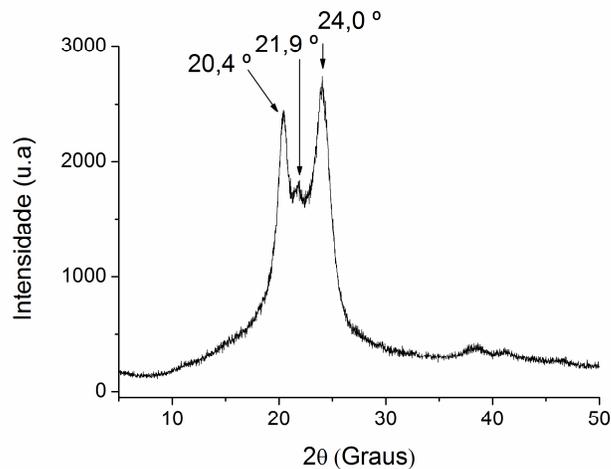


Figura 19: Difratograma de Raios-X da amostra de PA-6.

#### 4.1.2 Fibras de celulose.

A caracterização da estrutura química das fibras de celulose foi executada por ATR-FTIR, uma vez que não foi possível moê-las. Nessa tentativa, a fibra adotava um aspecto muito semelhante ao algodão na forma de flocos, dificultando a obtenção do espectro a partir da pastilha com KBr. A Figura 20 apresenta os espectros das fibras FB, SB1 e SB2 respectivamente. A comparação dos sinais obtidos com a literatura permitiu a identificação dos sinais característicos da celulose, principal componente das fibras, Tabela 10. No caso das fibras SB1 e SB2, a lignina pode ser evidenciada através do sinal em  $1425\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao esqueleto aromático da sua estrutura.<sup>67</sup>

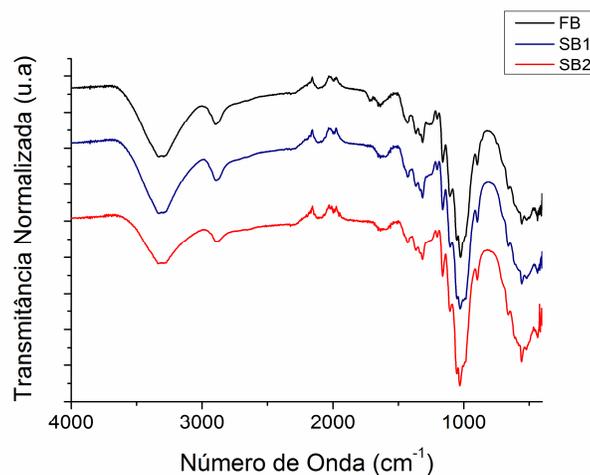


Figura 20: Espectros ATR-FTIR das fibras FB, SB1 e SB2. Os espectros foram verticalmente deslocados para melhor comparação.

#### 4. Resultados e Discussão

Tabela 10: Atribuição das bandas do espectro de ATR-FTIR das fibras FB, SB1 e SB2.<sup>67</sup>

<b>Banda (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição</b>
1037	$\nu$ (C-C)
1261	$\nu$ (C-O-C)
1458	$\nu$ (O-H) no plano
1636	Água adsorvida
2916	$\nu$ (C-H) simétrico e assimétrico
3442	$\nu$ (O-H) da celulose e da água
1425	Esqueleto aromático (lignina)

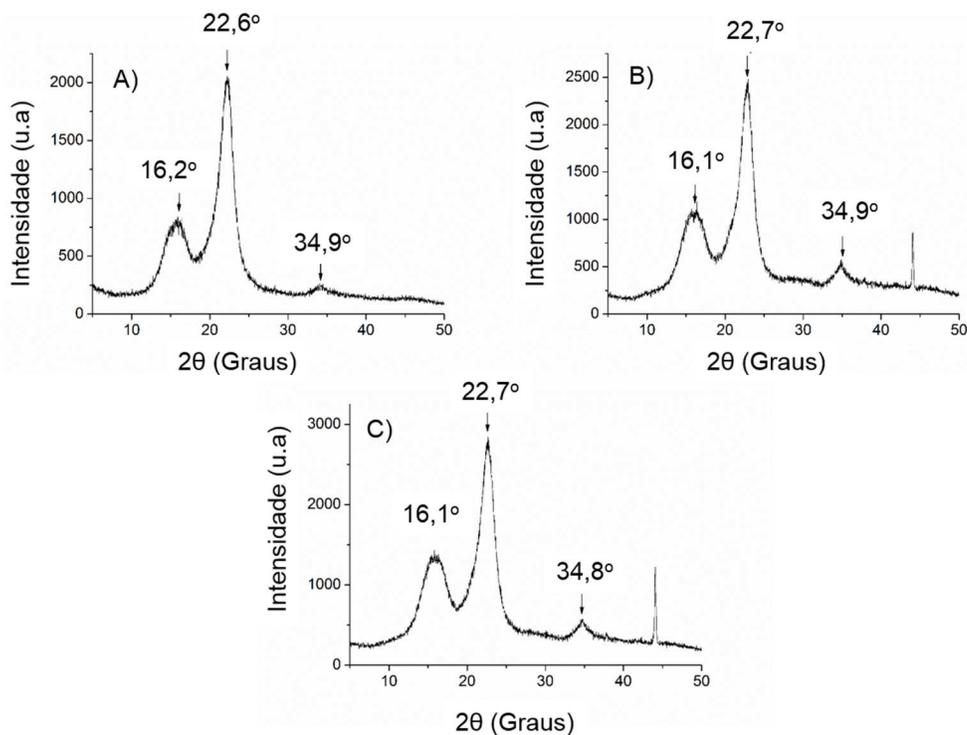


Figura 21: Difratomogramas de Raios-X das fibras de celulose: A) FB, B) SB1 e C) SB2.

Os graus de cristalinidade das fibras determinados por DRX, Figura 21, apresentam valores muito próximos, 75 e 76 % para FB e a SB1, respectivamente, já a fibra SB2 difere das duas por apresentar cristalinidade de 63 %. O difratograma também permitiu identificar os planos (101), (002) e (040) característicos da celulose em  $2\theta = 16,2^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34,9^\circ$  respectivamente.<sup>68</sup> Esses sinais são característicos da celulose em sua forma cristalina I, a qual é tipicamente predominante em espécies vegetais, enquanto a forma

cristalina II, apesar de ser considerada a forma mais estável da celulose já que é irreversivelmente derivada da forma I, é encontrada apenas em alguns microrganismos. Como a forma I se transforma na forma II de forma irreversível, autores consideram que a forma I, apesar de ser a mais comum, na verdade é uma forma metaestável.<sup>68</sup>

As curvas de TGA em atmosfera inerte dos três tipos de fibras de celulose, Figura 22, mostram a diminuição de massa devido à perda de água até cerca de 75 °C. A Tabela 11 apresenta as temperaturas de início de degradação térmica, tal como a temperatura de taxa máxima de degradação.

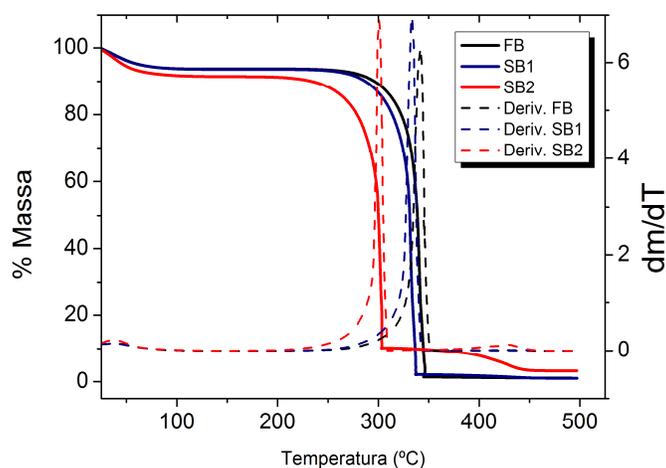


Figura 22: Curvas de TGA (linhas cheias) e primeiras derivadas (linhas tracejadas) para as diferentes fibras de celulose, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 11: Parâmetros térmicos das fibras branqueadas e semi-branqueadas obtidos à partir da curva de TGA e sua primeira derivada.

Fibra	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
FB	269	345
SB1	261	334
SB2	226	300

Observa-se que as fibras apresentam comportamentos semelhantes e característicos de fibras lignocelulósicas, com a degradação térmica dos seus componentes. O primeiro componente a se degradar é a hemicelulose, evento que pode ser caracterizado em torno de 200 – 250 °C. A degradação da celulose é caracterizada

#### *4. Resultados e Discussão*

pelo aumento abrupto da taxa de degradação da amostra entre 300 – 350 °C, sendo mais especificamente associado à termodegradação da celulose em sua forma alfa. A presença de lignina nas fibras é evidenciada pela presença de resíduos acima de 350 °C, conforme observado para a fibra SB2.<sup>69</sup>

É possível destacar que os comportamentos térmicos das fibras FB e SB1 são muito semelhantes, enquanto a SB2 apresenta início de degradação térmica em menor temperatura. Era esperado que a lignina concedesse maior estabilidade térmica a essa fibra, entretanto como o experimento foi feito em atmosfera inerte, aparentemente a lignina não teve função de estabilizante frente à termoxidação do material. Esse experimento permitiu estabelecer as temperaturas máximas de processamento para que as fibras não sejam degradadas termicamente.

#### **4.2 Processamento dos compósitos.**

##### **4.2.1 Condições de processamento.**

O perfil de temperatura de extrusão foi escolhido após testes que visavam encontrar a menor temperatura, diminuindo os riscos de termodegradação das fibras. Os testes iniciaram com condições de temperatura descritas em trabalhos anteriores do grupo com PA-6 e outras fibras vegetais, e foram diminuindo gradualmente. Esses testes indicaram que a utilização de um lubrificante seria uma estratégia válida, uma vez que sua ação é a diminuição da fricção e cisalhamento durante o processamento pelo aumento da fluidez do material fundido, o que conseqüentemente diminui a temperatura do material dentro da extrusora. Para tal, foi escolhido o etileno bis(estearamida) (EBS), um tipo de ácido graxo amplamente empregado como lubrificante interno ou externo na indústria de polímeros.<sup>70</sup> A ação lubrificante do EBS pode ser evidenciada pelo aumento do MFI com sua adição, passando de 23 ( $\pm 1$ ) g 10 min<sup>-1</sup> na PA-6 pura para 32,6 ( $\pm 0,8$ ) g 10 min<sup>-1</sup> na formulação PA6EBS.

O estudo de otimização do teor de fibra nos compósitos reforçados com fibra de celulose demandou a elaboração de formulações contendo teores distintos de fibra. Assim, o estudo inicialmente empregou fibra de celulose branqueada nos teores mássicos de 20, 30 e 40 wt % em relação à matriz de PA-6. Ressalta-se que todas as

formulações desse estudo empregaram o lubrificante EBS numa proporção de 1 wt % em relação à PA-6.

Uma vez que as fibras utilizadas nesse estudo foram fornecidas na forma de *pellets*, dispensou-se a necessidade de tratamentos mecânicos de moagem, como realizado em trabalhos anteriores do grupo utilizando-se fibra de Curauá.<sup>51</sup> Adicionalmente, as fibras não passaram por nenhum processo de tratamento superficial, tal como não foram secas. A não utilização de estabilizantes comerciais nas formulações se deu pelo fato desse estudo se concentrar no efeito estabilizante exclusivamente causado pela ação das fibras e da lignina contida nas mesmas.

Conforme observado na Tabela 5, a temperatura programada para as últimas zonas da extrusora segue uma ordem decrescente. A seção de dosagem da rosca, que correspondente à essas zonas, é responsável pela etapa de maior cisalhamento durante o processamento por extrusão devido à adição da fibra vegetal e dos canais mais rasos, assim essa diminuição da temperatura visa reduzir a degradação do material. Adicionalmente, a última seção apresenta um leve aumento de temperatura para evitar o entupimento do cabeçote da extrusora. A adição de fibras muda completamente o comportamento de fluidez das cadeias poliméricas. O índice de fluidez do compósito com menor teor de fibra, PA620FB, cai drasticamente de 32,6 ( $\pm 0,8$ ) g 10 min<sup>-1</sup> para 0,70 ( $\pm 0,04$ ) g 10 min<sup>-1</sup>. Essa mudança reflete o efeito de restrição de movimento das cadeias causado pelas fibras dispersas na matriz, tal como é um indício de boa interação entre fibra e matriz polimérica.

#### **4.2.2 Preparo dos materiais.**

As fibras de celulose empregadas nesse estudo foram fornecidas na forma de *pellets*, sendo possível a alimentação da extrusora direto pelo dosador gravimétrico. Essas fibras não passaram por processo de secagem antes de serem processadas pois, segundo estudos prévios do grupo realizados por Santos *et al.*<sup>71</sup>, é possível alcançar compósitos de PA-6 reforçados com fibra vegetal com melhores propriedades mecânicas através dessa estratégia. Os autores atribuíram essa melhora ao fato da umidade presente na fibra atuar como compatibilizante entre a fibra vegetal e a matriz ao provocar a hidrólise parcial das cadeias da PA-6, gerando grupos carboxílicos no final das cadeias

#### 4. Resultados e Discussão

poliméricas. Com isso, os autores propuseram que esses grupos reativos podem interagir com os grupos hidroxílicos da superfície da fibra vegetal devido à celulose e, assim, promover a formação de ligações do tipo éster entre esses dois grupos. Esse mecanismo aumentaria a interação fibra matriz e, conseqüentemente, o efeito de reforço, Figura 23.

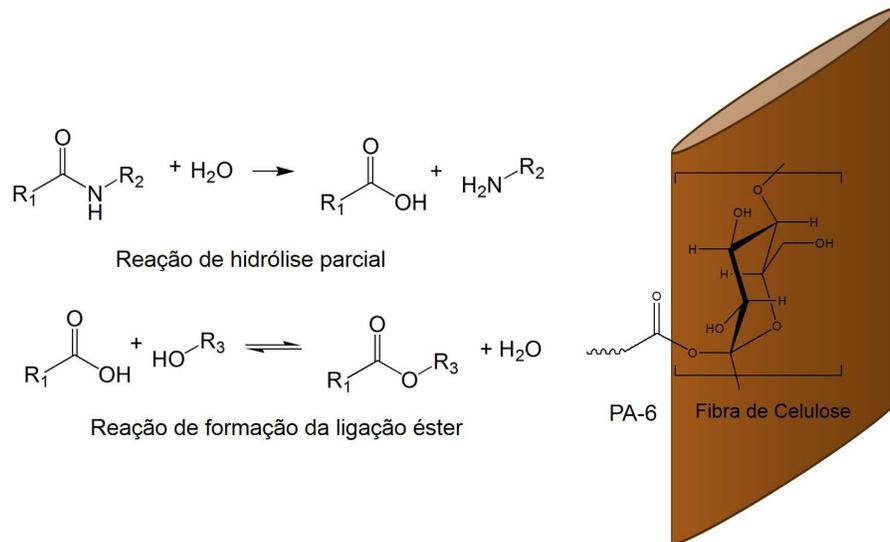


Figura 23: Representação das reações de hidrólise da PA-6 e de esterificação que causa o aumento da interação fibra/matriz.

Nós processamos a formulação PA630FB a partir de todos os componentes secos (chamada de amostra NH, “não-hidrolisada”) e do modo tradicional, onde a fibra é processada úmida (chama de amostra H, “hidrolisada”) para poder fazer a avaliação da formação dessa ligação na interface entre fibra e matriz a partir da técnica de XPS. A técnica de XPS é uma análise não-destrutiva, que se baseia na irradiação superficial da amostra com Raios-X que causa a ejeção de elétrons de camadas energéticas internas do material. Uma vez que a fonte de Raios-X tem uma energia definida, os elétrons saem com energia cinética proporcional à energia de ligação, conforme apresentado pela Equação 5.<sup>72</sup>

$$E_k \approx h\nu - E_b \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $E_k$  é a energia cinética do elétron ejetado,  $h\nu$  é a energia do feixe de Raios-X e  $E_b$  é a energia de ligação do elétron. Assim, a partir do registro da energia cinética desses elétrons ejetados, é possível fazer um mapeamento dos tipos de ligações presentes na amostra. A técnica de XPS é considerada como quantitativa, uma vez que

o número de elétrons detectados por segundo pelo equipamento é proporcional à densidade numérica de átomos, ou seja, o número de átomos por unidade de volume.<sup>65</sup>

A energia dos elétrons ejetados é diretamente afetada por parâmetros, tais como a natureza do átomo portador do elétron ejetado e estado de oxidação do mesmo, uma vez que maiores estados de oxidação acarretarão em maiores cargas nucleares efetivas e, portanto, maiores  $E_b$ . Outros efeitos, como a estrutura química, podem afetar o deslocamento dos picos no espectro de XPS. A presença de grupos retiradores de densidade eletrônica pode provocar um efeito muito semelhante ao descrito acima para mudanças no estado de oxidação.<sup>72,73a</sup> O equipamento onde a análise foi realizada possui um microscópio óptico acoplado, de modo que foi possível focalizar o feixe de Raios-X diretamente na interface entre a fibra e a matriz polimérica. Nesse experimento, o feixe foi focalizado em um ponto de 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro, escala que vai de encontro com as dimensões da fibra de celulose. Durante a análise, foi necessária a manutenção de Ultra alto vácuo (1,3 à 0,013  $\mu\text{Pa}$ ) para eliminar qualquer traço de gás adsorvido na amostra e garantir que os elétrons emitidos não colidam com moléculas de gases residuais.<sup>73a</sup>

A sobreposição dos espectros normalizados de XPS na região C1s revela a presença de um ombro na região de 286 eV para a amostra H, o qual é associado à presença de ligações do tipo C-COO(R,H), Figura 24. Esse é indicativo da presença de ligações do tipo éster em maior extensão nos compósitos processados com fibra úmida.

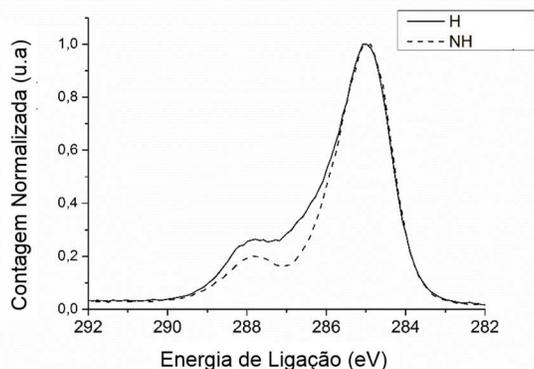


Figura 24: Espectros normalizados de XPS de alta resolução na região C1s das amostra processada com fibra seca (NH) e fibra úmida (H).

Foi realizada a deconvolução dos espectros de XPS, Figura 25, sendo esses ajustados de acordo com as seguintes regiões: C-C (285 eV), C-COO(H,R) (285,5 – 286,2

#### 4. Resultados e Discussão

e 288,8-291,3 eV), C-O (286,6-287,2 eV) e O-C-O (287,7-288,3 eV), com FWHM entre 1,3 e 1,5 eV. O ajuste foi baseado em estudos com fibras vegetais similares.<sup>74</sup> As Figuras 25 A e B mostram os resultados do ajuste das curvas e novamente indicam o aumento na região das ligações do tipo éster. Adicionalmente, a razão entre as áreas dos picos C-COO(H,R) e C-C cresce *ca.* 30 % da amostra NH para a H, indicando quantitativamente o aumento da formação das ligações éster. Portanto, os dados obtidos por XPS corroboram com as conclusões apresentadas por Santos et al.<sup>36</sup> e dão embasamento experimental às suas observações.

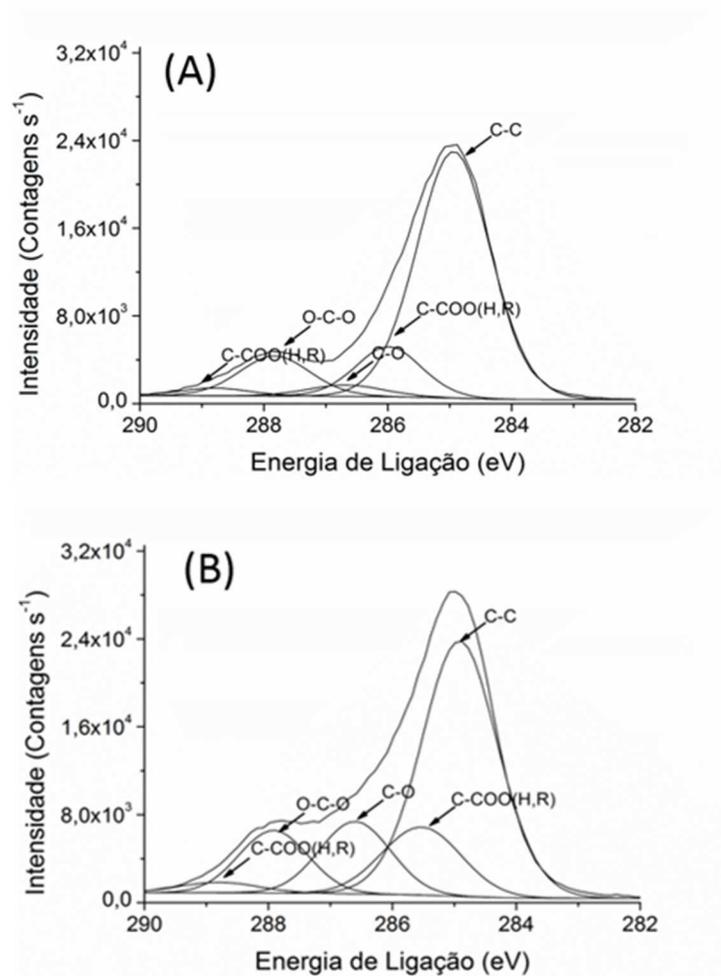


Figura 25: Deconvolução dos espectros de XPS de alta resolução na região C1s das amostras (A) NH e (B) H.

### **4.3 Compósitos com fibra de celulose branqueada.**

#### **4.3.1 Propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos com fibra branqueada.**

Os corpos de prova moldados por injeção, Figura 26, tiveram suas propriedades mecânicas caracterizadas pelos ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto. Durante o ensaio mecânico, o material testado sofre uma tensão aplicada uniformemente e a resposta para essa perturbação é a deformação espacial. No caso de compósitos poliméricos, tanto a matriz polimérica como a fibra, que representa a fase dispersa, estão sujeitas ao *stress* causado pela aplicação da tensão. Uma vez que a fibra apresenta alto módulo de elasticidade (superior ao da matriz), o resultado é um compósito com melhor performance mecânica com relação à matriz do ponto de vista de módulo de elasticidade, resistência ao escoamento e ruptura.<sup>75</sup>



Figura 26: Corpos de prova de tração moldados por injeção. Da esquerda para direita: PA6EBS, PA620FB, PA630FB e PA640FB.

É possível classificar um material com relação à sua rigidez, tenacidade e fragilidade de acordo com o comportamento das curvas de tensão *versus* deformação durante o ensaio mecânico. A partir das curvas geradas durante os ensaios de tração dos compósitos com diferentes teores de fibra, Figura 27, é possível observar claramente a mudança desse comportamento com a adição gradual de fibra. O material passa de um comportamento dúctil, onde há grande escoamento e deformação plástica antes de haver a ruptura, para um comportamento frágil, caracterizado pela queda no valor de deslocamento acompanhado de aumento na tensão na força máxima, tal como no módulo elástico. Esse tipo de comportamento é característico de materiais que estão sendo reforçados.<sup>73,76</sup>

#### 4. Resultados e Discussão

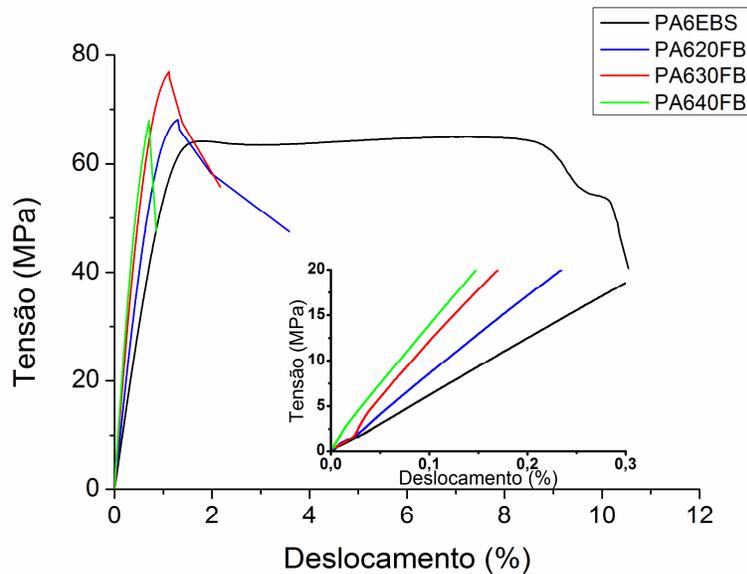


Figura 27: Curvas representativas de tensão em função do deslocamento para o ensaio de tração das formulações com diferentes teores de fibra de celulose branqueada. O inserto mostra ampliação do início das curvas.

As Figuras 28 A e B apresentam de forma gráfica os resultados dos ensaios mecânicos de tração e de flexão obtidos para os compósitos com diferentes teores de fibra branqueada, comparados com a formulação base de PA6EBS que não leva fibra como reforço. A Tabela 12 apresenta os valores de módulo elástico, tensão na força máxima e os erros associados à cada grandeza para os ensaios de flexão e de tração.

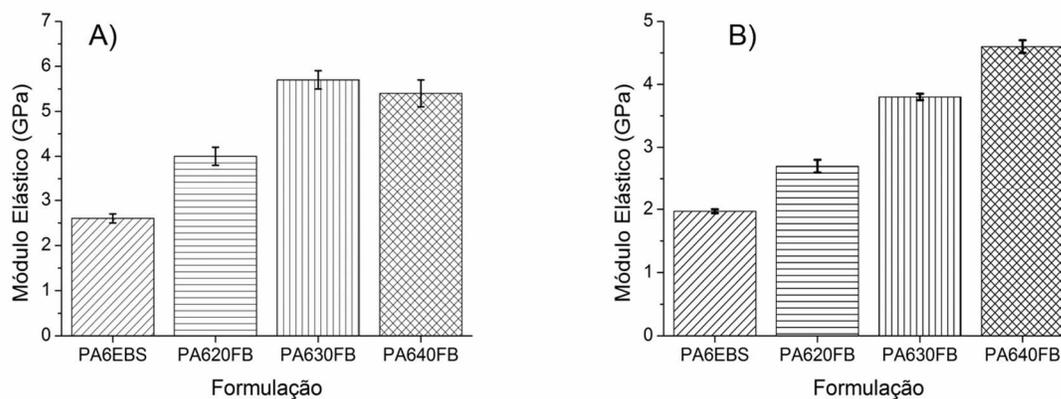


Figura 28: Módulo de elasticidade para as formulações com fibra branqueada para os ensaios: A) tração e B) flexão.

Tabela 12: Resultados dos ensaios mecânicos de tração e flexão dos compósitos com diferentes teores de fibra de celulose branqueada.

Formulação	Tração		Flexão	
	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)
<b>PA6EBS</b>	64 ( $\pm 1$ )	2,6 ( $\pm 0,1$ )	76 ( $\pm 1$ )	1,97( $\pm 0,03$ )
<b>PA620FB</b>	72 ( $\pm 2$ )	4,0 ( $\pm 0,2$ )	100( $\pm 1$ )	2,7 ( $\pm 0,1$ )
<b>PA630FB</b>	74,8 ( $\pm 0,8$ )	5,7 ( $\pm 0,2$ )	119 ( $\pm 2$ )	3,80 ( $\pm 0,05$ )
<b>PA640FB</b>	70 ( $\pm 1$ )	5,4 ( $\pm 0,3$ )	135 ( $\pm 2$ )	4,6 ( $\pm 0,1$ )

A grandeza módulo de elasticidade surge do modelo viscoelástico que descreve o comportamento mecânico dos polímeros. Esse modelo, que reflete as características da estrutura molecular dos polímeros, considera que esses materiais apresentam características tanto de fluídos viscosos como de sólidos Hookeanos. Assim, o modelo viscoelástico, de maneira simplificada, trata o comportamento mecânico de materiais poliméricos como o de um sistema composto por pistões associados à molas ideais. De acordo com a lei de Hook, E surge como a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada e a deformação do material.<sup>75</sup> Portanto, quanto mais rígida for a componente mecânica do material descrita pelo modelo de mola, maior será o valor de E. Em um ensaio mecânico, esses valores são calculados a partir da inclinação da curva de tensão em função da deformação à baixos deslocamentos ( $< 0,2\%$ ).<sup>75</sup> De fato, os valores de E dos compósitos cresceram com o aumento do teor mássico de reforço até 30 wt %, aspecto que é consequência da mudança de comportamento observada graficamente no inserto da Figura 27. A partir dessa análise, ficam claros os altos graus de reforço alcançados pela utilização de fibra de celulose branqueada, apresentando até 119 % de aumento no módulo de tração (PA630FB) e 133 % no módulo de flexão (PA640FB). O ganho mais notável de propriedades, em ambos os casos, se deu do compósito com 20 wt % para 30 wt %. Tanto pela Figura 28 A quanto pela Figura 29, é possível observar uma queda no módulo de elasticidade de tração quando os compósitos foram reforçados com 40 wt % de fibra. Esse tipo de comportamento é característico de uma situação onde o conteúdo de reforço ultrapassa a quantidade “ótima”, e diversos autores atribuem essa diminuição de propriedades à uma queda na interação fibra matriz.<sup>14,77</sup>

#### 4. Resultados e Discussão

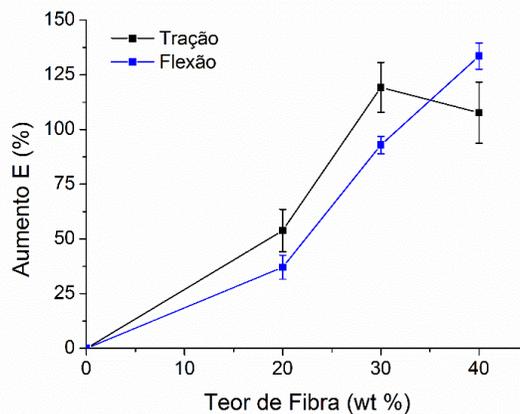


Figura 29: Aumento do módulo elástico em função do teor de fibra nos ensaios de tração e flexão.

As propriedades mecânicas podem ser melhor avaliadas e comparadas com a de outros materiais quando observamos suas propriedades específicas, ou seja, a grandeza por unidade de densidade, Tabela 13. O erro associado a cada valor foi calculado pela fórmula de propagação de erros.

Tabela 13: Valores de densidade dos compósitos e módulos específicos para as formulações e materiais de comparação.

Formulação	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Módulo específico de tração (GPa / g cm <sup>-3</sup> )
<b>PA6EBS</b>	1,099 (± 0,004)	2,37 (± 0,09)
<b>PA620FB</b>	1,139 (± 0,004)	3,5 (± 0,2)
<b>PA630FB</b>	1,182 (± 0,004)	4,8 (± 0,2)
<b>PA640FB</b>	1,207 (± 0,004)	4,5 (± 0,2)
<b>PA-6/20 wt % Fibra de Curauá*</b>	1,18 (± 0,01)	4,3 (± 0,3)
<b>PA-6/20 wt % Talco*</b>	1,27 (± 0,01)	5,3 (± 0,5)
<b>PA-6/20 wt % Fibra de Vidro*</b>	1,27 (± 0,01)	5,1 (± 0,4)

\* Ref. 36

Observa-se que o aumento do teor de fibra gera aumento da densidade do compósito. Mesmo assim, os valores de densidade dos compósitos com fibra de celulose foram menores do que os reportados para compósitos empregando 20 wt % de talco e 20 wt % de fibra de vidro. Quanto ao módulo específico, observa-se que a formulação que apresentou o maior valor foi a de 30 wt % de fibra de celulose, sendo capaz de

rivalizar com compósitos tradicionais com fibra de vidro e talco do ponto de vista de performance específica. Por esse motivo, essa formulação foi escolhida como alvo para a próxima etapa do trabalho. Comparando o módulo específico dos compósitos de fibra de celulose com outros previamente estudados no grupo, de PA-6 e fibra de Curauá observa-se que o de fibra de celulose apresenta maior propriedade específica, indicando superioridade do ponto de vista de performance. A diferença pode vir da composição naturalmente distinta de cada uma das fibras, que altera suas propriedades mecânicas.

#### **4.3.2 Resistência ao impacto dos compósitos com fibra branqueada.**

A propriedade de resistência ao impacto é extremamente importante para compósitos poliméricos, sendo decisiva para decidir sobre o sucesso ou fracasso de uma dada aplicação para esse tipo de material. O impacto, do ponto de vista de forças mecânicas, pode ser compreendido como uma sollicitação de alta intensidade em um tempo muito curto.<sup>78</sup> Os ensaios de impacto envolvem sollicitações de 100 à 1000 vezes mais rápidas que os ensaios convencionais de tração.<sup>73b</sup>

O ensaio utilizado nesse trabalho foi o teste de impacto Izod, que tem como base o princípio de absorção de energia pelo material a partir da energia potencial de um martelo preso à um pêndulo em movimento. A Figura 30 apresenta um esquema com os fundamentos do ensaio. Assim, a energia requerida para quebrar o corpo de prova nesse ensaio é a somatória das energias envolvidas na deformação do material, iniciação e propagação da fratura através da seção transversal do corpo de prova ensaiado.

O entalhe dos corpos de prova é feito de forma específica conforme descrito na norma (ASTM D256-02) e tem em como função orientar e concentrar a energia transferida do martelo, de modo a simular o fenômeno de ruptura do material devido à presença de um defeito estrutural inerente ou gerado devido à tensões locais.<sup>73b</sup> Com isso, o ensaio de resistência ao impacto de corpos de prova entalhados reproduz um cenário extremo de sollicitação mecânica onde a matriz já apresenta uma falha.<sup>5,73b</sup>

#### 4. Resultados e Discussão

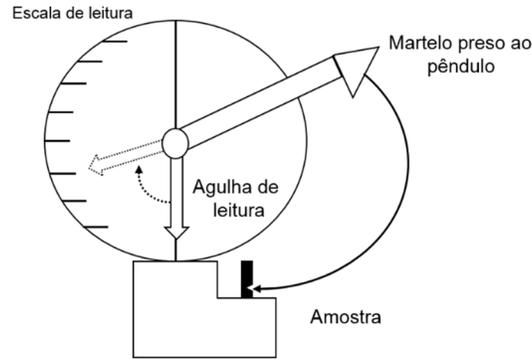


Figura 30: Representação da máquina de ensaio de resistência ao impacto Izod. Adaptado de 73b.

A Figura 31 apresenta a comparação gráfica dos valores de resistência ao impacto dos compósitos com diferentes teores de fibra branqueadas com o da formulação base PA6EBS. Para fins de comparação com estudos prévios, o ensaio também foi executado com corpos de prova sem entalhe, Tabela 14.

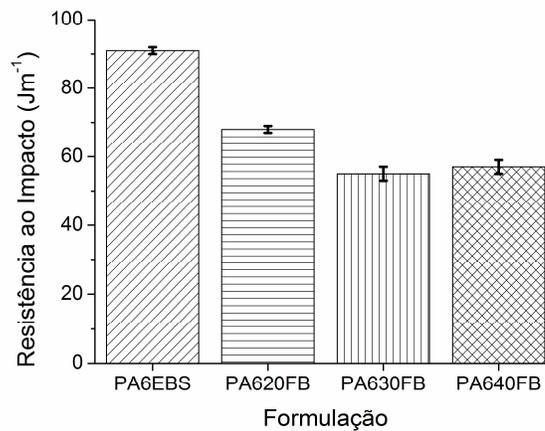


Figura 31: Resistência ao impacto Izod para as formulações com fibra branqueada.

Tabela 14: Resultados dos ensaios mecânicos de resistência ao impacto Izod dos compósitos com diferentes teores de fibra de celulose branqueada.

Formulação	<i>Impacto Izod</i>	
	c/ entalhe J m <sup>-1</sup>	s/ entalhe J m <sup>-1</sup>
<b>PA6EBS</b>	91 (± 1)	Não quebra
<b>PA620FB</b>	68 (± 1)	44,9(± 0,7)
<b>PA630FB</b>	55 (± 2)	-
<b>PA640FB</b>	57(± 2)	-

É possível observar que a resistência ao impacto dos compósitos diminui com o aumento do teor de reforço, caindo até 66 % na formulação PA630FB. Essa tendência, acompanhada com o aumento das propriedades de tração e flexão do material, indicam claramente o aumento do comportamento rígido do material.<sup>79</sup> Esse comportamento também se reflete na queda brusca do alongamento na ruptura, o que é comumente observado para o reforço de termoplásticos com fibras vegetais.<sup>80,81</sup>

#### **4.3.3 Quantificação do teor de fibra e densidade dos compósitos.**

Para realizar a quantificação do teor real de fibra presente nos compósitos foi estudado um método de separar a matriz polimérica das fibras de celulose. A primeira metodologia testada foi a extração da matriz de PA-6 com ácido fórmico. Colocou-se 1 g de *pellets* de PA-6 em um balão de fundo redondo e 1 g da fibra de celulose branqueada em outro para determinar o tempo necessário para solubilização da PA-6 e ao mesmo tempo verificar como a fibra de celulose é afetada quando exposta a essas condições. Os dois balões foram colocados em banho à 60 °C com agitação, sendo necessárias 2 horas para que a PA-6 se dissolvesse. Após a filtração, o papel de filtro foi seco em estufa e posteriormente pesado, calculando-se o teor recuperado. Nesse teste, 1,0660 g de fibra foi colocada no balão e 1,0499 g foram recuperados, assim, com perda de apenas 1,2 % de material, essa metodologia mostrou-se efetiva para a realização da quantificação do teor de fibra. Uma metodologia utilizando extrator Soxhlet foi testada, entretanto o ácido fórmico usado a quente degradava o cartucho de extração, impossibilitando a separação das fibras do cartucho. As extrações foram realizadas em triplicata segundo o primeiro método descrito, Tabela 15.

Durante o processo de separação, a celulose pode ser atacada pelo ácido fórmico formando formiato de celulose, solúvel em ácido fórmico, sendo uma possível fonte de erros para a quantificação. Entretanto, a literatura reporta que essa reação leva até 14 dias para se completar, podendo ser desprezada no intervalo de tempo desse experimento.<sup>82</sup> A solução foi sempre filtrada em funil de Buchner e lavada com água quente de modo a tirar qualquer resquício de formiato formado.<sup>82</sup>

#### 4. Resultados e Discussão

Tabela 15: Teor de fibra de celulose nos compósitos calculado por extração.

<b>Formulação</b>	<b>Teor de Fibra (wt %)</b>
<b>PA620FB</b>	16,4 (± 1,3)
<b>PA630FB</b>	24,9 (± 0,3)
<b>PA640FB</b>	32,3 (± 0,5)

Os teores apresentaram-se sempre abaixo dos valores programados no dosador da extrusora. Para investigar possíveis causas, testou-se a quantidade de fibra branqueada que sai do dosador durante um período de tempo e comparou-se ao valor programado, o que não se mostrou uma fonte de erro. Outro fato investigado foi o efeito do processo de secagem durante o procedimento de extração e quantificação das fibras pois elas são pesadas secas mas dosadas úmidas, sendo assim uma fonte de variação de massa. Para avaliar o teor de umidade na fibra de uma maneira simples, 3,1977 g de fibra branqueada foram colocadas em uma estufa à vácuo à 50 °C por 6 horas, pesadas 2,9765 g, correspondendo a 6,9 % de umidade na fibra. É importante ressaltar que os valores de umidade podem variar de acordo com o ambiente em que a fibra é condicionada e esse teste mostra-se apenas como um indicativo. Portanto, como a dosagem é feita a partir de fibra úmida e a quantificação é feita em relação a fibra seca temos essa diferença de massa que explica os valores observados.

#### **4.3.4 Cálculo da densidade da fibra de celulose branqueada.**

Para o cálculo da densidade da fibra branqueada, primeiramente foi testada a técnica de picnometria. Entretanto, os valores encontrados por esse método foram discrepantes, oscilando desde 0,5 até 2,5 g cm<sup>-1</sup>. Frente a dificuldade em se obter um valor reprodutível, foi proposta a obtenção da densidade da fibra por extrapolação a partir da densidade dos compósitos. Uma vez que a densidade é uma propriedade aditiva, é possível encontrar matematicamente a densidade da fibra de celulose a partir da Equação 4. (Seção 3.5.7)

Tendo os valores do teor de fibra em mãos e aplicando a Equação 4, é possível encontrar o valor de  $\rho_{FB}$  para cada um dos teores de fibra encontrado nas diferentes formulações, Tabela 16. O valor médio calculado para a densidade da fibra de celulose branqueada empregada no estudo (1,40 g cm<sup>-3</sup>) é muito menor que os valores de

densidade de materiais de reforço tradicionais, como fibras de vidro ( $2,58 \text{ g cm}^{-3}$ ) e de carbono ( $1,9 \text{ g cm}^{-3}$ ).<sup>15b,20</sup> Desse modo, é possível destacar claramente a vantagem da utilização desse tipo de fibra para aplicações de engenharia que visam a diminuição da densidade de peças. Como a densidade da fibra ainda é maior que a densidade da matriz ( $1,099 \text{ g cm}^{-3}$ ), observa-se o aumento da densidade dos compósitos com o aumento do teor de fibras, Tabela 16.

Tabela 16: Valores da densidade da fibra branqueada, seus teores em massa e volumétrico nos compósitos.

<i>Formulação</i>	<i>Densidade do Compósito (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</i>	<i>Densidade fibra branqueada (<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</i>	<i>Teor de fibra (wt %)</i>	<i>Teor volumétrico de fibra (vol %)</i>
<b>PA620FB</b>	1,139 ( $\pm 0,004$ )	1,34	16 ( $\pm 1$ )	13,0 ( $\pm 0,9$ )
<b>PA630FB</b>	1,182 ( $\pm 0,004$ )	1,432	24,9 ( $\pm 0,3$ )	21,0 ( $\pm 0,8$ )
<b>PA640FB</b>	1,207 ( $\pm 0,004$ )	1,433	32,3 ( $\pm 0,5$ )	28 ( $\pm 1$ )
<b>Média</b>		1,40 ( $\pm 0,05$ )		

Uma vez calculada a densidade da fibra branqueada, foi possível calcular o teor volumétrico de fibra nos compósitos. Esse valor é facilmente encontrado a partir da relação entre o teor mássico de fibra e a densidade do compósito, que fornece o volume de fibra em 1 g de compósito. Assim, a partir da razão entre o volume de fibra e o volume desse 1 g de compósito, obtemos o teor volumétrico de fibra para as diferentes formulações, Tabela 16. Como apresentado, foi possível alcançar a substituição de até 28 vol % de PA-6 por fibra vegetal, o que faz com que os compósitos desse trabalho apresentem uma notável redução de material petroquímico em sua composição.

#### **4.3.5 Envelhecimento higrotérmico.**

As fibras vegetais possuem natureza hidrofílica e, com isso, o reforço com essas fibras faz com que esses materiais absorvam maiores quantidades de água quando comparados ao polímero puro. Esse fenômeno causa o inchamento do material, o que acarreta no aumento das dimensões espaciais de peças elaboradas com compósitos reforçados com fibras vegetais.

#### *4. Resultados e Discussão*

O resultado do teste de envelhecimento higrotérmico, Figura 32 A, inicialmente mostra que as formulações com fibra de celulose absorvem mais água que a formulação controle sem fibra. Outro ponto a se destacar é que quanto maior o teor de fibra na composição maior é quantidade de água absorvida e maior é a taxa de absorção de umidade em função do tempo. Isso é evidenciado pelo inserto da Figura 32 A, que mostra em detalhe o ganho de massa em função do tempo nos dias iniciais de ensaio. A comparação do comportamento inicial fica ainda mais clara quando analisamos a primeira derivada do ganho de massa em função do tempo de ensaio para essas curvas do inserto, Figura 32 B. Observa-se maiores valores para a derivada para compósitos com maior teor de fibra, sugerindo que a absorção de água diretamente pela fibra é o principal responsável pelo ganho de massa no início do processo, uma vez que após certo tempo de envelhecimento, as derivadas tornam-se muito próximas.

Também é evidenciado que compósitos com fibra entram em equilíbrio após 35 dias de ensaio, enquanto os corpos de prova da formulação sem fibra demoram mais tempo para atingir esse equilíbrio, 45 dias. O tempo de saturação foi definido como aquele em que a amostra não apresentou variação de massa por 3 dias seguidos. Todas as observações são consequências da maior hidrofiliabilidade da fibra em relação a matriz de PA-6.

As dimensões dos corpos de prova são diretamente afetadas pela absorção de água e, para compreender o quão drástica foi essa mudança, o volume dos corpos de prova foram medidas antes e após o ensaio de envelhecimento higrotérmico, Tabela 17. Como esperado, a formulação com maior teor de fibra foi a que aumentou mais em volume em decorrência da maior absorção de água por parte da fibra vegetal.

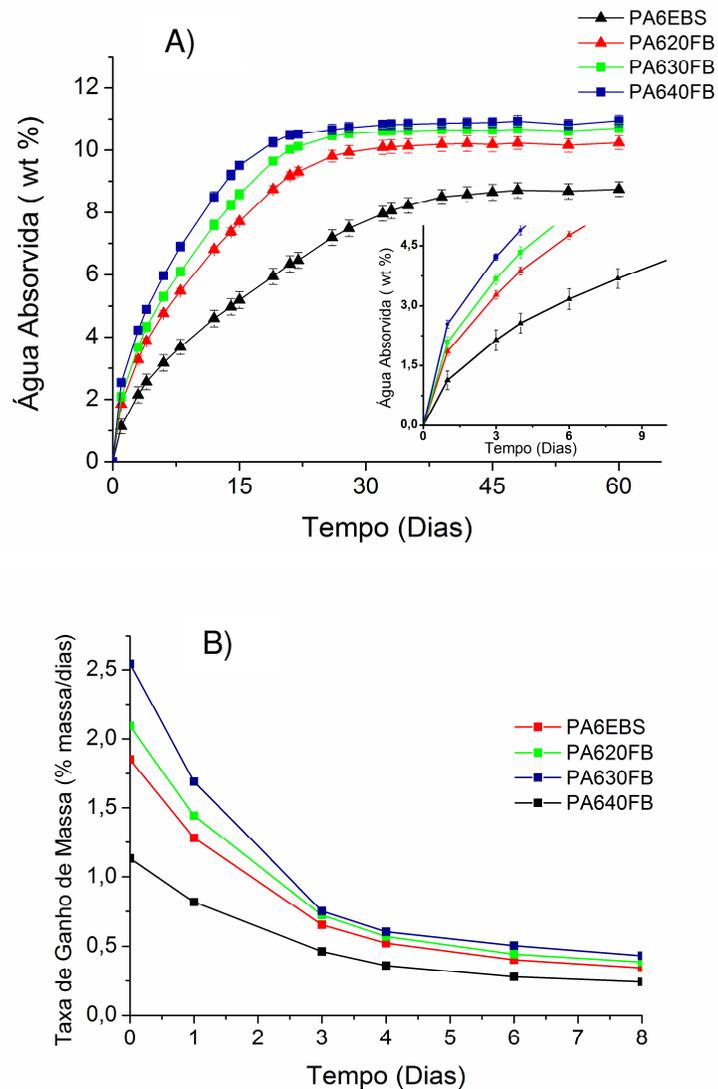


Figura 32: A) Curva de absorção de água em função do tempo de envelhecimento higrotérmico. O inserto apresenta detalhe do comportamento dos primeiros dias de ensaio. B) Taxa de ganho de massa em função do tempo nos dias iniciais de ensaio.

Tabela 17: Comparação dos volumes dos corpos de prova antes e após ensaio higrotérmico.

<b>Compósito</b>	<b>Volume médio seco (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume médio molhado (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Diferença (%)</b>
<b>PA6EBS</b>	5,21 (± 0,07)	5,502 (± 0,006)	5,7
<b>PA620FB</b>	5,27 (± 0,04)	5,63 (± 0,08)	6,7
<b>PA630FB</b>	5,21 (± 0,04)	5,61 (± 0,04)	7,8
<b>PA640FB</b>	5,20 (± 0,01)	5,61 (± 0,04)	8,0

#### 4. Resultados e Discussão

A literatura discute que a sorção de água pelo compósito pode ocorrer por três mecanismos: a) difusão das moléculas de água por entre as cadeias do polímero; b) transporte por capilaridade em falhas e lacunas na interface fibra/matriz devido à falha na adesão; c) transporte por microfissuras resultantes do processamento do material.<sup>61,83</sup> Além disso, mesmo que não discutido por esses trabalhos, o mecanismo de absorção de água por capilaridade pela própria fibra desempenha um papel importante durante a absorção de água. A fibra vegetal age como um “canudo”, criando um caminho preferencial para a absorção de água para o interior do compósito. Esse comportamento é evidenciado na análise do ganho de massa nos dias iniciais, onde a quantidade de água absorvida é diretamente proporcional ao teor de fibra no compósito.

Embora a literatura destaque esses diferentes mecanismos, todos eles agem de maneira conjunta e o processo global pode ser modelado como um mecanismo de difusão único através do modelo de Fick.<sup>61</sup> O modelo de difusão Fickiana é dado pela Equação 6, onde  $M_t/M_{t_0}$  é a razão de massa ganha ao longo do tempo,  $k$  é uma constante,  $t$  é tempo de imersão e  $n$  é um parâmetro relacionado ao tipo de difusão.

$$\frac{M_t}{M_{t_0}} = kt^n \quad \text{Equação 6}$$

O processo de difusão é classificado de acordo com a mobilidade relativa do penetrante em relação aos segmentos poliméricos, podendo ser divididos em três casos:<sup>83,84</sup>

- Caso I: Também conhecido como caso de difusão Fickiana – a taxa de difusão do penetrante é muito menor do que a mobilidade das cadeias poliméricas. O equilíbrio é atingido muito rapidamente. Matematicamente identificado por constante  $n = 0,5$ .
- Caso II: No outro extremo de comportamento, a mobilidade do penetrante é muito mais rápida do que o processo de relaxação das cadeias poliméricas. Nesse caso, o processo de sorção é condicionado à dinâmica de intumescimento. Caracterizado por constante  $n = 1$
- Caso III: Também conhecido como caso de difusão não-Fickiana ou anômala – a taxa de difusão do penetrante e de relaxação das cadeias poliméricas é comparável. Matematicamente identificado por  $0,5 < n < 1$ .

A avaliação do modelo de Fick a partir de um ensaio de envelhecimento higrotérmico pode ser realizado a partir da linearizando a Equação 6, sendo possível o cálculo do parâmetro  $n$  através do coeficiente angular da reta (Equação 7). Ao aplicar essa estratégia para as quatro curvas de ganho de massa em função do tempo de imersão temos os parâmetros  $n$  para cada uma das formulações, Figura 33.

$$\ln \frac{M_t}{M_0} = \ln k + n \ln t$$

Equação 7

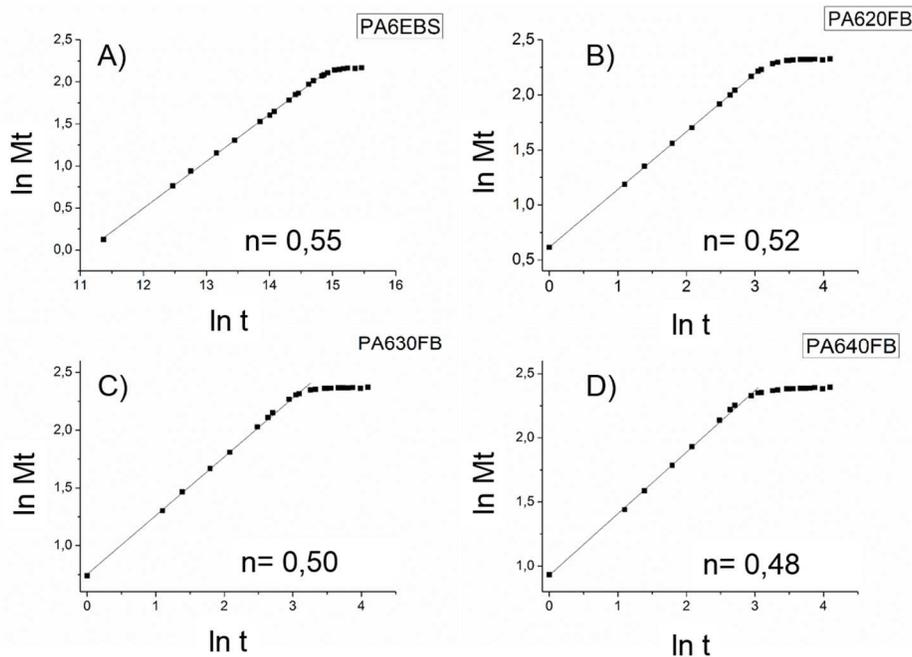


Figura 33: Linearização do modelo Fickiano de ganho de massa em função do tempo de imersão para: (A) PA6EBS, (B) PA620FB, (C) PA30FB e (D) PA640FB.

Todas as curvas apresentam coeficientes angulares muito próximos a 0,5, Tabela 18, confirmando que o fenômeno de difusão da água no compósito ocorre de maneira Fickiana tanto na PA-6 pura quanto nos compósitos. Isso mostra que tanto a fibra de celulose como a matriz agem de modo com que a difusão ocorra com a mesma dinâmica. Como o mecanismo nos compósitos é o mesmo da matriz, podemos supor que a difusão ocorre predominantemente na matriz, e que o ganho de massa ocorre por absorção de água preferencialmente nas fibras.

#### 4. Resultados e Discussão

Tabela 18: Parâmetros n do modelo de Fick para os compósitos com fibra de celulose branqueada

<b>Formulação</b>	<b>Parâmetro n</b>
<b>PA6EBS</b>	0,56
<b>PA620FB</b>	0,53
<b>PA630FB</b>	0,51
<b>PA640FB</b>	0,48

A partir do mesmo conjunto de dados, é possível fazer o cálculo do coeficiente de difusão da água no material pela relação descrita na Equação 8, com a aproximação de que todas as constantes n são iguais a 0,5.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{b} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{0,5} t^{0,5} \quad \text{Equação 8}$$

Onde b é a espessura do corpo de prova e D é o coeficiente de difusão. A estratégia de linearização da Equação 8 permite novamente o cálculo da constante de interesse, nesse caso o coeficiente de difusão D. O cálculo desse parâmetro permite a comparação matemática de como o comportamento de absorção de água muda nos compósitos com a adição de maiores teores de fibra, Tabela 19. Através desses dados, fica claro o efeito de aumento da capacidade de absorver água nos compósitos em maiores teores de fibra do ponto de vista matemático.

Tabela 19: Coeficiente de difusão dos compósitos com fibra de celulose branqueada.

<b>Formulação</b>	<b>D x 10<sup>3</sup> (cm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>)</b>
<b>PA6EBS</b>	5,9
<b>PA620FB</b>	8,1
<b>PA630FB</b>	8,5
<b>PA640FB</b>	9,0

#### 4.3.6 Cálculo das dimensões das fibras de celulose branqueadas.

A razão de aspecto das fibras é um parâmetro fundamental no efeito de reforço, pois está ligado à eficiência da interação entre a fibra e a matriz. Esse parâmetro foi calculado para as diferentes formulações após a extrusão dos compósitos a partir das fibras extraídas para o cálculo do teor de fibra. O cálculo foi possível através de tratamento estatístico do software *Image Pro Plus*, Tabela 20. Foram calculadas outras grandezas como o diâmetro e o comprimento médio das fibras em cada uma das

formulações estudadas. Na Tabela 20 também encontram-se apresentadas entre parênteses as polidispersidades das distribuições de populações, calculadas a partir das Equações 9, 10 A e 10 B.

$$P = \frac{\bar{P}_W}{\bar{P}_n} \quad \text{Equação 9}$$

$$\bar{P}_n = \frac{\sum_{i=0}^n NiPi}{\sum_{i=0}^n Ni} \quad \text{Equação 10 A}$$

$$\bar{P}_W = \frac{\sum_{i=0}^n NiPi^2}{\sum_{i=0}^n NiPi} \quad \text{Equação 10 B}$$

Onde  $Ni$  é o número de fibras de tamanho de dimensão  $Pi$ ,  $\bar{P}_n$  a média numérica e  $\bar{P}_W$  a média ponderal das dimensões.

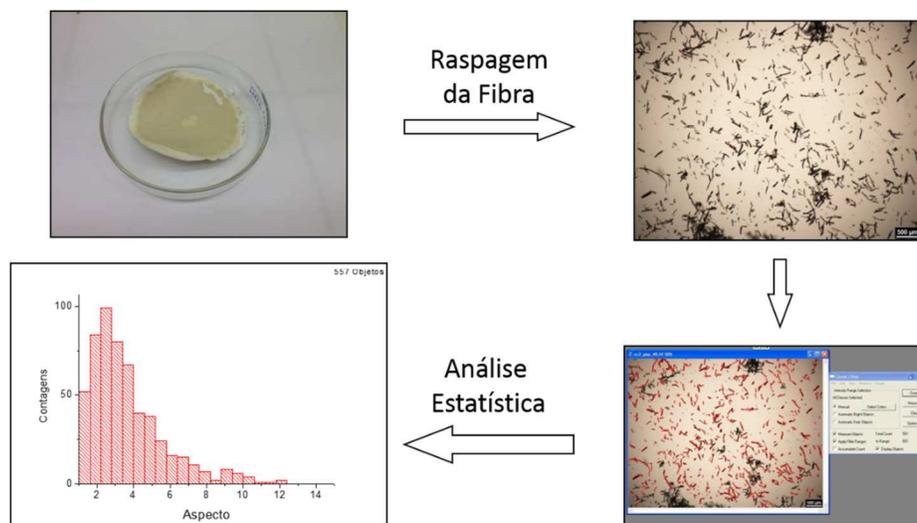


Figura 34: Método de cálculo da razão de aspecto, diâmetro e comprimento médio das fibras de celulose branqueadas após extrusão.

Tabela 20: Razão de aspecto, diâmetro médio, comprimento médio das fibras de celulose e temperatura da massa no cabeçote da extrusora. O número entre parênteses indica a polidispersidade da distribuição de dimensões.

<b>Formulação</b>	<b>Razão de Aspecto</b>	<b>Diâmetro (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Comprimento (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Temperatura da Massa (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>
<b>PA620FB</b>	6,3 (1,4)	53,4 (2,0)	381,3 (2,4)	236
<b>PA630FB</b>	4,0 (1,4)	44,7 (1,9)	238,2 (1,5)	239
<b>PA640FB</b>	3,1 (1,3)	30,9 (1,5)	100,4 (1,4)	242

#### 4. Resultados e Discussão

É possível observar que quanto maior é o teor de fibra, menor é a razão de aspecto da fibra de celulose. Isso pode ser atribuído ao maior cisalhamento durante a extrusão quando a formulação emprega mais fibra, de modo que seu comprimento e diâmetro são diminuídos.<sup>85</sup> Observações experimentais que suportam esse argumento são o aumento da temperatura da massa que sai da extrusora com o aumento do teor de fibra na formulação, Tabela 20, tal como o aumento no torque observado para maiores teores de fibra, Tabela 6.

##### 4.3.7 Propriedades térmicas.

A partir das curvas de TGA dos compósitos e suas derivadas, Figura 35, obteve-se os valores de temperatura de início de perda de massa ( $T_i$ ) e as temperaturas de velocidade máxima de perda de massa ( $T_{max}$ ), Tabela 21. O eventos de perda em três estágios é bem característico para compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas, sendo esse comportamento atribuído à degradação dos componentes da fibra de celulose branqueada (celulose e hemicelulose) e matriz polimérica.<sup>22,86</sup>

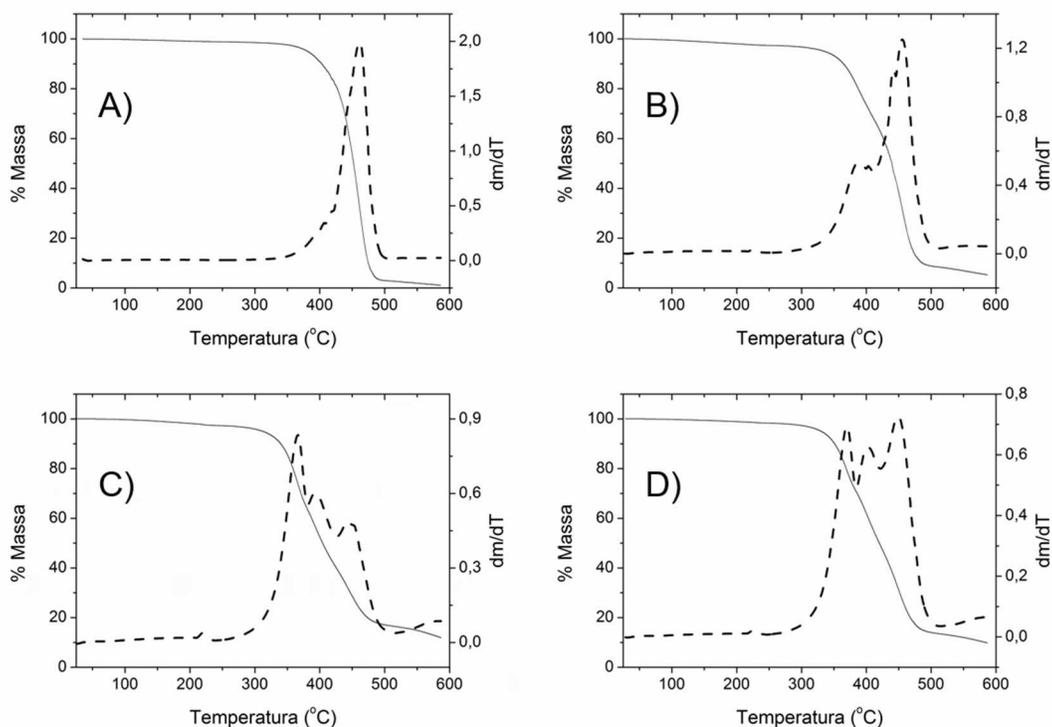


Figura 35: Curvas de TGA (linhas cheias) e primeiras derivadas (linhas tracejadas) de (A) PA6EBS, (B) PA620FB, (C) PA630FB e (D) PA640FB, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

Para tentar compreender melhor como ocorre a degradação térmica de cada uma das formulações, foi realizada a comparação entre a curva de perda de massa experimental e uma curva simulada. Essa curva foi construída a partir da média ponderada das curvas de TGA da PA-6 e da fibra de celulose branqueada de acordo com o teor de fibra no compósito. A curva simulada representaria o comportamento do compósito caso não houvessem interações entre a fibra de celulose e a matriz polimérica. Assim, as curvas experimentais que se apresentarem acima da curva real indicariam uma estabilidade adicional do compósito, enquanto o contrário indica interações antagônicas entre a fibra e a matriz, gerando materiais menos estáveis que o proposto. A Tabela 21 também apresenta os valores de  $T_i$  e  $T_{max}$  para as curvas simuladas.

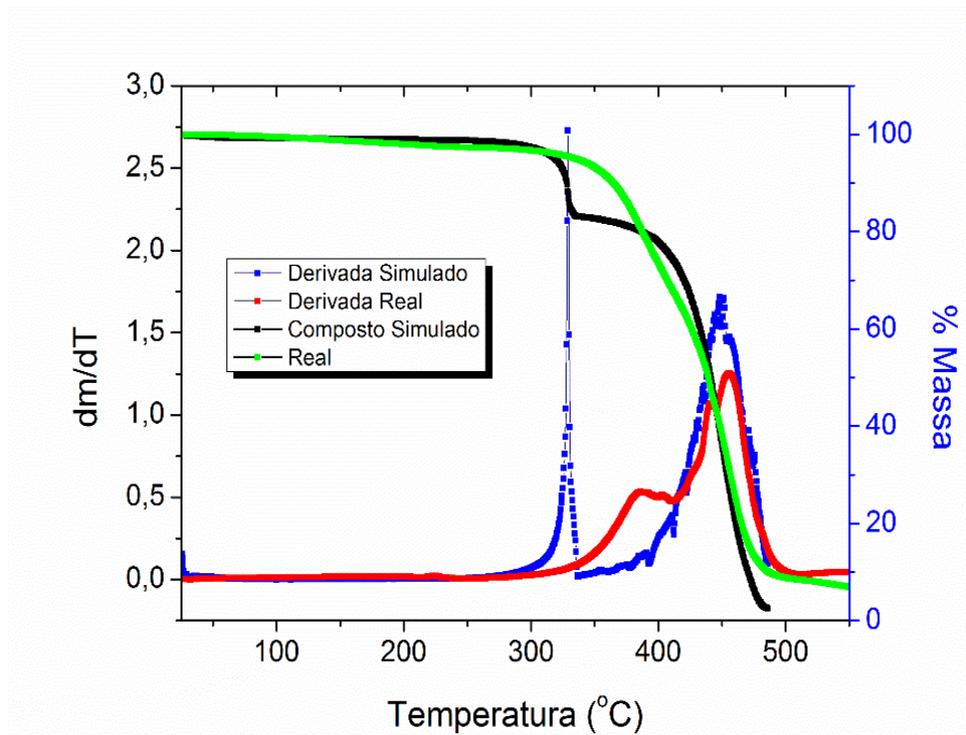


Figura 36: Curvas de TGA experimental e simuladas através da soma ponderada pelo teor de fibra e suas derivadas para PA620FB.

#### 4. Resultados e Discussão

Tabela 21: Parâmetros térmicos das formulações e suas simulações a partir das curvas de TGA e suas 1ª derivadas.

<b>Formulação</b>	<b><math>T_i</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max 1}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max 2}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{max 3}</math> (°C)</b>
<b>FB</b>	269	341	-	-
<b>PA6EBS</b>	355	460	-	-
<b>PA620FB</b>	320	390	440	455
<b>PA630FB</b>	296	366	394	450
<b>PA640FB</b>	296	366	394	450
<b>PA620FB Simulada</b>	292	329	448	-
<b>PA630FB – Simulada</b>	285	329	448	-
<b>PA640FB – Simulada</b>	279	329	448	-

A sobreposição das curvas de perda massa e de suas primeiras derivadas simuladas e experimentais permite identificar uma região onde o compósito é mais estável do que o previsto em todas as formulações. Essa região permanece mais estável até a região do primeiro máximo da taxa de perda de massa, onde o compósito passa a se degradar mais rapidamente do que o previsto. Uma das hipóteses levantadas é que a matriz protege a fibra da elevação de temperatura, uma vez que a PA-6 tem baixo valor de condutividade térmica ( $0,27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>87</sup>, retardando assim a sua degradação. Araújo *et al.* também destacam que esse tipo de comportamento pode ser evidência de uma interação sinérgica entre a fibra e a matriz polimérica, que concede uma estabilidade adicional ao compósito.<sup>80</sup> Além disso, existe um efeito difusional relacionado à produção de voláteis a partir da degradação das fibras. A difusão destes voláteis é dificultada pelo fato das fibras estarem dispersas no seio do compósito.

A partir das curvas de DSC, Figura 37, é possível verificar outras propriedades térmicas dos compósitos estudados, Tabela 22. A Equação 11 aplicada para o cálculo de  $X_c$  é semelhante a Equação 4, entretanto introduz o termo  $w$ , fração mássica da fibra no compósito, de modo a corrigir o parâmetro  $X_c$  para compósitos. O pequeno evento térmico a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  está relacionado à fusão do lubrificante EBS, sendo menos evidenciado nos compósitos. Isso é atribuído à menor proporção de EBS nessas formulações, já que fração mássica de PA-6 decresce com o aumento do teor de fibra.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(100\%)} \times \frac{100}{1-w}$$

Equação 11

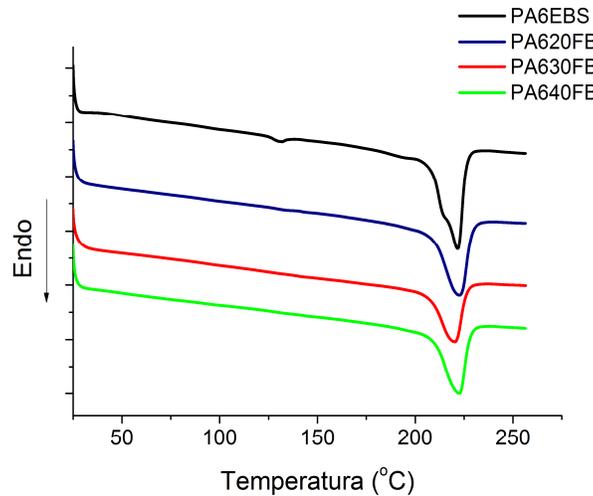


Figura 37: Curvas de DSC de segundo aquecimento para PA6EBS, PA620FB, PA630FB e PA640FB.

Tabela 22: Parâmetros térmicos da PA-6 nos compósitos calculados a partir da curva de DSC.

<b>Formulação</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>
<b>PA6EBS</b>	50	222	187	80	34,8
<b>PA620FB</b>	-	222	184	70	36,4
<b>PA630FB</b>	55	220	180	54	31,3
<b>PA640FB</b>	55	222	186	57	36,7

Os valores calculados revelam que não há nenhum efeito significativo nas propriedades térmicas da matriz de PA-6 em decorrência da adição de fibra de celulose. Há apenas um discreto aumento na temperatura de transição vítrea que pode ser reflexo da queda da mobilidade das cadeias com a adição das fibras.<sup>88</sup> Entretanto, existe dificuldade gráfica em se determinar a  $T_g$  desses materiais. Não existem grandes mudanças nos valores de grau de cristalinidade da PA-6, indicando que a fibra não age nem como agente nucleante, nem dificultando esse fenômeno. O ombro no pico de fusão da amostra PA6EBS pode indicar a presença de mais de uma forma cristalina da PA-6.

A HDT determina o limite superior de temperatura em que um material pode ser aplicado sob uma tensão específica sem que haja comprometimento das dimensões

#### 4. Resultados e Discussão

devido à deformação. Com isso, essa propriedade é essencial para o design de peças e definição de aplicações de um compósito. A Tabela 23 apresentada a HDT dos compósitos desse estudo e outros previamente estudados pelo grupo.

Tabela 23: Temperatura de deflexão térmica (HDT) sob tensão de 1,82 MPa para as diferentes formulações.

<b>Formulação</b>	<b>HDT (°C)</b>
<b>PA6EBS</b>	72,1 (±0,4)
<b>PA620FB</b>	73,4 (±0,5)
<b>PA630FB</b>	111 (±5)
<b>PA640FB</b>	131 (±5)
<b>PA-6/20 wt % talco*</b>	110 (±4)
<b>PA6/20 wt % Fibra de vidro*</b>	194 (±1)
<b>PA6/20 wt % Fibra de Curauá*</b>	183 (±9)

\* Ref. 36

O aumento da HDT nos compósitos acompanha o aumento do teor de fibra de celulose, refletindo a restrição de mobilidade das cadeias com a adição de fibras.<sup>15c</sup> É válido ressaltar que os compósitos com 30 e 40 wt % de fibra de celulose branqueada apresentaram HDT próximo à formulação comercial com PA-6 e 20 wt % de talco, podendo ter aplicação semelhante do ponto de vista da estabilidade dimensional em função da temperatura. Apesar do aumento do valor da HDT de ca. 82 % de PA6EBS para PA640FB, os compósitos elaborados ainda apresentaram valores de HDT inferiores aos do compósito de PA-6 com 20 wt % fibra de vidro.<sup>89</sup>

O OIT de um material é definido como o intervalo de tempo entre o início do fluxo do gás oxidante e o início da oxidação do mesmo à uma temperatura definida, sendo esse evento detectado pela liberação de calor causada pelas reações exotérmicas de degradação.<sup>44d,90</sup> Espera-se que a presença de fibra vegetal diminua o valor de OIT dos compósitos em relação à formulação sem reforço, pois a fibra promove maior difusão de oxigênio ao longo do material, portanto acelerando a sua degradação.<sup>48</sup> Entretanto, Araújo *et al.*<sup>91</sup> relatam que os compósitos de PEAD reforçados com Curauá não apresentam variações nos valores de OIT devido à presença de fibra. A Figura 38 apresenta a curva de OIT para as amostras de compósitos com fibra de celulose branqueada. Os valores de OIT em relação ao teor de fibra de celulose no compósito,

Tabela 24, mostram que não é possível estabelecer correlação entre a maior quantidade de fibra e o menor valor de OIT.

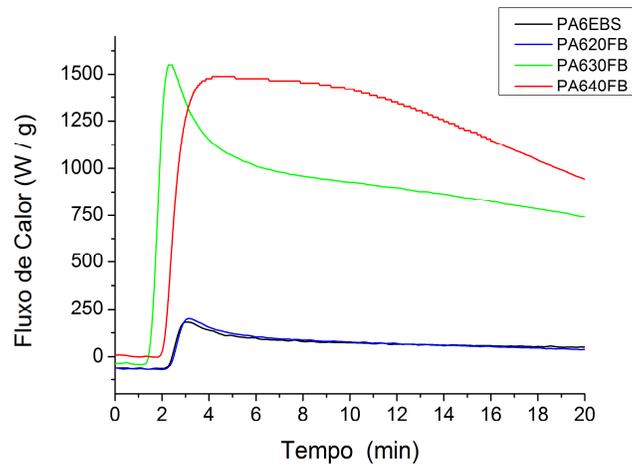


Figura 38: Curvas de OIT obtidas à 250 °C para PA6EBS, PA620FB, PA630FB e PA640FB.

Tabela 24: Tempo de indução de oxidação para os compósitos de fibra-branqueada.

<b>Formulação</b>	<b>OIT (min)</b>
<b>PA6EBS</b>	2,27
<b>PA620FB</b>	2,35
<b>PA630FB</b>	1,59
<b>PA640FB</b>	2,11

Mesmo que não exista correlação entre os valores de OIT e o teor de fibra nos compósitos, é possível observar que as curvas de fluxo de calor em função do tempo da PA6EBS e PA20FB são bem distintas das curvas para PA30FB e PA640FB.<sup>92</sup>

#### **4.3.8 Difratomia de Raios-X.**

A partir dos valores de  $X_c$  dos compósitos com diferentes teores de fibra FB calculados a partir do DSC, Tabela 22, é possível observar que os valores não se alteram de maneira significativa. Entretanto, esse experimento não fornece nenhuma informação sobre a forma cristalina dos materiais. Durante o processamento do compósito por extrusão, os materiais são expostos à altas temperaturas e cisalhamento, o que pode acarretar na mudança da forma cristalina dos mesmos. A difratometria de Raios-X é uma

#### 4. Resultados e Discussão

técnica útil para fazer a análise das espécies cristalinas presentes no compósito, de modo a comparar o difratograma dos compósitos com os dos materiais de origem, Figura 39.

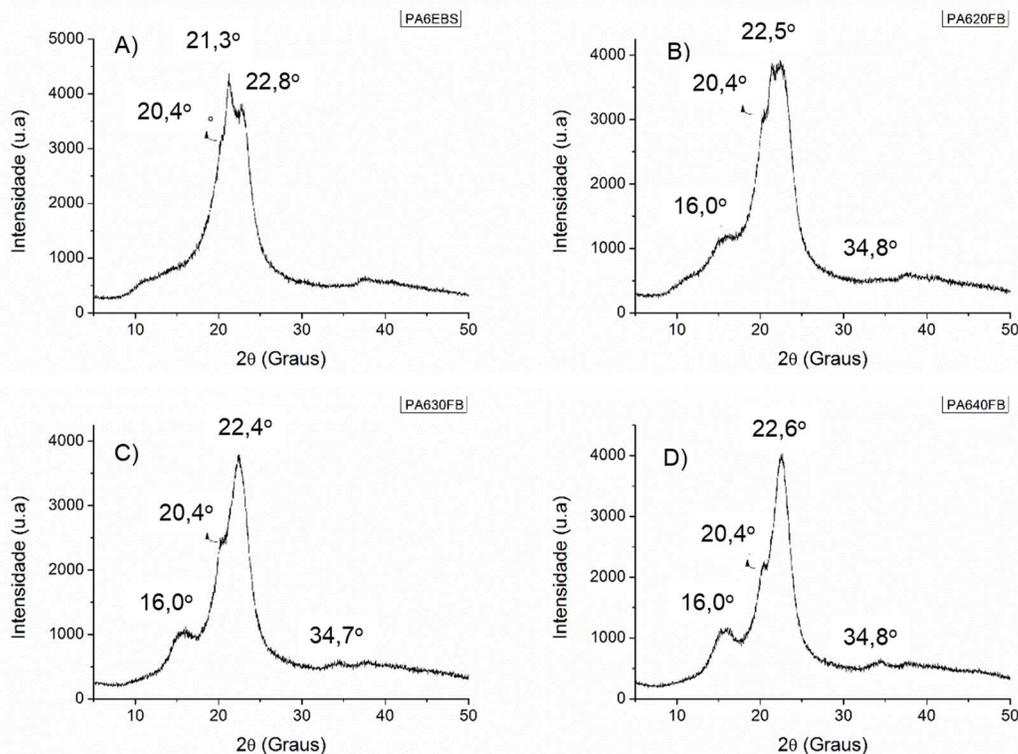


Figura 39: Difratogramas de Raios-X das formulações A) PA6EBS, B) PA620FB, C)PA630FB e D)PA640FB.

Comparando os difratogramas dos compósitos com os dos materiais de partida (Figuras 19 e 21), observa-se claramente nos compósitos os picos relativos à forma cristalina da celulose ( $2\theta = 16^\circ$ ,  $22,6^\circ$  e  $34,8^\circ$ ) e o relativo à forma  $\alpha$  da PA-6 em  $20,4^\circ$ . Os sinais referentes à PA-6 na sua forma cristalina  $\gamma$  ( $21,9^\circ$ ) e outro pico em  $24,0^\circ$  não são identificados no difratograma, indicando que a forma cristalina preferencial da PA-6 após o processamento por extrusão e injeção é diferente daquela encontrada na PA-6 virgem.

##### 4.3.9 Espectroscopia na região do infravermelho.

Os espectros na região do infravermelho dos compósitos com diferentes teores de fibra branqueada obtidos por ATR-FTIR mostram que a PA-6 é a grande responsável pelas bandas observadas em  $3296\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (N-H),  $3086\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C-H),  $2931$  e  $2858\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  ( $\text{CH}_2$ ) simétrico e assimétrico,  $1633\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (C=O) e  $1536$ ,  $\nu$  (C-N) +  $\delta$

(C(O)-N-H). Esse efeito é facilmente observado quando sobrepomos os espectros dos compósitos com o da PA6 pura, Figura 40. As bandas características da fibra de celulose foram encobertas pelas da PA-6, sendo possível identificar claramente apenas bandas na região de 1000 à 1110  $\text{cm}^{-1}$  provenientes do  $\nu$  (C-O-C) da estrutura da celulose presente na fibra. A Figura 41, que apresenta o detalhe da sobreposição do espectro da PA-6 pura, da fibra de celulose e do compósito PA640FB deixa claro a atribuição dessa banda à fibra.<sup>93</sup>

É possível concluir que o espectro dos compósitos é a sobreposição do espectro dos seus componentes isolados, mostrando que não houve a formação de nenhuma espécie diferente, detectável dentro do limite da técnica de ATR-FTIR, durante o tempo de residência na extrusora.

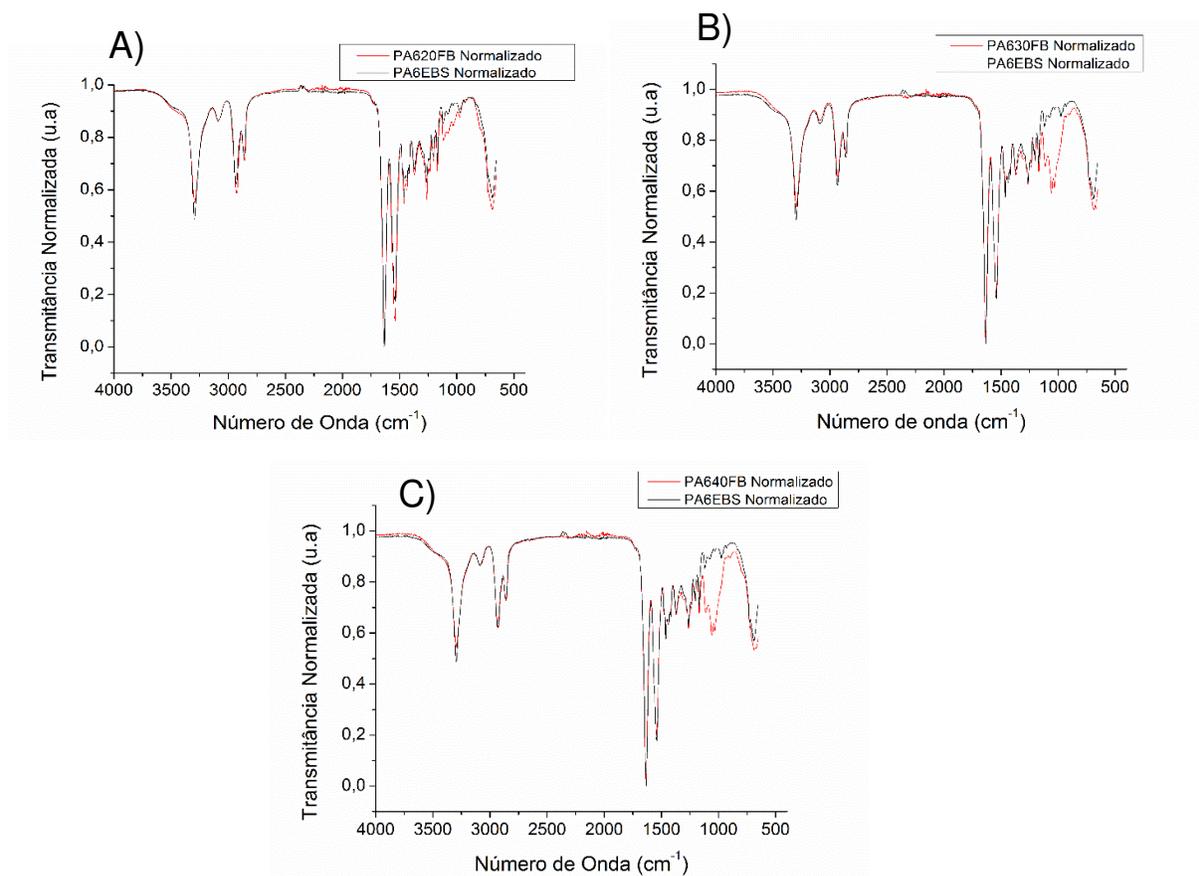


Figura 40: Sobreposição dos espectros ATR-FTIR normalizados para A) PA620FB, B) PA630FB e C) PA640FB.

#### 4. Resultados e Discussão

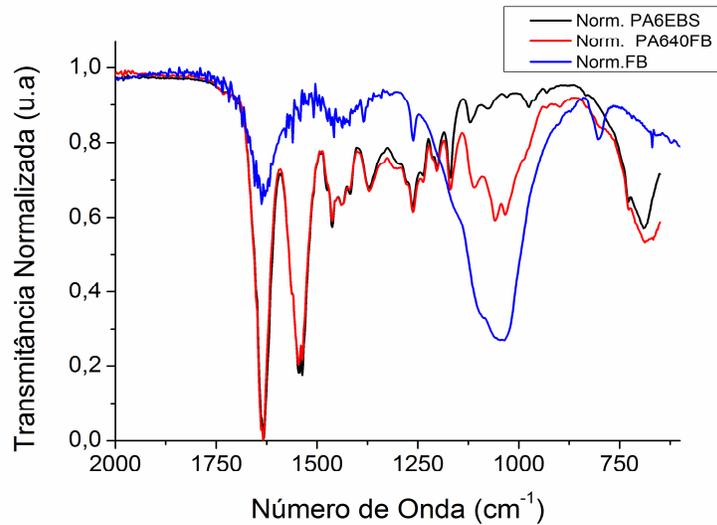


Figura 41: Detalhe da sobreposição dos espectros normalizados de ATR-FTIR.

##### **4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura.**

A análise das micrografias dos corpos de provas crio-fraturados, Figura 42, mostra que não há o aparecimento de aglomerados de fibras em nenhuma formulação, indicando que houve boa dispersão das fibras de celulose na matriz polimérica. A boa homogeneidade de distribuição de fibras tende a produzir compósitos com melhores propriedades mecânicas, uma vez que a tensão será melhor distribuída da matriz para o reforço. As imagens em maior ampliação revelam uma boa interação fibra/matriz, mesmo sem a utilização de agentes de acoplamento. É possível observar que a fibra se encontra bem “molhada” pela matriz, tal como houve pouco arrancamento de fibra durante a fratura criogênica, o que seria um indicativo visual de problemas na interação interfacial. Esse mesmo comportamento foi constatado em estudos anteriores com PA-6 e fibra de Curauá,<sup>36</sup> o que confirma a eficiência do processamento da fibra de celulose sem secagem prévia e vai de encontro com as observações realizadas por XPS.

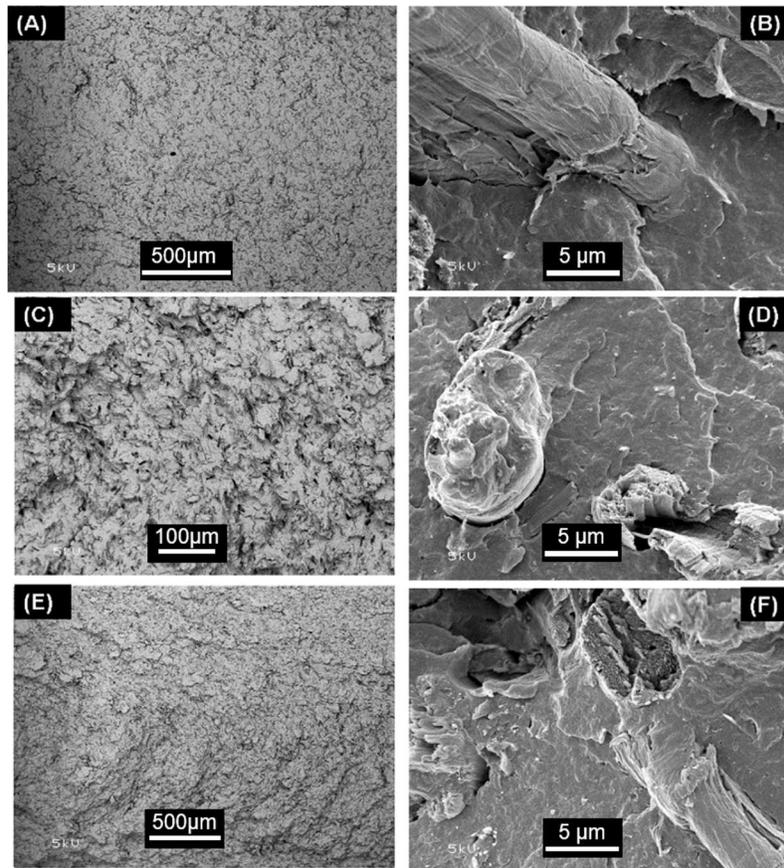


Figura 42: MEV em duas ampliações das amostras PA620FB (A) e (B), PA630FB (C) e (D), PA640FB (E) e (F).

#### **4.4 Compósitos com fibra de celulose semi-branqueada.**

A partir dos estudos anteriores que definiram o teor de fibra ótimo como 30 wt %, foram elaborados compósitos com a mesma proporção de fibras empregando as fibras SB1 e SB2, formulações PA630SB1 e PA630SB2 respectivamente. A Figura 43 A ilustra a diferença visual de coloração das fibras FB e SB2 devido à presença de lignina enquanto a Figura 43 B apresenta os corpos de prova injetados a partir dessas fibras. As condições de processamento e de moldagem por injeção dos materiais foram as mesmas da primeira etapa, de modo a minimizar o número de variáveis do sistema, tal como respeitando as mesmas normas.

#### 4. Resultados e Discussão



Figura 43: A) Comparação visual entre FB (esquerda) e SB2, B) corpos de prova das formulações (da esquerda para a direita) PA6EBS, PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2.

##### 4.4.1 Propriedades mecânicas de tração e flexão dos compósitos com fibra semi-branqueadas.

A Tabela 25 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos de tração e flexão para esses materiais e a Figura 44 apresenta a comparação na forma gráfica. Novamente, os ensaios mecânicos empregados para avaliar as propriedades desses compósitos foram os mesmos empregados para os compósitos com a fibra FB.

Tabela 25: Propriedades mecânicas dos compósitos com fibra branqueada (FB) e fibras semi-branqueadas (SB1 e SB2).

Formulação	Tração		Flexão	
	$\sigma_{\text{força máx.}}$ MPa	E GPa	$\sigma_{\text{força máx.}}$ MPa	E GPa
PA6EBS	49 ( $\pm 2$ )	2,2 ( $\pm 0,4$ )	76 ( $\pm 1$ )	1,71 ( $\pm 0,09$ )
PA630FB	67 ( $\pm 3$ )	4 ( $\pm 1$ )	90 ( $\pm 6$ )	3,3 ( $\pm 0,2$ )
PA630SB1	60 ( $\pm 7$ )	5 ( $\pm 1$ )	103 ( $\pm 1$ )	3,65 ( $\pm 0,05$ )
PA630SB2	67 ( $\pm 3$ )	3,6 ( $\pm 0,4$ )	110 ( $\pm 4$ )	3,6 ( $\pm 0,1$ )

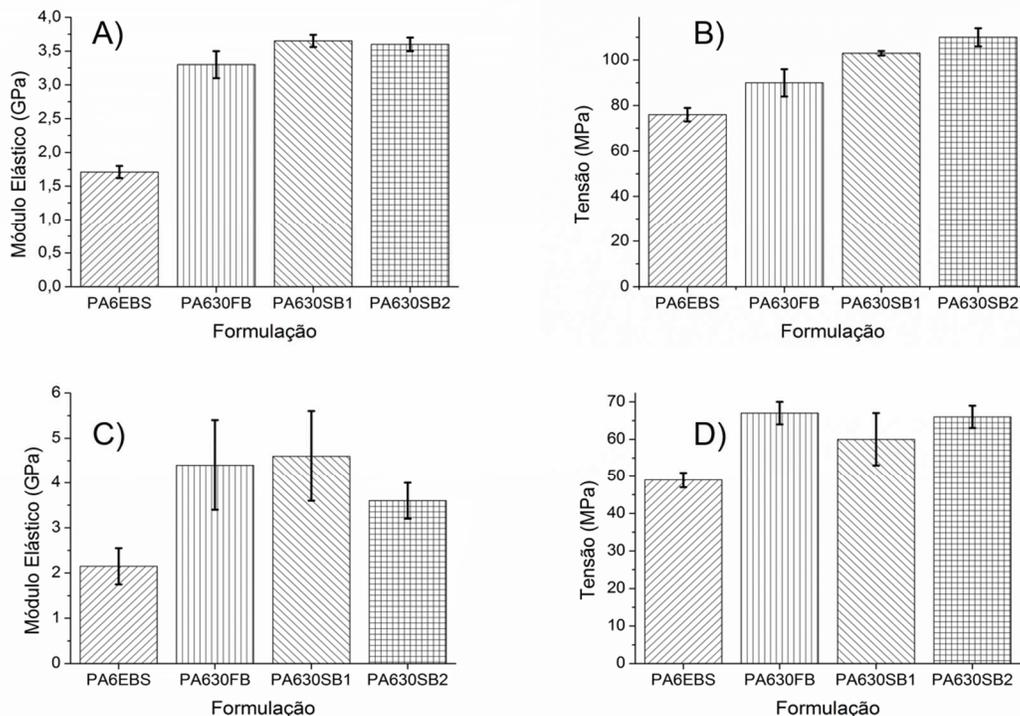


Figura 44: Propriedades mecânicas (A) módulo e (B) tensão na força máxima de flexão e (C) módulo e (D) tensão na força máxima de tração.

É possível observar que a formulação com fibra SB1 apresenta discreta melhora das propriedades de flexão, Figura 44 A e B, o que pode ser explicado pela maior rigidez da fibra empregada em relação à branqueada. A lignina é responsável por conceder rigidez às fibras de celulose e o reflexo dessa propriedade é a maior transferência de *stress* mecânico sem que haja rompimento. Portanto, os compósitos de fibra semi-branqueada são reforçados com fibras mais rígidas, o que se reflete diretamente na propriedade do compósito.<sup>21</sup> O compósito de fibra SB2 apresenta o melhor ganho nas propriedades de flexão (9% no módulo e 22% na tensão), entretanto quando as propriedades de tração são analisadas, essa formulação apresenta queda principalmente no módulo de tração. Isso pode ser um indício de que a fibra com teor de lignina de 2,4 wt % apresente pior interação com a matriz de PA-6, indo em sentido contrário ao observado por Gadioli *et al.*<sup>48</sup> com matrizes de PP reforçadas com essa mesma fibra, que relatam ganho de propriedades mecânicas em ambos os ensaios com a utilização de fibras semi-branqueadas.

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4.4.2 Propriedades térmicas dos compósitos com fibra semi-branqueada.

Com respeito às propriedades térmicas, a curva de TGA dos compósitos com fibras semi-branqueadas, Figura 45, mostra que a presença de diferentes teores de lignina nas fibras não altera o comportamento de maneira significativa. Os eventos térmicos observados durante o processo podem ser novamente atribuídos primeiramente à perda de umidade da amostra em cerca de 75 °C e em seguida à degradação dos constituintes da fibra e da matriz polimérica, tal como acontece para os compósitos com fibra branqueada. Como as curvas apresentam comportamento muito semelhante, os valores de temperatura de início de perda de massa e as temperaturas de taxa máxima de perda não apresentam grandes alterações, Tabela 26. Comparando os compósitos de fibra semi-branqueada com o de fibra branqueada, verifica-se que a presença de lignina não altera as propriedades térmicas observáveis pelo TGA.

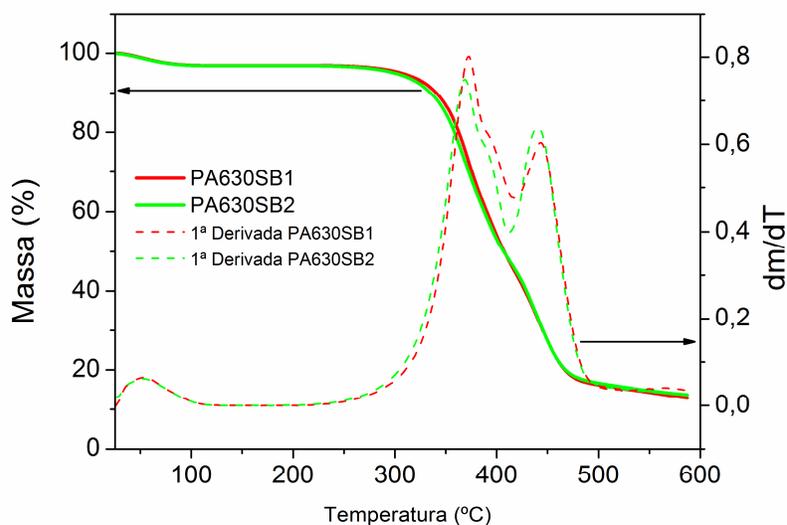


Figura 45: Curvas de TGA (linhas cheias) e primeiras derivadas (linhas tracejadas) de PA630SB1 e PA630SB2, em atmosfera inerte de Ar, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 26: Parâmetros do TGA dos compósitos de fibra branqueada e semi-branqueadas.

Formulação	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>máx 1</sub> (°C)	T <sub>máx 2</sub> (°C)
PA630FB	291	370	443
PA630SB1	295	372	443
PA630SB2	290	368	440

A partir das curvas de DSC dos compósitos, foram calculados os parâmetros térmicos  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $\Delta H_m$  e  $X_c$  empregando a mesma metodologia descrita para os compósitos com fibra branqueada, Tabela 27. É possível observar que os parâmetros  $T_m$  e  $T_c$  não sofreram mudanças significativas com a aplicação das fibras SB1 e SB2 em comparação à fibra FB. Entretanto, é observado um pequeno aumento na cristalinidade de ambas as formulações contendo lignina, indicando que, de algum modo, a lignina faz com que as fibras atuem como nucleante. Não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que reportasse esse comportamento.

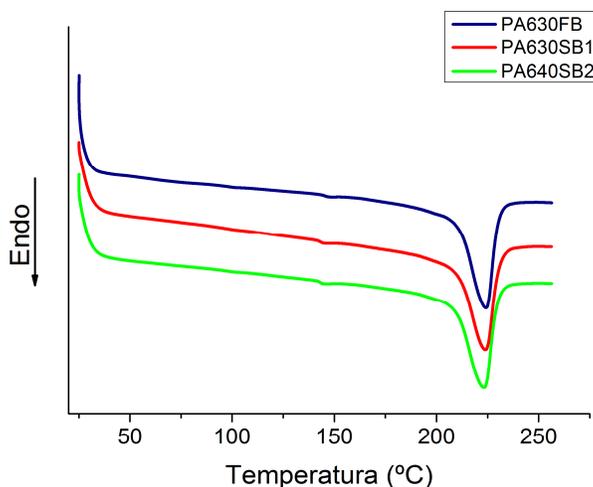


Figura 46: Curvas de DSC de segundo aquecimento para PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2.

Tabela 27: Parâmetros térmicos da PA-6 nos compósitos contendo lignina calculados a partir do DSC e OIT.

<b>Formulação</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>X_c</math> (%)</b>	<b>OIT (min)</b>
<b>PA630FB</b>	220	192	54	31,3	6,76
<b>PA630SB1</b>	224	185	64	41,3	7,08
<b>PA630SB2</b>	224	184	61	39,9	7,01

Outro parâmetro importante, a  $T_g$ , não pode ser calculado uma vez que não foi possível distinguir esse evento da curva de DSC. É possível observar novamente um

#### 4. Resultados e Discussão

discreto fenômeno em torno de 140 °C que, assim como para os compósitos de fibra branqueada, pode ser atribuído à fusão do EBS.

A Figura 47 apresenta a curva de OIT comparando os compósitos de fibra branqueada e semi-branqueada. No detalhe é possível ver que os compósitos com fibras semi-branqueadas apresentam pequeno aumento no OIT, 6,76 min para o PA630FB, 7,08 e 7,01 min para PA630SB1 e PA630SB2 respectivamente. Esse aumento é um indicativo do efeito estabilizante da lignina frente à oxidação causada pela atmosfera de ar sintético.<sup>21</sup>

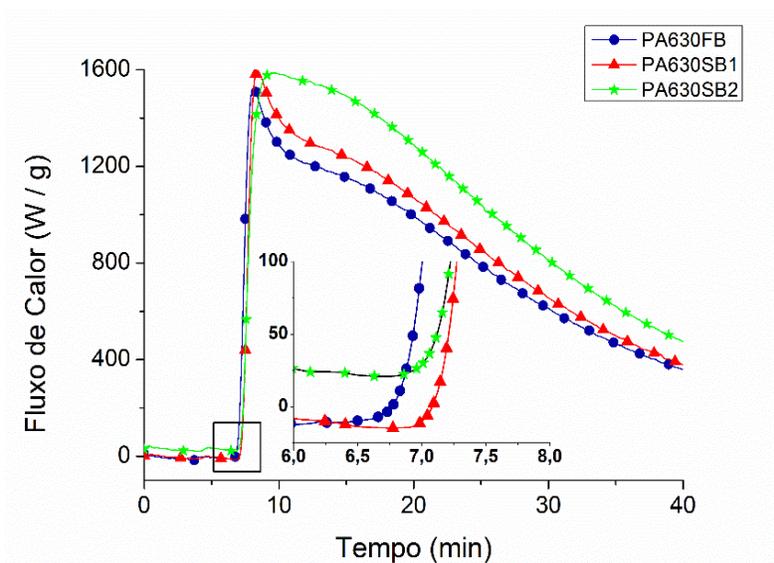


Figura 47: Curva de OIT para compósitos PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2. O inserto mostra detalhe da curva onde o OIT foi calculado.

#### 4.4.3 Cálculo do teor de fibra nos compósitos com fibras semi-branqueadas.

O teor de fibra nos compósitos de fibra semi-branqueada foi calculado pelo mesmo método discutido anteriormente para as fibras branqueadas e os valores estão apresentados na Tabela 28. Os teores, embora programados para serem iguais aos da formulação PA630FB, apresentaram-se maiores. Apesar da alimentação ter se demonstrado adequada em testes anteriores, essa flutuação pode ser decorrente da calibração da extrusora que se alterou com a utilização de fibras diferentes da branqueada que apresentam pequenas diferenças na sua morfologia. A densidade do compósito e a densidade das fibras semi-branqueadas foram calculadas da mesma forma que para a fibra branqueada. A análise dos dados revela que as densidades das fibras semi-branqueadas são muito próximas entre si, tal como se assemelham à densidade da fibra

branqueada. Assim, não existem diferenças entre as fibras desse estudo quanto ao acréscimo de peso.

Tabela 28: Densidade, teor real de fibra nos compósitos com fibras semi-branqueadas e densidade das fibras.

<i>Formulação</i>	<i>Densidade do Compósito (g cm<sup>-3</sup>)</i>	<i>Teor de fibra (%)</i>	<i>Densidade fibra semi-branqueada (g cm<sup>-3</sup>)</i>
<b>PA630SB1</b>	1,206 (± 0,005)	33 (± 1)	1,426
<b>PA630SB2</b>	1,207 (± 0,008)	32,3 (± 0,9)	1,402

#### **4.4.4 Espectros na região do infravermelho dos compósitos com fibra semi-branqueada.**

Os espectros na região do infravermelho dos compósitos com fibra semi-branqueada, obtidos por ATR-FTIR, mostram novamente o comportamento onde a PA-6 é responsável pelas bandas observáveis, encobrindo em quase sua totalidade os sinais referentes às fibras SB1 e SB2. São observados os mesmos sinais referentes à estrutura da PA-6, apresentados dentro das Figuras 48 A e B e atribuídos conforme já apresentado para os compósitos com fibra branqueada e PA-6 isolada. Novamente, a presença da fibra foi detectada pela banda na região de 1000 à 1100 cm<sup>-1</sup> referente às ligações C-O-C presentes ao longo da estrutura da celulose.<sup>67</sup> Ao contrário do espectro das fibras isoladas, não é possível observar sinais referentes à presença de lignina, provavelmente devido à supressão causada pelos sinais da PA-6 que dominam as bandas observáveis.

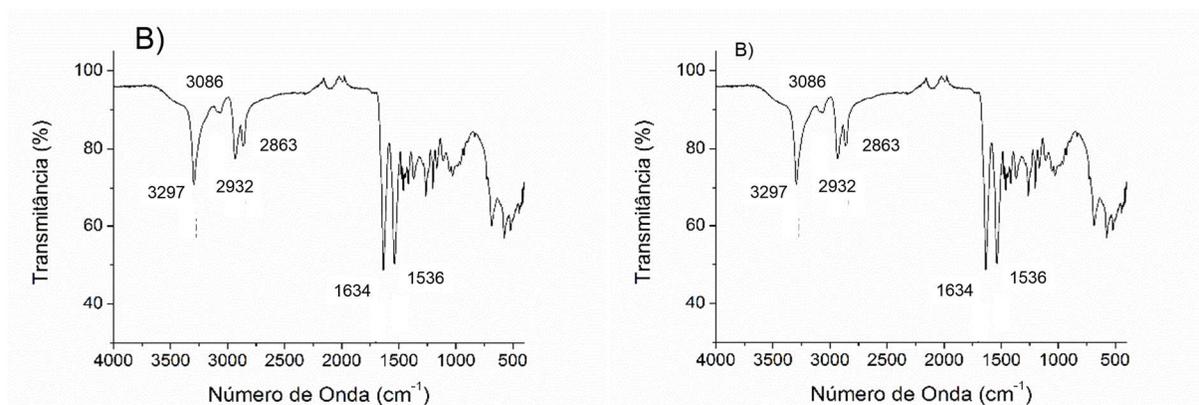


Figura 48: Espectro de ATR-FTIR de: A) PA630SB1 e B) PA630SB2.

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4.5 Envelhecimento acelerado.

##### 4.5.1 Retenção de propriedades mecânicas.

Para compreender o comportamento das formulações ao longo do tempo, foi realizado o ensaio de envelhecimento acelerado com as amostras sendo monitoradas a cada 200 h, em um total de 1000 h. A Figura 49 mostra a comparação do aspecto dos corpos de prova controle com os corpos de prova após o envelhecimento. O envelhecimento acelerado provoca alterações visuais na superfície dos corpos de prova, como o branqueamento em todas as formulações e o amarelamento, principalmente perceptível na formulação PA6EBS. Esse tipo de fenômeno é comumente reportado para o envelhecimento de compósitos reforçados com fibra vegetal. O primeiro evento é consequência de fissuras que se formam na superfície exposta do corpo de prova devido à cisão de cadeias, que alteram o padrão de espalhamento da luz na superfície, dando o efeito de branqueamento. O amarelamento é atribuído à formação de cromóforos em reações consecutivas de azometinas formadas pela termo oxidação do material em mecanismo semelhante à da reação de Norrish, conforme proposto na literatura para a PA-6, Figura 50.<sup>57</sup> Além disso, existe o aparecimento de manchas na superfície decorrentes de produtos solúveis da degradação tanto da matriz polimérica como da celulose e da lignina presente na fibra.<sup>22</sup>



Figura 49: Comparação entre os corpos de prova antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado.

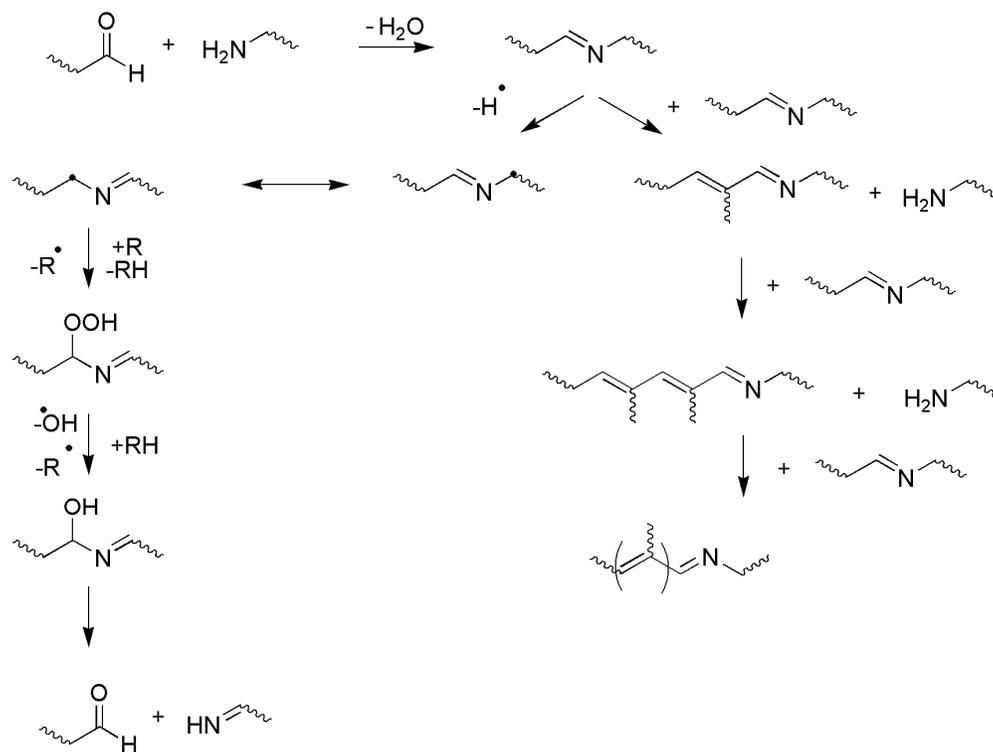


Figura 50: Mecanismos proposto para a degradação que causa o amarelamento da PA-6. Adaptado de 57.

É esperado que todas as propriedades mecânicas se alterem durante o ensaio de envelhecimento, uma vez que a fotodegradação do compósito afeta a matriz polimérica em várias escalas: reações de da cadeia polimérica, mudança de cristalinidade e mudanças morfológicas da superfície.<sup>94</sup> A oxidação superficial gera um gradiente de densidade dentro do material exposto, o que induz à formação de *stress* na amostra, criando camadas mais frágeis que facilitam a propagação de rachaduras.<sup>94</sup> Além disso, o envelhecimento acelerado inclui ciclos de umidade, que geram o efeito de queda de propriedades mecânicas, discutido na seção 1.10, devido ao mecanismo de desprendimento da fibra vegetal da matriz polimérica em decorrência dos fenômenos de absorção de água. A literatura reporta que a presença de ciclos úmidos durante o envelhecimento acelerado causa mais degradação do material que o envelhecimento apenas com ciclos de iluminação.<sup>62,95</sup> Assim, a interação fibra matriz é afetada tanto pela presença de umidade quanto pela oxidação da matriz polimérica.

#### 4. Resultados e Discussão

O mecanismo geral proposto para a degradação termo-oxidativa da PA-6 está apresentado na Figura 51.<sup>57</sup> Grigg discute a que a degradação termo-oxidativa da PA-6 leva preferencialmente à formação de N-acrilamidas, N formamidas e dealquilação oxidativa. Conforme apresentado nos mecanismos propostos por Grigg, os eventos oxidativos geram grupos carbonílicos, hidroperóxidos e vinílicos que levam à cisão de cadeia e à reticulação, alterando as propriedades mecânicas da matriz polimérica. Além disso, esses grupos aumentam a instabilidade fotoquímica da PA-6 pois eles vão acentuar ainda mais absorção de luz na região do UV, causando o aparecimento de processos auto-catalíticos.<sup>44c,57</sup>

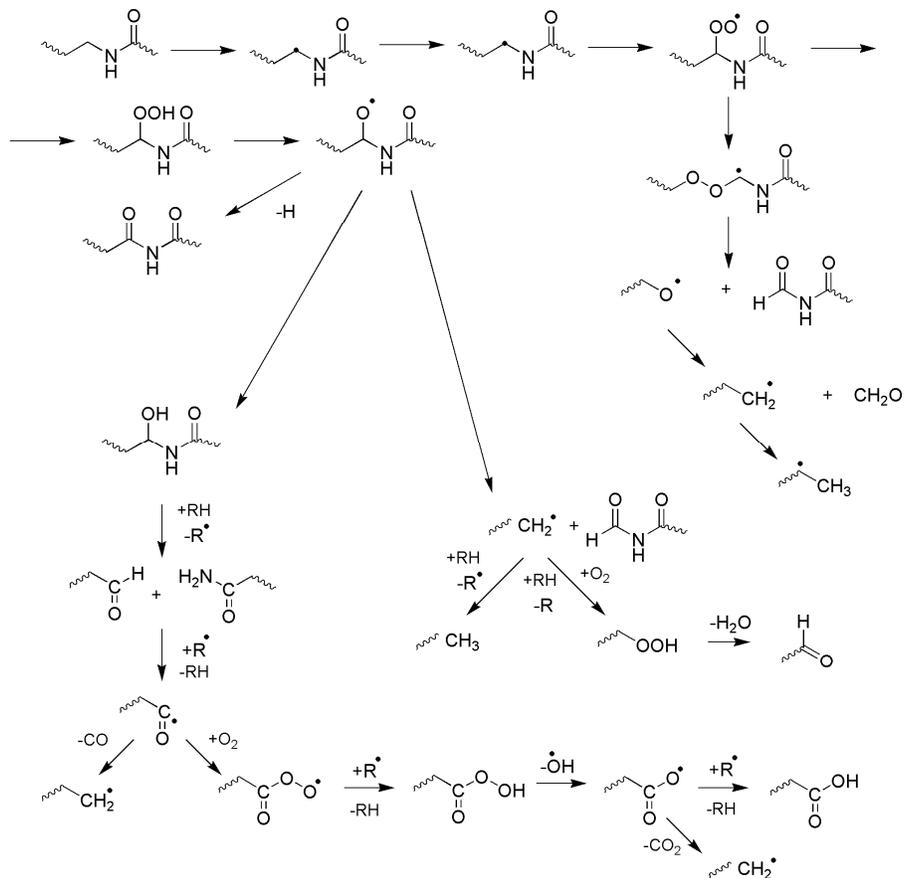


Figura 51 Mecanismo proposto para a termoxidação da PA-6. Adaptado de 57.

A variação das propriedades mecânicas dos compósitos foi avaliada a partir da retenção de propriedades, ou seja, o quanto a propriedade decaiu em relação à formulação controle, Figuras 52 e 53. A formulação controle tem o mesmo tempo de processamento das formulações envelhecidas, entretanto, não foi exposta aos ciclos de

iluminação e condensação de água, permanecendo em ambiente escuro com temperatura e umidade controlada. Dessa forma, é possível fazer uma análise mais clara dos efeitos exclusivos do envelhecimento no comportamento da amostra, distinguindo-os de mudanças de propriedades mecânicas inerentes do material devido ao tempo de processamento da amostra (ex. mudança de cristalinidade).<sup>48</sup>

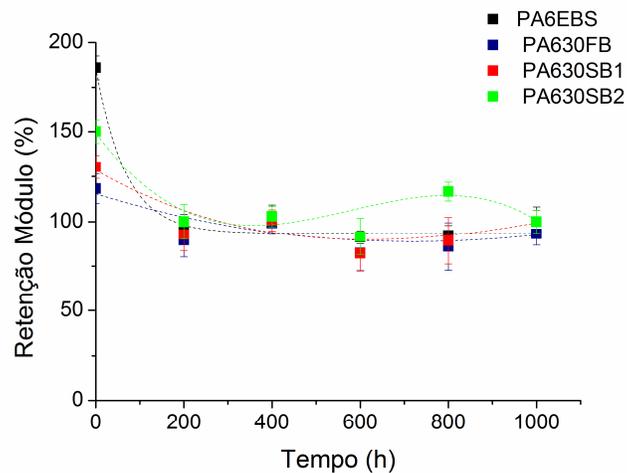


Figura 52: Retenção de propriedades mecânicas de flexão durante o ensaio de envelhecimento acelerado.

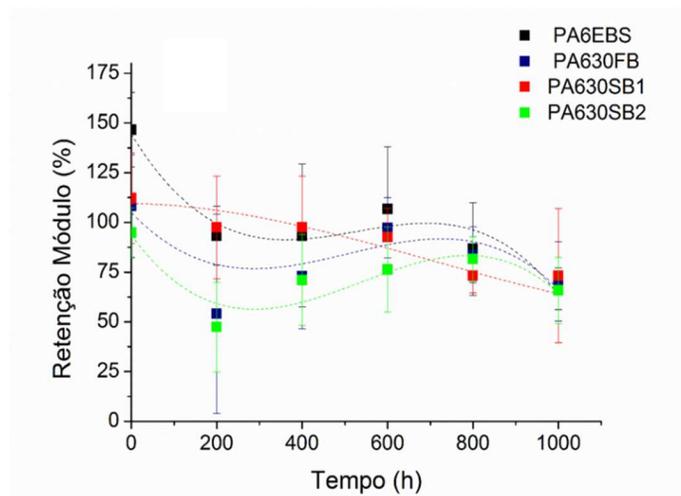


Figura 53: Retenção de propriedades mecânicas de tração durante o ensaio de envelhecimento acelerado.

É importante mencionar que os valores iniciais de propriedades são maiores que 100% pois as amostras controle apresentaram decaimento da propriedade devido ao tempo decorrido desde o processamento. A retenção do módulo de flexão apresenta comportamento semelhante para todas as formulações exceto para a PA630SB2 que,

#### 4. Resultados e Discussão

em torno de 800 h de envelhecimento, apresenta um aumento dessa propriedade em relação a amostra controle, indicando possível estabilidade adicional. Do mais, é possível observar que o ensaio de envelhecimento não foi suficientemente longo para que fosse possível observar mais efeitos devido à presença de fibra e de lignina uma vez que todas as formulações apresentaram retenção de propriedades muito semelhante à sua amostra controle respectiva. Assim, do ponto de vista do *bulk*, não houveram mudanças significativas que alterassem as propriedades de flexão devido ao envelhecimento.

As propriedades de tração após o envelhecimento acelerado indicam que todas as formulações apresentam perfil de mudança de propriedades semelhante, oscilando entre aumentos e perdas no módulo de tração. Devido aos erros associados às medidas, torna-se difícil distinguir os efeitos da presença de fibra e de lignina. Outros autores atribuem grandes erros nesse tipo de ensaio à heterogeneidade de formato da fibra e defeitos em sua estrutura.<sup>54</sup> A oscilação de propriedades acontece pois além da reação de cisão de cadeia, a reação de reticulação também altera as propriedades mecânicas durante o envelhecimento da amostra. Esse fenômeno pode ser identificado pelo aumento do módulo de tração nas amostras por volta de 400 h até 800 h de envelhecimento. A reticulação em decorrência da fotodegradação da PA-6 pode ocorrer através de diferentes mecanismos, como proposto por Grigg, Figura 54.<sup>57</sup>

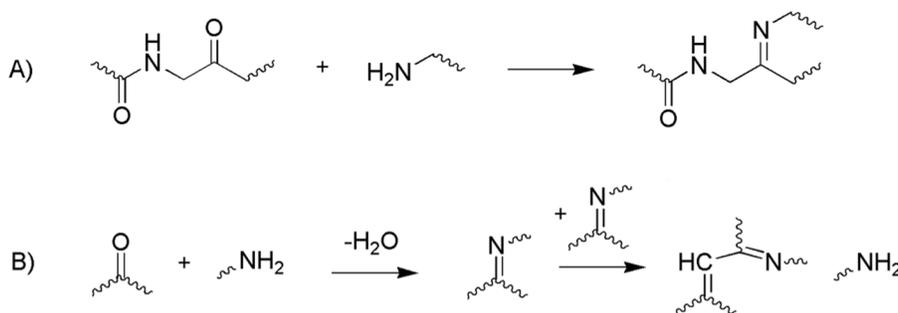


Figura 54: Mecanismos propostos para a reticulação das cadeias de PA-6. Adaptado de 57.

De fato, existe uma competição entre essas duas reações de degradação durante o envelhecimento da amostra. A cisão de cadeias ocorre preferencialmente nas porções amorfas do polímero devido à maior permeabilidade ao oxigênio, aumentando o grau de cristalinidade da matriz.<sup>22</sup> É reportado que a reação de cisão de cadeias domina os

estágios iniciais de degradação durante o envelhecimento acelerado para compósitos reforçados com fibras pois a fibra impede estéricamente que a reticulação ocorra em maior extensão, indo de acordo com o observado nas primeiras centenas de horas de ensaio.<sup>22</sup> A Figura 55 mostra o efeito do envelhecimento na propriedade de alongamento na ruptura, onde as formulações contendo fibra apresentam variação muito pequena se comparada com a queda observada para a formulação PA6EBS devido à degradação causada pelo envelhecimento, indicando que a PA6EBS é mais sensível às variações de propriedades que as formulações reforçadas com qualquer uma das fibras estudadas.

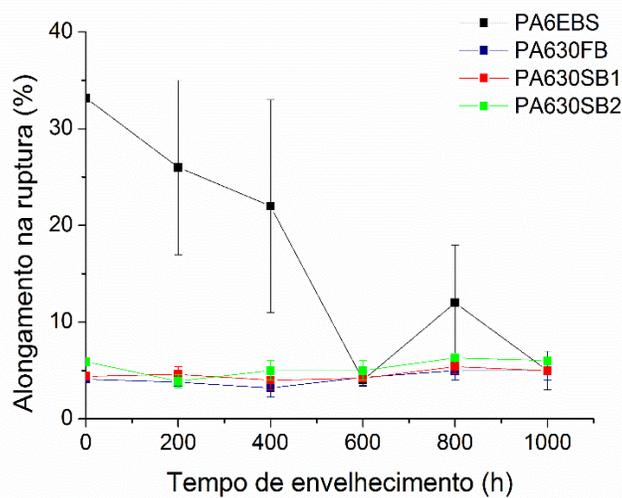


Figura 55: Mudança do alongamento na ruptura das amostras ao longo do envelhecimento acelerado.

Expandindo o envelhecimento acelerado para maiores tempos, seria esperado observar a atuação da fibra como um escudo barrando a radiação UV-Vis e portanto, retardando a degradação da matriz de PA-6. A consequência desse comportamento seria a maior retenção de propriedades mecânicas. Esse tipo de comportamento foi observado por outros autores para outros compósitos e é comumente reportado na literatura.<sup>59</sup>

#### 4.5.2 Acompanhamento espectroscópico

A Figura 56 apresenta os espectros de ATIR-FTIR da superfície exposta dos corpos de prova na faixa espectral de interesse, medidos em intervalos de 200 h de envelhecimento. Com o decorrer do tempo de ensaio, existe um aumento da intensidade das bandas na região de  $1750 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ , associadas à grupos carboxílicos, cetonas, aldeídos e éster, que são produzidos em consequência da termo- e foto-oxidação do

#### 4. Resultados e Discussão

compósito durante o envelhecimento.<sup>96</sup> A Figura 57 apresenta o detalhe de um dos espectros apresentados na Figura 56, onde é possível observar o efeito mencionado.

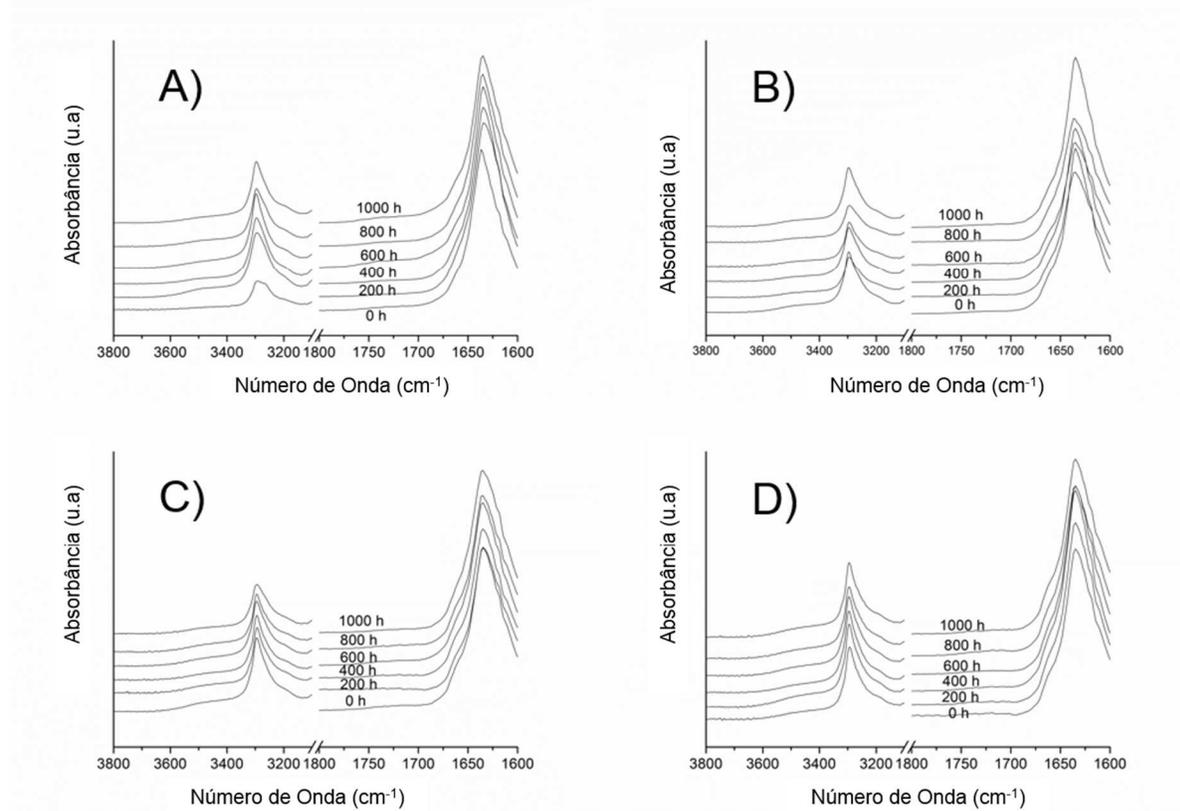


Figura 56: Espectros de ATR-FTIR das amostras durante o teste de envelhecimento acelerado no modo absorvância. Todos os espectros foram normalizados em relação à banda em  $1459\text{ cm}^{-1}$  e deslocados verticalmente para melhor comparação: A) PA6EBS, B) PA630FB, C) PA630SB1 e D) PA630SB2.

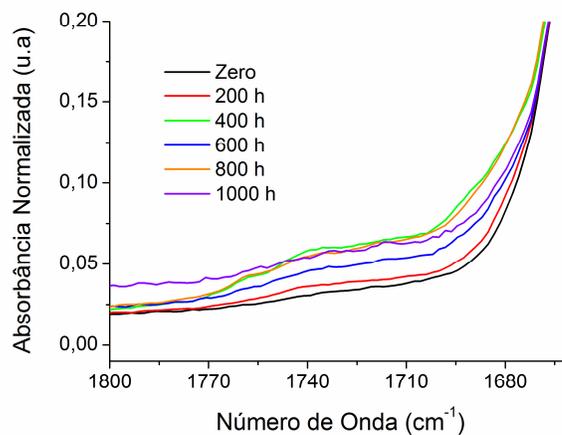


Figura 57: Detalhe da variação do espectro ATR-FTIR ao longo do envelhecimento acelerado para PA630SB2 na região de compostos carbonílicos.

O monitoramento da degradação dos compósitos por ATR-FTIR foi feito com o acompanhamento do índice de carbonila, grandeza relacionada à presença de grupos carbonílicos formados na superfície exclusivamente durante a degradação. Para o cálculo do índice, primeiramente o espectro no modo de absorbância foi normalizado pela intensidade em  $1459\text{ cm}^{-1}$ , referente ao máximo da banda entre  $1454 - 1471\text{ cm}^{-1}$  que representa o  $\delta$  (C-H).<sup>97</sup> Essa banda é ideal para ser tomada como referência pois não é sensível à degradação por oxidação térmica do material, permanecendo inalterada ao longo do ensaio de envelhecimento. A região entre  $1710 - 1760\text{ cm}^{-1}$  foi escolhida para a monitoração da extensão da degradação, uma vez que abrange a região referente aos sinais de diferentes carbonilas que se formam no processo de oxidação, como de ácido carboxílico, cetona e éster.<sup>97</sup> Após o cálculo da área referente à essas regiões do espectro, o índice de carbonila foi calculado para cada formulação e tempo de ensaio obtendo sua evolução ao longo do envelhecimento acelerado, Figura 58.

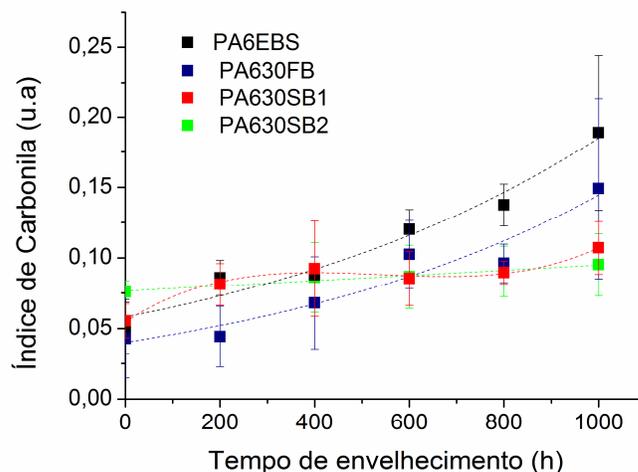


Figura 58: Evolução do índice de carbonila no envelhecimento acelerado.

A evolução do índice de carbonila revela que os compósitos com fibra apresentam menores valores de índice de carbonila que a formulação PA6EBS, indicando que as fibras por si só já protegem o material da degradação oxidativa na superfície. Isso se dá por simples barreira física à luz, e esse fenômeno foi reportado para outras matrizes.<sup>45,58</sup> Apesar desse efeito não ser observado na retenção de propriedades mecânicas, ele se manifesta nesse ensaio pois a análise se concentra na superfície do corpo de prova,

#### *4. Resultados e Discussão*

região onde a degradação ocorre com maior severidade. Outro ponto a se destacar é que os compósitos com maiores teores de lignina na fibra apresentaram as menores variações no índice de carbonila. Essa observação é claramente identificada ao analisar a evolução do índice de carbonila da formulação PA630SB2 que, ao longo das 1000 h de envelhecimento, apresenta aumento de apenas *ca.* 25 % enquanto PA630FB apresenta aumento de *ca.* 250 % nesse mesmo intervalo de tempo. Esse resultado indica que quanto maior é teor de lignina, menor é a formação de carbonilas decorrentes da degradação superficial do compósito e, portanto, maior é o efeito de desativação de radicais na superfície do material. Isso corrobora com a hipótese do efeito antioxidante da lignina.

Comparando-se a mudança das propriedades mecânicas com o índice de carbonila durante o envelhecimento, percebemos que o ensaio causou a degradação da matriz de maneira superficial. A observação do efeito da adição de fibra e do teor de fibra foi feita exclusivamente por ATR-FTIR, que analisa a superfície do material, enquanto as propriedades mecânicas, grandeza dependente do bulk, apresentaram poucas mudanças em relação ao controle.

##### ***4.5.3 Microscopias óptica e eletrônica de varredura das amostras envelhecidas.***

Uma avaliação mais detalhada da mudança da morfologia da superfície exposta dos corpos de prova envelhecidos foi feita por microscopia óptica. A Figura 59 mostra as micrografias obtidas a partir do microscópio óptico em ampliação de 4 vezes da superfície dos corpos de prova de todas as formulações após 0, 400 e 1000 h de envelhecimento.

As imagens permitem observar com maior detalhamento a formação de microfissuras na superfície dos corpos de prova, que causam o efeito de branqueamento da superfície discutido anteriormente. As imagens com maiores ampliações também revelaram o começo do afloramento das fibras vegetais na superfície dos corpos de prova após 1000 h de envelhecimento. Isso ocorre decorrência da degradação e contração da matriz, como observado na Figura 60, que apresenta a superfície do corpo de prova da formulação PA630SB2 após 1000 h de exposição em 20 vezes de ampliação.

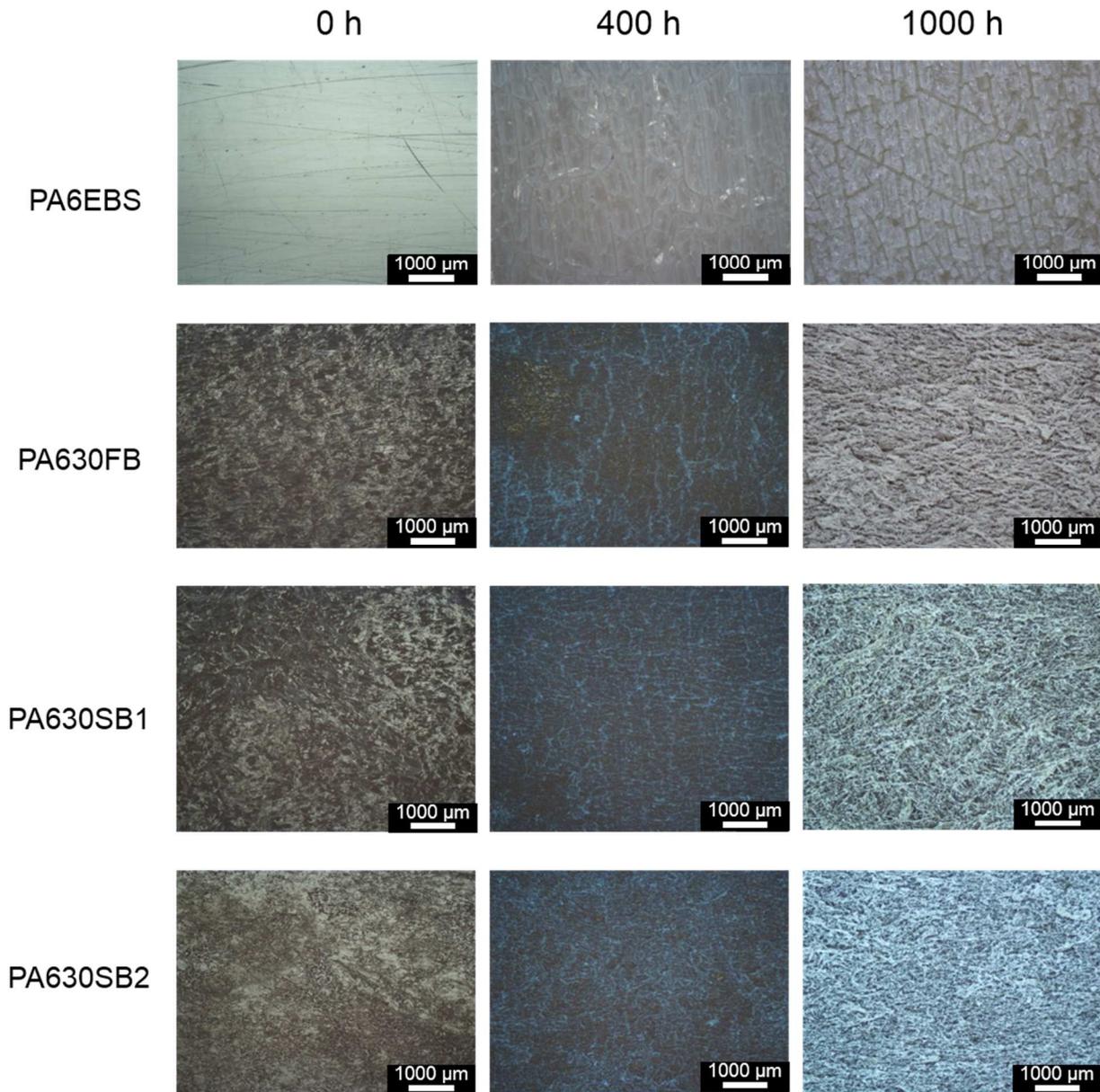


Figura 59: Micrografias ópticas da superfície exposta dos corpos de prova de PA6EBS, PA630FB, PA630SB1 e PA630SB2 após 0, 400 e 1000 h de envelhecimento.

#### 4. Resultados e Discussão

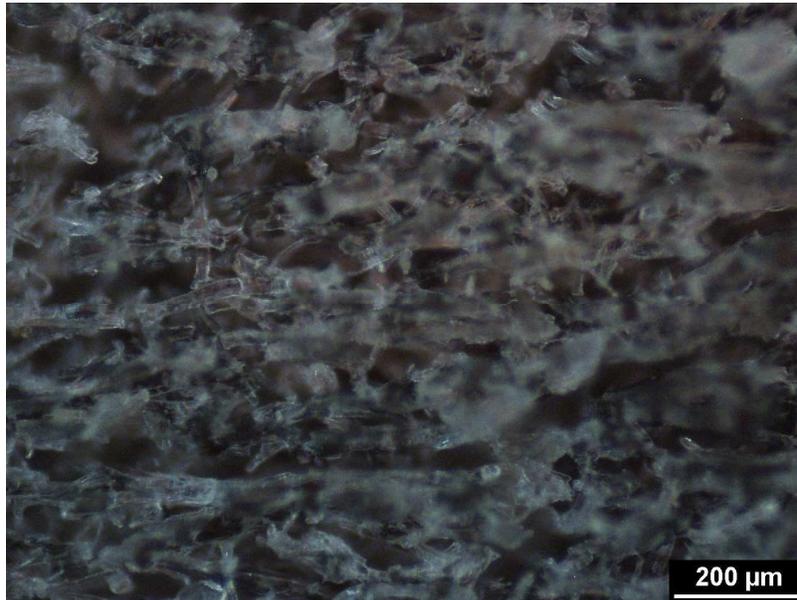


Figura 60: Microscopia óptica da superfície exposta do corpo de prova de PA630SB2 após 1000 h de envelhecimento, em maior ampliação.

Na comparação das micrografias obtidas por MEV da fratura criogênica dos corpos de prova antes e após o ensaio de envelhecimento em menor ampliação, Figuras 60 e 61 A, C e E, não é possível destacar diferenças na morfologia do material. Apesar da degradação da matriz polimérica, observada em outras técnicas ao longo desse estudo, as imagens em maior ampliação (Figuras 60 e 61 B, D e F) revelam que as fibras mantiveram boa adesão, além de pouco arrancamento, indicando a manutenção da interação fibra/matriz mesmo após o envelhecimento. Essas observações também sugerem que não existe um mecanismo preferencial de degradação especificamente na interface fibra/matriz, como reportado em outros trabalhos para PP reforçado com fibra de vidro quimicamente modificada<sup>98</sup> ou com fibra de sisal.<sup>59</sup>

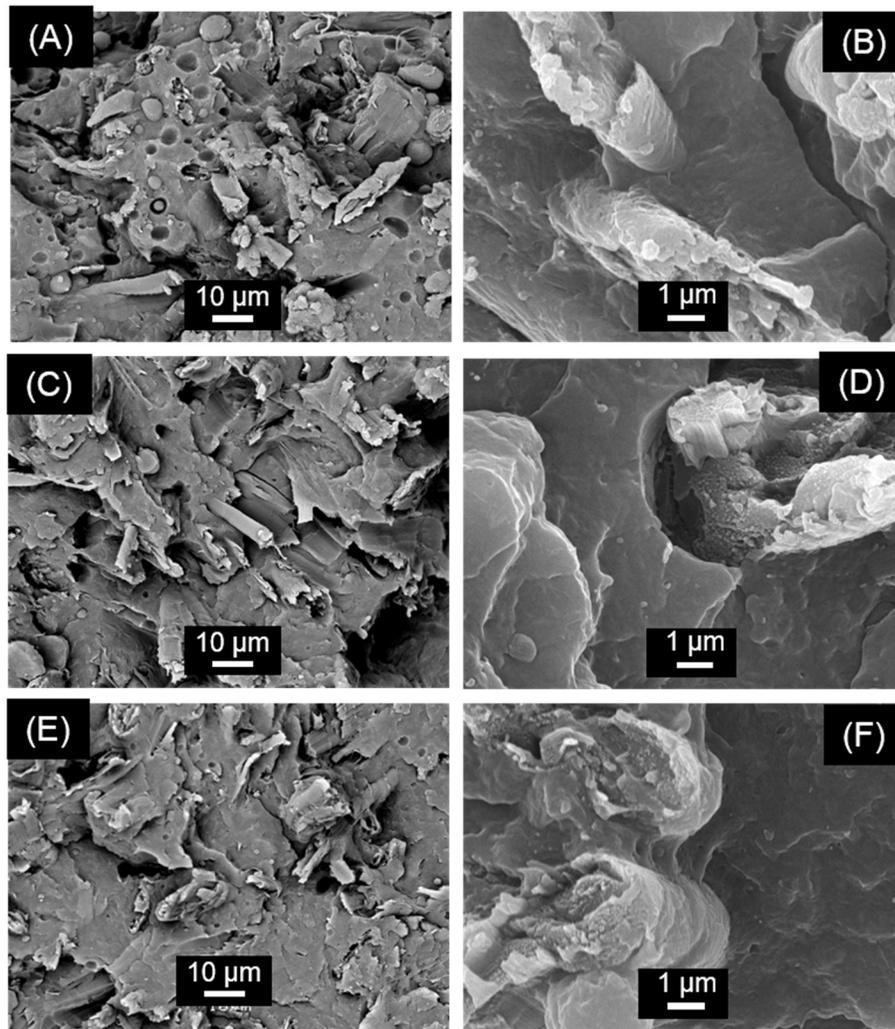


Figura 61: Micrografias das amostras antes do envelhecimento: (A), (B) PA630FB, (C),(D) PA630SB1e (E),(F) PA630SB2.

#### 4. Resultados e Discussão

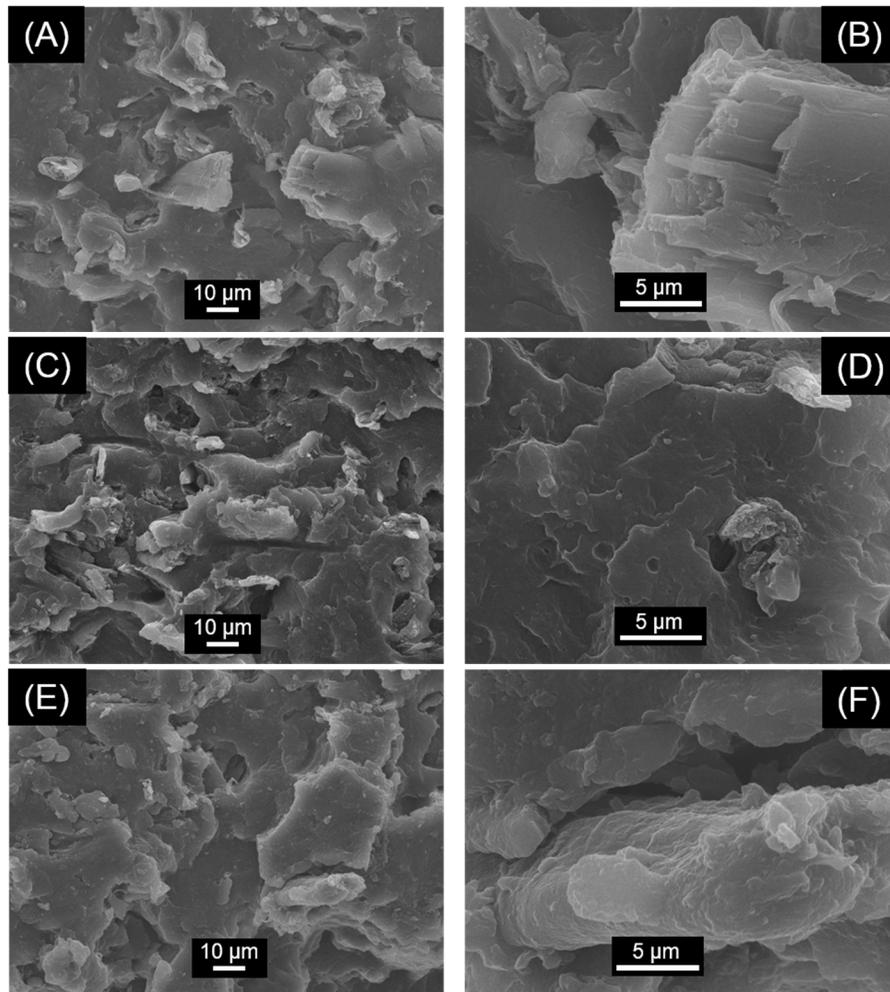


Figura 62: Micrografias das amostras de (A) PA630FB, (B) PA630SB1 e (C) PA630SB2 após 1000h envelhecimento.

Assim, traçando um paralelo entre as microscopias óptica e eletrônica, podemos verificar novamente que a degradação dos corpos de prova em consequência do envelhecimento acelerado ocorre preferencialmente na superfície exposta, uma vez que as grandes diferenças morfológicas foram detectadas na superfície desses corpos de prova, enquanto o *bulk* e a interface entre a fibra vegetal e a matriz mostraram-se preservadas após as 1000 h de exposição. Essas evidências corroboram com outros resultados obtidos nos ensaios mecânicos e no cálculo do índice de carbonila durante o envelhecimento, que também indicaram a degradação preferencial da superfície enquanto as propriedades do corpo de prova como um todo não foram alteradas drasticamente.

## **5. Conclusões**

Esse trabalho mostrou que é possível produzir compósitos de PA-6 reforçados com fibras de celulose branqueada com propriedades mecânicas comparáveis às de compósitos tradicionais e largamente empregados, tais como fibra de vidro e talco, apresentando densidade mais baixa. Foi alcançado um aumento relação à PA-6 sem reforço de 119 % no módulo de tração e 93 % no de flexão com a incorporação de 30 wt % de fibras de celulose branqueadas em. A utilização de condições de processamento específicas permitiu contornar o problema associado à termodegradação das fibras de celulose.

Através da utilização da técnica de XPS, esse trabalho também confirmou hipóteses levantadas em trabalhos anteriores, de que o processamento com a fibra vegetal sem passar por processos anteriores de secagem, produz compósitos de PA-6 com interação fibra/matriz aumentada. A observação do aumento do número de ligações do tipo éster na região de interface entre o reforço e a matriz polimérica corrobora o mecanismo proposto de hidrólise parcial das cadeias poliméricas. A ótima adesão também foi confirmada por imagens de MEV, que mostraram fibras bem “molhadas” e pouco arrancamento.

Com relação às propriedades térmicas dos compósitos produzidos, mostrou-se que a incorporação de fibras diminui a temperatura de início de degradação térmica, porém a estabilidade dimensional é aumentada. Outros parâmetros térmicos mostraram-se insensíveis ao teor de fibra e ao teor de branqueamento das mesmas. Análises de OIT mostraram que o teor de fibra não afeta diretamente essa propriedade, enquanto a variável teor de lignina na fibra mostra evidências de um efeito estabilizante em decorrência da lignina.

A estabilidade devido à lignina foi melhor compreendida através de um ensaio de envelhecimento acelerado, que indicou que todas as formulações se degradaram superficialmente, retendo grande parte das propriedades após 1000 h de envelhecimento, tanto para os compósitos com fibra branqueada como semi-branqueada. O cálculo do índice de carbonila mostrou as evidências mais fortes de que a lignina presente na fibra pode agir como estabilizante.

## *5. Conclusões*

Por fim, os compósitos de PA-6 reforçados com fibras de celulose branqueadas e semi-branqueadas apresentam uma perspectiva muito forte de aplicação na área de engenharia devido às suas propriedades mecânicas notáveis, peso reduzido e facilidade de obtenção do reforço. Além disso, o estudo do efeito estabilizante da lignina presente nas fibras permitiu mostrar que é possível diminuir a quantidade de estabilizantes usuais, substituindo-os pela lignina, um produto renovável, biodegradável e de baixo custo.

## 6. Referências

---

- 1) M I Kohan, Nylon Plastic Handbook, Hanser/Gardner Publication, New York, 1995, a) p.1-11, b)p. 14, c)p. 390-400 d) p. 361-447, e)p. 209-232, f) p. 69-135
- 2) R J Young, P A Lovell, Introduction to polymers, CRC Press, Boca Raton, 1991, p. 18-19.
- 3) S R Sandler, W Karo, Polymer Shynteses, Vol 1, Academic Press, New York, 1974, p. 88-115.
- 4) Plastic Historical Society Website - <http://www.plastiquarian.com> – Acessado em 06/10/2014.
- 5) X Jin, T S Ellis, F E Karasz. The effect of crystallinity and crosslinking on the depression of the glass transition temperature in nylon 6 by water. J Polym Sci Polym Phys Ed 1984; 22. p. 1701–1717.
- 6) W D Callister Jr, Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução, 1ª ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000, p. 358-361.
- 7) G I L Aguiar, Modificação e caracterização de poliamida-6,6 com a introdução de silicone aminado, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2004.
- 8) N S Enikolopyan, M L Fridman, I O Stalnova, V L Popov. Filler Polymers I: Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1990, p. 1-69.
- 9) B M Wood, S R Coles, S Maggs, J Meredith, K Kirwan. Use of lignin as a compatibiliser in hemp/epoxy composites, Compos Sci Technol 2011; 71, p. 1804-1810.
- 10) A Blass, Processamento de polímeros, Editora da UFSC, Florianópolis, 1988, p. 117-122.
- 11) S K Mazumdar, Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering, CRC Press, Boca Raton, 2002, p. 25.
- 12) H F Mark, N F Bikoles, C G Overberger, G Menges, J Ikroschwitz. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª Ed, Vol 6, John Wiley & Sons, New York, 1986, p. 769.
- 13) J Holbery, D Houston. Natural-Fiber-Reinforced Polymer Composites in Automotive Applications. JOM 2006; 11, p. 80-86.
- 14) A K Mohanty, M Misraa, G Hinrichsen. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. Macromol Mater Eng 2000; 276/277, p. 1–24.
- 15) H Wiebeck, J Harada, Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações, Artliber, São Paulo 2005, a) p. 202 – 208, b) p. 201, c) p.197-200.
- 16) K K Chawla, Composite Materials: Science and Engineering, Springer-Verlag, New York, 1987, p. 8 – 12.
- 17) G Koronis, A Silva, M Fontul. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. Compos Part B Eng 2013; 44, p. 120–127.

## 6. Referências

---

- 18) Greening transport, European commission. European Parliament and the Council, SEC/2008/2206 FIN (08/07/2008).
- 19) K G Satyanarayana, J L Guimarães, F Wypych. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Compos Part A Appl Sci* 2007; 38, p.1694–1709.
- 20) A K Bledzki, J Gassan. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Prog Polym Sci* 1999; 24, p. 221-274.
- 21) D Voet, J G Voet, C W Pratt, Fundamentos de Bioquímica, Artmed Editora, São Paulo, 2002, p. 204-206.
- 22) Z N Azwa, B F Yousif, A C Manalo, W. Karunasena, A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Mater Des* 2013; 47, p. 424 – 442.
- 23) M John M, S Thomas. Biofibres and biocomposites. *Carbohydr Polym* 2008; 71, p. 343–64.
- 24) O Faruk, A K Bledzki, H-P Fink, M Sain. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Prog Polym Sci* 2012; 37, p. 1552–96.
- 25) H Ku, H Wang, N Pattarachaiyakoop, M Trada. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2011; 42, p. 856–873.
- 26) T F Fernandes, Preparação e composição de novos materiais compósitos baseados em fibras celulose, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
- 27) S V Joshi, L T Drzal, A K Mohanty, S Arora. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Compos Part A Appl Sci* 2004; 35, p. 371–376.
- 28) T Corbière-Nicollier, B Gfeller Laban, L Lundquist, Y Leterrier, J-A E Manson, O Jolliet. Life cycle assessment of biofibres replacing glass fibres as reinforcement in plastics. *Resour Conserv Recy* 2001; 33, p. 267-287.
- 29) K. Woetzel, R. Wirth, M. Flake. Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts. *Angew Makromol Chem* 1999; 272, p. 121–127.
- 30) Y S Song, J R Youn, T G Gutowski. Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009; 40, p. 1257–1265.
- 31) R E Jacobson, D F Caulfield, K D Sears, J Underwood. 6th International Conference on Woodfiber-plastic Composites. Wisconsin, USA, 2001.
- 32) K D Sears, R E Jacobson, D F Caulfield, J Underwood. US Patent No 6270833.
- 33) X Xu. Cellulose fiber reinforced nylon 6 or nylon 66 composites. Tese de Doutorado, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2008.
- 34) M Feldmann, A K Bledzki. Bio-based polyamides reinforced with cellulosic fibres – Processing and properties. *Compos Sci Technol* 2014; 100, p. 113-120.
- 35) M-A De Paoli, K K G Feroselli, M A S Spinacé, P A dos Santos, J C Girioli. US Patent No. 8066934-B2, 2011.

- 
- 36) P A Santos, M A S Spinacé, K K G Fermoseli, M-A De Paoli. Polyamide-6/vegetal fibre composite prepared by extrusion an injection molding. *Compos Part A Appl Sci* 2007; 38, p. 2404-2411.
- 37) A K Bledzki, S Reihmane, J Gassan, Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *J Appl Polym Sci* 1996; 59, p.1329-1336.
- 38) M Rabello, Aditivacão de Polímeros, Artliber, São Paulo, 2000, p. 173-186.
- 39) J George, M S Sreekala, S Thomas. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polym Eng Sci* 2001; 41, p. 1471–85.
- 40) L C A Barbosa, C R A Maltha, V L Silva. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). *Quim Nova* 2008; 31, 2035-2041.
- 41) M Grayson, Kirk-Othmer Encyclopedia of chemistry technology, 3 Ed, Vol 14, John Wiley & Sons, New York, 1981, p. 294-312.
- 42) K V Sarkanen, Lignins: occurrence, formation, structure and reactions, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 463-466.
- 43) H F Dos Santos. Análise conformacional de modelos de lignina. *Quim Nova* 2001; 24, p. 480-490.
- 44) M-A De Paoli, Degradação e Estabilização de polímeros, Artliber, São Paulo, 2008, a) p. 219-221, b) p. 39, c) p. 43-68, d) p. 185-213.
- 45) M-A De Paoli, L T Furlan. Sugar cane bagasse lignin as photo-stabilizer for butadiene rubber. *Polym Degrad Stab* 1985; 11, p. 327-337.
- 46) C Pouteau, P Dole, B Cathala, L Averous, N Boquillon. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polym Degrad Stab* 2003; 81, p. 9–18.
- 47) M D Cardoso, Análise da unidade de recuperação do licor negro do eucalipto no Processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.
- 48) R Gadioli, J A Morais, W R Waldman, M-A De Paoli. The role of lignin in polypropylene composites with semi-bleached cellulose fibers: mechanical properties and its activity as antioxidant. *Polym Degrad Stab* 2014; 108, p. 23 – 34.
- 49) S Manrich, Processamento de Termoplásticos, Artliber, São Paulo, 2005, p.277-358.
- 50) F Martelli, Twin-screw extruders, Van Norstrand, New York, 1983, p.7-42.
- 51) J R de Araújo, Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de Curauá obtidos por extrusão e injeção, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2009.
- 52) N Le Moigne, M V D Oever, T Budtova. A statistical analysis of fibre size and shape distribution after compounding in composites reinforced by natural fibres. *Compos Part A Appl Sci* 2011; 42, p. 1542-1550.
- 53) A L Duc, B Vergnes, T Budtova. Polypropylene/natural fibres composites: Analysis of fibre dimensions after compounding and observations of fibre rupture by rheo-optics. *Compos Part A Appl Sci* 2011, 42, p. 1727-1737.

## 6. Referências

---

- 54) V Alvaréz, Alannoni, J M Kenny, A Vázquez. Influence of Twin-Screw Processing Conditions on the Mechanical Properties of Biocomposites. *J Compos Mater* 2005; 3, p. 2023-2038.
- 55) B Mano, J R Araújo, M A S Spinacé, M-A De Paoli. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. *Compos Sci Technol* 2010; 70, p. 29–35.
- 56) G Gamon, PhEvon, L Rigal. Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites. *Ind Crops Prod* 2013; 46, p. 173-185.
- 57) M N Grigg, Thermo-oxidative degradation of Polyamide-6, Tese de Doutorado, Queensland University of Technology, Queensland, p. 15 – 25, 2006.
- 58) S-H Lee, S Wang. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos Part A Appl Sci* 2006; 37, p. 80-91.
- 59) P V Joseph, M S Rabello, L H C Mattoso, S Thomas. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos Sci Technol* 2002; 62, p. 1357-1372.
- 60) W Wang, M Sain, P Cooper. Study of moisture absorption in natural fiber plastic composites. *Compos Sci Technol* 2006; 66, p. 379-386.
- 61) S Panthapulakkal, M Sain. Studies on the water absorption properties of short hemp-glass fiber hybrid Polypropylene composites. *J Compos Mat* 2007; 41, p.1871-1883.
- 62) M D H Beg, K L Pickering. Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polym Degrad Stab* 2008; 93, p. 1939-1946.
- 63) R Baumhardt-Neto, M-A De Paoli. Mechanical degradation of polypropylene: Effect of UV irradiation. *Polym Degrad Stab* 1993; 40, p. 59–64.
- 64) F Khabbaz, A Albertsson, S Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polym Degrad Stab* 1999; 63, p.127–138.
- 65) M Nikolic, E Gauthier, K George, G Cash, M D de Jonge, D L Howard DL, et al. Antagonism between transition metal pro-oxidants in polyethylene films. *Polym Degrad Stab* 2012; 97, p.1178–1188.
- 66) B D'Alo, G Coppola, B Pallesi. Studies of crystalline forms of nylon-6 by X-ray and I.R spectrophotometry. *Polymer* 1974; 15, p.130-132.
- 67) F Tomczak, K G Satyanarayana, T H D Sydenstricker. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Compos Part A Appl Sci* 2007; 38, p. 2227–2236.
- 68) A R Martin, O R R F Silva. Caracterização Química e Estrutural de Fibra de Sisal da Variedade Agave sisalana. *Polímeros* 2009; 19, p. 40-46.
- 69) M Brebu, C Vasile. Thermal degradation of lignin. *Cell Chem Technol* 2010; 44, p. 353-363.

- 
- 70) L Zhang, H Yin, Z Xiong, Y Xiong, W Xu. Flowability and Mechanical and Thermal Properties of Nylon 6/Ethylene bis-Stearamide/Carboxylic Silica Composites. *J Macromol Sci Part B* 2011; 50, p. 2255–70.
- 71) P A Santos, M A S Spinacé, K K G Feroselli, M-A De Paoli. Efeito da forma de processamento e do tratamento da Fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. *Polímeros* 2009; 19, p. 31-39.
- 72) F J Holler, D A Skoog, S R Crouch, *Princípio de Análise Instrumental*, Bookman, Porto Alegre, 2007, p. 606-612.
- 73) S V Canevarolo Jr, *Técnicas de Caracterização de polímeros*, Artliber, São Paulo, 2004, a) p.433-437, b)361-384.
- 74) V Tserki, N E Zafeiropoulos, F Simon, C Panayiotou. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. *Compos Part A Appl Sci* 2005; 36, p. 1110-1118.
- 75) S V Canevarollo Jr, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber, São Paulo, 2004, p. 191 – 225.
- 76) M S Rabello, J R White. Photodegradation of talc-filled polypropylene. *Polym Compos* 1996; 17, 691-704.
- 77) M Thwe, K Liao. Characterization of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composite. *J Mat Sci Lett* 2000; 19, 1873-1876.
- 78) M. Flanagan em *Polymer Characterisation*, B J Hunt, M I James, Blackie Academic and Professional, London, 1993, p. 287.
- 79) J K E D V Enriquez, P J M Santiago, T F Ong, S Chakraborty. Fabrication and characterization of High-density Polyethylene – coconut coir composites with stearic acid as compatibilizer. *J Thermoplast Compos Mater* 2010; 23, p. 361 – 373.
- 80) B Mano, J R Araújo, M-A De Paoli, W R Waldman, M A S Spinacé. Mechanical properties, morphology and thermal degradation of a biocomposite of polypropylene and curaua fibers: coupling agent effect. *Polímeros* 2013; 23, p.161- 168.
- 81) B Mano, J R Araújo, M A S Spinacé, M-A De Paoli. Polyolefin and fibres: effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. *Compos Sci Technol* 2010; 70, p. 29–35.
- 82) T Fujimoto, S-I Takahashi, M Tsuji, T Miyamoto, H Inagaki. Reaction of cellulose with formic acid and stability of cellulose formate. *J Polym Sci Part C Polym Lett* 1986; 24, p. 495-501.
- 83) A Espert, F Vilaplana, S Karlsson. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Compos Part A Appl Sci* 2004; 35, p. 1267-1276.
- 84) G K van der Wel, O C G Adan, *Moisture in organic coatings - a review*, *Prog Org Coat* 1999, 37, p.1-14.
- 85) J R Araújo, *Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção*, *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, Campinas, 2009, p. 37.

## 6. Referências

---

- 86) S N Monteiro, V Calado, R J S Rodriguez, F M Margem. Thermogravimetric behavior of natural fibers reinforced polymer composites - An overview. *Mater Sci Eng A* 2012; 557, p. 17–28.
- 87) M Li, Y Wan, Z Gao, G Xiong, X Wang, C Wan, H Luo. Preparation and properties of polyamide 6 thermal conductive composites reinforced with fibers. *Mater Des* 2013; 51, p. 257-261.
- 88) W Brostow, *Performance of Plastics*, Hanser/Gardner Publications, New York, 2000, p. 254 – 257.
- 89) P A Santos, *Uso de fibras de curauá como agente de reforço para poliamida-6*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2006.
- 90) M Peltzer, A Jimenez. Determination of oxidation parameters by DSC for polypropylene stabilized with hydroxytyrosol (3,4-dihydroxy-phenylethanol). *J Therm Anal Calorim* 2009; 96, 243-248.
- 91) J R Araújo, W R Waldman, M-A De Paoli. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. *Polym Degrad Stab* 2008; 93, p. 1770-1775.
- 92) J R Araújo, M R Vallim, M A S Spinace, M-A De Paoli. Use of Postconsumer Polyethylene in Blends with Polyamide 6: Effect of the Extrusion Method and the Compatibilizer. *J Appl Polym Sci* 2008; 110, p. 1310–1317.
- 93) M A S Spinacé, C S Lambert, K K G Femoselli, M-A De Paoli. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydr Polym* 2009; 77, p. 47-53.
- 94) S Girois, P Delprat, L Audouin, J Verdu. Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilized polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1997; 56, p. 169-177.
- 95) L M Matuana, S Jin, N M Stark. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. *Polym Degrad Stab* 2011; 96, p. 97-106.
- 96) H Ku, H Wang, N Pattarachaiyakoop, M Trada. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Compos Part B Eng* 2011; 42, 856–873.
- 97) C Arrieta, Y Dong, A Lan, T Vu-Khanh. Outdoor weathering of polyamide and polyester ropes used in fall arrest equipment. *J Appl Polym Sci* 2013; 130, p. 3058-3065.
- 98) M S Rabello, R S Tocchetto, L A Barros, J R M D Almeida, J R White. Weathering of polypropylene composites containing weldlines. *Plast Rubber Compos* 2001; 30, p. 132-140.

