



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
REFORÇADOS COM FIBRA DE CURAUÁ OBTIDOS POR
EXTRUSÃO E INJEÇÃO**

Joyce Rodrigues de Araújo
Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas, Agosto de 2009

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

Ar15c	<p>Araújo, Joyce Rodrigues de. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção / Joyce Rodrigues de Araújo. -- Campinas, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Polietileno de alta densidade. 2. Fibras vegetais. 3. Termoplásticos. I. De Paoli, Marco-Aurelio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Composites of high density polyethylene reinforced with curaua fibers prepared by extrusion and injection molding

Palavras-chaves em inglês: High density polyethylene, Vegetable fibers, Thermoplastics

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Marco-Aurelio De Paoli (orientador), Walter Ruggeri Waldman (UENF), Inês Joeques (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 04/08/2009

“O segredo é não correr atrás das borboletas...é cuidar do jardim para que elas venham até você.”

Mário Quintana

“Dedico este trabalho aos meus pais Jucilene e Armando (in memoriam) por me proporcionarem os meios de realizar meus sonhos e por me darem todo amor e apoio necessário para que eu pudesse seguir em frente.”

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à Deus pela vida e pela oportunidade de estudar Química em uma das melhores Universidades do país.

Aos meus pais, Jucilene e Armando (*in memoriam*) pela educação que me deram e pelo grande incentivo aos estudos que me fizeram progredir durante minha trajetória.

Às minhas duas irmãs Isabela e Carolina pela amizade, pelo companheirismo e pela lealdade em todos os momentos, fáceis e difíceis.

Aos meus avós maternos (Doralice e Severino) e paternos (Geraldo e Maria) pelo apoio.

Ao Marco pela orientação, pela amizade e por acreditar em meu potencial como pesquisadora.

Ao Capi pela orientação, motivação e amizade sempre muito bem-humorada.

Ao Prof. Antonio Martínez pelo acolhimento em seu laboratório durante meu intercâmbio no exterior.

À Bárbara por participar deste trabalho e fazer com que este fosse bem sucedido.

Aos amigos de Laboratório (LPCR e LNES) atuais e os que por aqui já passaram: Léa, Thaís, Fillipe, Fabrício, Soraya, Éllem, Laura, Emanuely, Vanessa, Ana Flávia, Bruno Lomba, Bruno Ito, Jilian, João, Luís, Giovanni, Gustavo, Aline, Mayara, Wanderson, Marcos, Flávio, Ralf, Agnaldo, Márcia, Daniela, Lucas, Augusto, Simone, Liliane, Mauro, Olacir, Rogério, Márcio, César, Ryan, Haroldo e Alana.

Aos amigos do CCP (Centre Catalã Del Plàstic): Angélica, Angie, Vera, Marcelo, Everlling, Mickael, David, José, Quim, Ferran, Anna, Edgard, Tobias, Albert, Silvia, Miguel e Maria Luiza.

Aos meus amigos de graduação: Renata, Deleon, Richieli, Rodolfo, Paula Gimenes, Paula Morais e Júlia.

Às amigas e companheiras de república: Danny, Magali, Esloane, Elisa, Letícia e Priscila pela amizade.

Aos meus amigos e familiares: Inês, Deividy, Diego, Marlene, Targino, Ronaldo, Beth, Paula, Alexia, Anderson, Bruna, Isaque e Marisa por estarem presentes em minha vida.

À alguém que ainda está por vir mas que certamente trará muita alegria à minha vida.

Súmula Curricular

1. Dados Pessoais

Nome: Joyce Rodrigues de Araújo

Data de Nascimento: 06 de Agosto de 1984.

Naturalidade: Caruaru – PE

e-mail: joycequimica@hotmail.com

2. Formação Acadêmica

2007-2009: Mestrado em Química. Título do projeto: “Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de Curauá obtidos por extrusão/injeção”, Orientador: Marco Aurélio De Paoli, Bolsista do (a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - Fapesp.

2003-2006: Graduação em Química, modalidade “Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas” concluída em dezembro de 2006 no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

2007-2009: Graduação em Química, modalidade “Licenciatura Plena em Química”, em andamento com conclusão prevista para dezembro de 2009 no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

3. Estágios no Exterior

1. Estágio realizado no Centre Català del Plàstic (Universidade Politècnica da Catalunya) Terrassa-Espanha, durante 6 meses a partir de outubro de 2008 financiado pelo Programa de Mobilidade Internacional banco Santander-Unicamp.

4. Formação Complementar

1. Realização do curso: 12º Ciclo de especialização em plásticos, carga horária 21 h, local: Universidade Politécnica da Cataluña, Terrassa-Espanha.

5. Publicações

1. Araújo JR, Mano B, De Paoli M-A, Martínez AB. Fractura y morfología de compuestos de polipropileno reforzados con fibras de Curauá. *Anales de Mecánica de la Fractura* **26-1** (2009) 1-6.
2. Araújo JR, Waldman WR, De Paoli M-A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: coupling agent effect. *Polymer gradation and Stability* **93** (2008) 1770-1775.
3. Araújo JR, Vallim MR, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Use of post consumer polyethylene in blends with polyamide-6: effect of the extrusion method and compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science* **110** (2008) 1310-1317.
4. Vallim MR, Spinacé MAS, Araújo JR, De Paoli M-A. Polyamide-6 / high density polyethylene blend using recycled high density polyethylene as compatibilizer: morphology, mechanical properties and thermal stability. *Polymer Engineering and Science*, aceito.
5. Mano B, Araújo JR, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Polyolefin with Curauá fibers: effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions. *Composites Science and Technology*, aceito.

Resumo

As fibras naturais curtas usadas como reforço em matrizes poliméricas melhoram as propriedades mecânicas dos polímeros e podem substituir reforços inorgânicos obtidos de fontes não-renováveis como a fibra de vidro, com as vantagens adicionais de serem mais leves, menos abrasivas aos equipamentos de processamento e biodegradáveis. Na primeira etapa deste trabalho foram feitos testes para encontrar a melhor formulação e as condições ideais para se produzir compósitos de polietileno de alta densidade, PEAD, reforçados com fibras de Curauá. Para se determinar a melhor formulação foram variados: o teor de fibras no compósito, o teor e o tipo de agente de acoplamento e as condições de processamento (velocidade de rotação de rosca e perfis de temperatura durante a extrusão). A razão de aspecto e os parâmetros geométricos das fibras antes e após o processamento foram medidos através de microscopia óptica e tratados estatisticamente. A adesão entre as fases, na presença ou ausência de agente de acoplamento, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Os compósitos e os materiais puros foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, por métodos térmicos (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) e pela medidas das propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto. A degradação e estabilização dos compósitos foram monitoradas através do envelhecimento ambiental e acelerado das amostras com e sem aditivos estabilizantes a fim de avaliar a durabilidade dos compósitos e o efeito dos aditivos em retardar a degradação dos compósitos e homopolímeros. Conclui-se que os compósitos de PEAD reforçados com fibra de curauá tem propriedades comparáveis aos compósitos de PEAD reforçados com fibra de vidro disponíveis no mercado.

Abstract

Natural short fibers used as reinforcing agent in polymers improve their mechanical properties and may substitute inorganic reinforcing agents, produced from non renewable resources, like fiberglass, with the additional advantages of being lighter, less abrasive to the processing equipment and biodegradable. In the first part of this work the formulation and the processing conditions were studied in order to optimize the mechanical properties of the composite of high density polyethylene, HDPE, and curauá fibers. To determine the best formulation we tested: fiber content, type and content of coupling agent and processing conditions (screw rotation speed and temperature profile during extrusion). The aspect ratio and geometric parameters of the fibers before and after processing of the composites were determined by statistic treatment of the micrographies obtained by optical microscopy. The fiber/matrix phase adhesion, with and without coupling agent, was evaluated by scanning electron microscopy. The composites and the pure materials used for their preparation were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, thermal methods (thermogravimetry and differential scanning calorimetry) and by measurement of the tensile, flexural and impact mechanical properties. The degradation and stabilization of the composites was monitored by environmental and accelerated aging tests of composite samples with and without stabilizing additives, to evaluate the durability of the composites and the effect of the additives. We conclude that HDPE composites reinforced with curauá fibers have properties comparable to commercially produced composites of HDPE reinforced with fiberglass.

Sumário

Lista de Abreviações	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Figuras	xxi
I-I. Introdução	3
I-I.I. A Produção de Fibras Vegetais no Brasil.....	5
I-I.II. A Fibra de Curauá.....	6
I-I.III. Compósitos de matrizes termoplásticas reforçados com fibras vegetais ..	9
I-I.IV. Interface fibra-polímero.....	12
I-I.V. Polietileno de alta densidade.....	14
I-I.VI. Propriedades mecânicas dos compósitos.....	15
I-I.VII. Efeito de reforço pela adição de fibras contínuas – Módulo de Young longitudinal.....	16
I-I.VIII. Compósitos de poliolefinas reforçados com fibras vegetais	17
I-I.IX. Processos de transformação de termoplásticos: extrusão e injeção	23
I-I.IX.I. <i>Extrusão de termoplásticos</i>	23
I-I.IX.II. <i>Moldagem por Injeção</i>	25
II-I. Objetivo	29
II I-I. Metodologia.....	33
III-I.I. Materiais.....	33
III-I.II. Formulação das amostras.....	34
III -I.III. Lavagem, secagem e moagem das fibras de curauá.....	36
III-I.IV. Preparação dos compósitos	37
III-I.V. Caracterização dos compósitos.....	38
III-I.V.I. <i>Quantificação do teor de fibras nos compósitos</i>	38
III-I.V.II. <i>Ensaio Mecânico: resistência à tração, flexão e impacto</i>	39
III-I.V.III. <i>Distribuição do comprimento das fibras antes e após o processamento</i>	39
III-I.V.IV. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	40
III-I.V.V. <i>Propriedades Térmicas</i>	41
III-I.V.VI. <i>Espectroscopia de infravermelho e Micro-infravermelho</i>	41
III-I.V.VII. <i>Ensaio de envelhecimento ambiental</i>	42
III-I.V.VIII. <i>Teor/Absorção de umidade dos compósitos PEAD/fibra de Curauá</i>	43
III-I.V.IX. <i>Espectroscopia de absorção no UV-visível</i>	43
IV.I. Formulação e processamento dos compósitos	47
IV-I.I. Caracterização dos materiais: infravermelho e micro-infravermelho	47
IV-I.II. Determinação das condições de processamento dos compósitos	54
IV-I.II.I. <i>Quantificação do teor de fibras nos compósitos</i>	54
IV-I.II.II. <i>Efeito das condições de processamento nas dimensões das fibras</i> ...	57
IV-I.II.III. <i>Propriedades Mecânicas</i>	62
IV-I.II.IV. <i>Morfologia</i>	67
IV-I.II.V. Efeito do teor de fibras no compósito	68
IV-I.II.VI. Seleção do agente de acoplamento e seu teor	72
IV-I.II.VII. Adesão interfacial e orientação	76

IV-I.III. Resistência ao Impacto.....	79
IV-I.III.I. <i>Ensaio de Impacto Izod</i>	79
IV-I.III.II. <i>Ensaio de Impacto Charpy - Mecânica da fratura elástico linear</i>	82
IV-I.IV. Propriedades Térmicas	88
IV-I.IV.I. Termogravimetria (TG)	88
IV-I.IV.II. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	94
IV-I.IV.III. Tempo de Indução Oxidativo (OIT)	98
IV-I.V. Estudo do Teor e Absorção de Umidade dos Compósitos de PEAD-Fibra de Curauá.....	100
IV-II. Ensaio de envelhecimento ambiental e acelerado: degradação dos materiais	104
IV .II.I. Envelhecimento ambiental	105
IV.II.I.I. <i>Etapa 1: efeito do agente acoplamento na degradação</i>	105
IV.II.I.II. <i>Etapa 2: efeito dos aditivos estabilizantes</i>	113
IV.II.II. Ensaio de envelhecimento acelerado.....	121
IV.II.III. Mecanismo de ação dos fotoestabilizantes.....	124
V- Considerações finais	129
V-I. Compósitos de matriz PEAD: fibra de curauá x fibra de vidro	129
V -II. Conclusões	130
VI. Referências	133

Lista de Abreviações

ΔH_c - entalpia de cristalização

ΔH_m - entalpia de fusão

ΔH (100%) - ΔH_m do polietileno 100 % cristalino

EVA – poli (etileno co-acetato de vinila)

E – módulo de elasticidade

FC – fibra de Curauá

FE – face exposta

FNE – face não exposta

FDC – função de distribuição cumulativa

G – resistência à fratura

HALS – hindered amine light stabilizers

IC – índice de carbonila

IV – índice de vinila

K_{ic} – fator de intensidade de tensão

LEFM – linear elastic fracture mechanic (mecânica da fratura elástico linear)

LPCR – Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem

MAPP – maleic anhydride polypropylene (polipropileno reforçado com anidrido maleico)

mPE – polietileno produzido a partir de catalisadores metallocênicos

P_q – força registrada durante o ensaio de impacto instrumentado Charpy

PEAD – polietileno de alta densidade

PEAD/20FC – polietileno reforçado com 20 wt% de fibras de Curauá

PEAD/20FC/2EVA - polietileno reforçado com 20 wt% de fibras de Curauá compatibilizado com 2 wt% de EVA

PEAD/20FC/2PEAM - polietileno reforçado com 20 wt% de fibras de Curauá compatibilizado com 2 wt% de PEAM

PEAD/20FC/2PEAM/aditivos - polietileno reforçado com 20 wt% de fibras de Curauá compatibilizado com 2 wt% de PEAM e aditivado com antioxidantes primário e secundário e fotoestabilizantes

PEAM – polietileno enxertado com anidrido maleico

PEBD – polietileno de baixa densidade

PEBDL – polietileno de baixa densidade linear

PA-6 – poliamida-6

PP – polipropileno

RPEAD – polietileno de alta densidade reciclado

SME – specific mechanical energy (energia mecânica específica)

$\sigma_{\text{máx.}}$ – resistência à tração na força máxima

T_c - temperatura de cristalização

T_i – temperatura de início da perda de massa

$T_{\text{máx}}$ – temperatura onde ocorre a máxima velocidade de perda de massa

T_m – temperatura de fusão

UR – umidade relativa

V_f – fração volumétrica de fibras

X_c - grau de cristalinidade

Lista de tabelas

Tab. 1. Composição de algumas fibras vegetais.....	7
Tab. 2. Propriedades mecânicas de algumas fibras de reforço.....	8
Tab. 3. Formulações dos compósitos preparados, teores percentuais em massa.....	35
Tab. 4. Formulação dos compósitos com e sem aditivção, teores percentuais em massa.....	36
Tab. 5. Variação do teor de fibras com as condições de processamento.....	56
Tab. 6. Efeito da rotação de rosca no comprimento, diâmetro e razão de aspecto das fibras.....	59
Tab. 7. Temperatura, pressão e torque na extrusora durante o processamento dos compósitos, vazão medida e SME calculado.....	60
Tab. 8. Teores de fibra em wt% obtidos por interpolação na curva de calibração densidade x concentração de fibra, % em Vol. calculada.....	69
Tab. 9. Valores da temperatura de início de perda de massa à 3 % (Ti) e da temperatura onde ocorre a máxima velocidade de perda de massa (Tmáx.).....	92
Tab. 10. Área sob a curva de 1º derivada relativa aos dois processos de perda de massa para todas as amostras.....	93
Tab. 11. Valores de T_c , ΔH_c , T_m para as formulações testadas.....	95
Tab. 12. Valores de ΔH_m e X_c para as formulações testadas.....	97
Tab. 13. Resultados de ensaios mecânicos dos compósitos processados com fibras de Curauá com e sem secagem antes da extrusão.....	101
Tab. 14. Formulações preparadas: teores dos componentes em porcentagem mássica, wt %.....	115
Tab. 15. Comparação de algumas propriedades do compósito reforçado com fibra de curauá e o compósito reforçado com fibra de vidro.....	120

Lista de figuras

Fig. 1. a) Foto da planta Curauá-branco; b) Fibras de Curauá, após extração seguida de secagem (extraídas do Curauá-branco).....	7
Fig. 2. Representação esquemática da estrutura das fibras vegetais.....	8
Fig. 3. Representação hipotética da região de interface entre a fibra de curauá e o PEAM.....	12
Fig. 4. MEV de uma única fibra de Curauá: a) vista lateral, b) vista superior após fratura criogênica.....	15
Fig. 5. Representação esquemática de uma extrusora.....	23
Fig. 6. Representação esquemática da injeção.....	25
Fig. 7. Estrutura dos estabilizantes antioxidantes: Irganox 1076 (antioxidante primário) e Irgafos 168 (antioxidante secundário).....	33
Fig. 8. Estrutura dos fotoestabilizantes: Tinuvin 770 e Chimassorb 944 (HALS).....	34
Fig. 9. Perfil de rosca utilizado na extrusora Coperion ZSK-26.....	37
Fig. 10. Amostras sob exposição ambiental.....	42
Fig. 11. Estrutura química da celulose.	47
Fig. 12. Espectro de infravermelho para a fibra de Curauá.....	48
Fig. 13. Espectro de FTIR-ATR para PEAM.....	48
Fig. 14. Espectros de FTIR para os compósitos compatibilizados e não compatibilizados com PEAM; a) região de 4000 a 400 cm^{-1} e b) região de 2000 a 1500 cm^{-1}	49
Fig. 15. Micrografia da região de interface (janela 464 x 369 μm) no qual foi tirado o espectro de ATR.....	50
Fig. 16. Micrografias da região da matriz (janela 50 x 50 μm) no qual foi tirado o espectro de ATR.....	50
Fig. 17. Ampliação do espectro de micro-infravermelho na região entre 1500 e 2000 cm^{-1} do compósito PEAD/20FC/2PEAM na região de interface.....	51
Fig. 18. Espectro de micro-infravermelho do compósito de PEAD/20FC/2PEAM da região que corresponde à matriz.....	52

Fig. 19. Ampliação dos espectros da fibra de curauá, compósito compatibilizado e agente de acoplamento na região de 1500 a 2000 cm^{-1}	53
Fig. 20. Ampliação dos espectros do compósito com agente de acoplamento (onde foi subtraído o espectro da fibra pura) e agente de acoplamento na região de 1500 a 2000 cm^{-1}	53
Fig. 21. Curva de calibração ajustada.....	55
Fig. 22. Distribuição cumulativa de comprimento das fibras de Curauá processadas à (\diamond) 250, (\circ) 300, (\triangle) 350 (\square), 400, (\otimes) 500 rpm.....	58
Fig. 23. Distribuição cumulativa de diâmetro das fibras de Curauá processadas à (\diamond) 250, (\circ) 300, (\triangle) 350 (\square), 400, (\otimes) 500 rpm.....	61
Fig. 24. Razão de aspecto das fibras de Curauá processadas à (\diamond) 250, (\circ) 300, (\triangle) 350 (\square), 400, (\otimes) 500 rpm.....	62
Fig. 25. Variação da tensão com a deformação para o PEAD e imagens registradas durante o ensaio. Em cada foto está indicada a porcentagem de deformação (50 min ~ 500 %)......	63
Fig. 26. Variação da tensão com a deformação para PEAD/20FC/2PEAM e imagens registradas durante o ensaio. Em cada foto está indicada a porcentagem de deformação (1,5 min ~ 5 %)......	64
Fig. 27. Variação de: a) tensão na força máxima, b) módulo de elasticidade e c) deformação na ruptura para os compósitos contendo PEAD/20FC, em função da velocidade de rotação das roscas.....	66
Fig. 28. Morfologia dos compósitos de PEAD com 20 wt% de fibras de curauá processados em: a) 250, e b) 500 rpm.....	67
Fig. 29. a) Tensão na força máxima dos compósitos com o aumento do teor de fibras; b) Aumento relativo em porcentagem de $\sigma_{\text{máx}}$. para cada composição.....	69
Fig. 30. a) Módulo de elasticidade dos compósitos com o aumento do teor de fibras; b) Aumento relativo do módulo em porcentagem para cada composição.....	71
Fig. 31. Deformação em porcentagem dos compósitos com a variação do teor de fibra.....	71

Fig. 32. Resultados de tensão na força máxima para diferentes teores de agente de acoplamento no compósito PEAD/20FC, sendo: a) PEAM ₁ ; b) PEAM ₂ ; c) EVA.....	73
Fig. 33. a) $\sigma_{m\acute{a}x.}$ para: 1-PEAD, 2-PEAD/20FC, 3-PEAD/20FC/2%EVA, 4-PEAD/20FC/2PEAM ₁ e 5-PEAD/20FC/2PEAM ₂ ; b) Porcentagem de aumento relativo.....	74
Fig. 34. Deformação na ruptura para: 1-PEAD, 2-PEAD/20FC, 3-PEAD/20FC/2EVA, 4-PEAD/20FC/2PEAM ₁ e 5-PEAD/20FC/2PEAM ₂	75
Fig. 35. Módulo de elasticidade para: 1-PEAD, 2-PEAD/20FC, 3-PEAD/20FC/2EVA, 4-PEAD/20FC/2PEAM ₁ e 5-PEAD/20FC/2PEAM ₂	76
Fig. 36. Micrografias dos compósitos de PEAD reforçados com 20 wt% de fibra de Curauá mostrando a orientação das microfibrilas em diferentes ampliações.....	77
Fig. 37. Micrografias para o compósito PEAD/20FC em diferentes ampliações.....	77
Fig. 38. Micrografias para o compósito com PEAD/20FC/2EVA em diferentes ampliações.....	77
Fig. 39. Micrografias para o compósito com PEAD/20FC/2PEAM ₁ em diferentes ampliações.....	78
Fig. 40. Micrografias para o compósito com PEAD/20FC/2PEAM ₂ em diferentes ampliações.....	78
Fig. 41. Representação do ensaio de impacto Izod.....	80
Fig. 42. Resistência ao Impacto para as amostras: 1-PEAD/20FC, 2-PEAD/20FC/2EVA, 3-PEAD/20FC/2PEAM ₁ e 4-PEAD/20FC/2PEAM ₂ , sendo a) com entalhe e b) sem entalhe.....	81
Fig. 43. Curvas obtidas durante o ensaio de impacto instrumentado Charpy: a) Força máxima versus a deformação; b) Energía versus a deformação correspondente para: (-) PEAD, (- -) PEAD/20FC, (···) PEAD/20FC/2PEAM.....	82
Fig. 44. Parâmetros geométricos do corpo de prova levados em consideração para a aplicação da LEFM, onde a = profundidade do entalhe, W = largura do corpo de prova, B = espessura do corpo de prova.....	84

Fig. 45. Variação da força em função dos parâmetros geométricos do corpo de prova usados para calcular K_{Ic} para PEAD/20FC.....	86
Fig. 46. Gráficos obtidos no ensaio de impacto Charpy: (a) força máxima por deformação na força zero e (b) energia dividida pela área da seção transversal do corpo de prova.....	87
Fig. 47. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras rompidas durante o ensaio de impacto Charpy: a) PEAD, b) PEAD/aditivos, c) PEAD/20FC/2PEAM e d) PEAD/20FC.....	88
Fig. 48. Curvas de termogravimetria para o polímero puro e para a fibra de curauá, sendo a) % perda de massa; b) derivada.....	89
Fig. 49. Curvas de termogravimetria para o os compósitos com e sem agente de acoplamento e comparação com a curva calculada, sendo a) % perda de massa com ampliação do 1° processo; b) derivada para: (-) PEAD/20FC/2EVA, (---) PEAD/20FC, (···) PEAD/20FC/2PEAM, (▲) curva calculada.....	90
Fig. 50. Curvas de primeira derivada do TG para os compósitos ampliadas nas regiões: a) perda de massa referente à fibra de Curauá, b) perda de massa referente ao PEAD, ambas comparadas à curva calculada para: (-) PEAD/20FC/2EVA, (---) PEAD/20FC, (···) PEAD/20FC/2PEAM, (▲) curva calculada.....	91
Fig. 51. Curvas da TG ampliadas na região de resíduos para o PEAD puro, fibra de curauá e comparação entre os compósitos e a curva média. Os resíduos foram calculados à 550 °C para: (-) PEAD/20FC/2EVA, (-.-) PEAD/20FC, (···) PEAD/20FC/2PEAM, (▲) curva calculada, (■) FC, (●) PEAD.....	93
Fig. 52. Curvas de DSC para todas as amostras durante: (a) primeira etapa de aquecimento, (b) segunda etapa de aquecimento e (c) etapa de resfriamento para (-) PEAD, (---) FC, (···) PEAD/20FC, (-.-) PEAD/20FC/2EVA, (-··-) PEAD/20FC/2PEAM. Todas as curvas foram normalizadas por uma linha base.....	96

Fig. 53. Curva de DSC durante a etapa de resfriamento na região da transição vítrea do polietileno de alta densidade para: (···) PEAD, (---) FC, (-·-) PEAD/20FC, (-··-) PEAD/20FC/2EVA, (-) PEAD/20FC/2PEAM.....	98
Fig. 54. Fluxo de calor em função do tempo para: (-) PEAD, (-·-) PEAD/20FC/2PEAM, (···) PEAD/20FC, (-·-) PEAD/20FC/2EVA. No detalhe mostramos o início da reação exotérmica de oxidação.....	99
Fig. 55. Porcentagem de absorção de umidade dos compósitos de PEAD reforçados com 20 % de FC.....	102
Fig. 56. Porcentagem de perda de umidade dos compósitos de PEAD reforçados com 20 % de FC.....	103
Fig. 57. Representação das reações Norrish tipo I e II.....	104
Fig. 58. Fotografias comparativas das amostras: (a) PEAD/20FC/2PEAM; (b)PEAD/2PEAM; (c) PEAD; após 0, 90 e 180 dias de envelhecimento e das amostras controle.....	106
Fig. 59. Espectro de reflectância relativa em função do tempo de degradação para as amostras: a) PEAD, b) PEAD/2PEAM; c) PEAD/20FC/2PEAM, sendo (-) amostra controle, (---) amostra não degradada, (. . .) amostra degradada em 3 meses e (...) amostra degradada por 6 meses.....	107
Fig. 60. Reação de enxertia do anidrido maleico no polietileno.....	108
Fig. 61. Microscopia óptica da superfície da amostra 78% PEAD/ 20% FC/ 2% PEAM controle e degradada após 90 e 180 dias de exposição.....	109
Fig. 62. Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de: PEAD (a,b,c), PEAD/ 2PEAM (d,e,f); PEAD/ 20FC/ 2PEAM (g,h,i).....	110
Fig. 63. Micrografias por MEV (fratura criogênica) das amostras controle e das amostras degradadas da formulação 78 % PEAD/ 20 % FC/ 2 % PEAM2 após 90 e 180 dias de exposição.....	111
Fig. 64. (a) Resistência à tração; (b) Módulo de Young para: (▲) PEAD/20FC/2PEAM, (■) PEAD e (●) PEAD/2PEAM, todos envelhecidos por 180 dias.....	112
Fig. 65. Esquema reacional da degradação oxidativa de uma poliolefina.....	112

Fig. 66. Representação esquemática da reação de reticulação (a) e de ciclização (b) (para PEAD, R = H).....	113
Fig. 67. Amostras expostas ao envelhecimento ambiental, sendo compostas PEAD/20FC/2PEAM nos períodos de a) controle, b) 0 dias, c) 90 dias, d) 180 dias; PEAD/20 FC em e) controle, f) 180 dias; e PEAD/20FC/2PEAM/aditivos em g) 180 dias.....	114
Fig. 68. Espectros de infravermelho ampliados na região entre 1500 e 1800 cm^{-1} da face exposta (FE) e face não exposta (FNE) para: a) PEAD, b) PEAD/2PEAM/aditivos, c) PEAD/20FC, d) PEAD/20FC/2PEAM/aditivos.....	115
Fig. 69. Comparação do índice de carbonila (a) e do índice de vinila (b) das faces exposta e não exposta dos corpos de prova em função do tempo de exposição: PEAD (\square), PEAD/2PEAM/aditivos (\blacksquare), PEAD/20FC (\triangle), PEAD/20FC/2PEAM/aditivos (\blacktriangle).....	116
Fig. 70. Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição: resistência à tração (a) e módulo sob tração (b) das amostras de PEAD, PEAD/2PEAM/aditivos, PEAD/20FC, PEAD/20FC/2PEAM e PEAD/20FC/2PEAM/aditivos.....	118
Fig. 71. Micrografias das regiões de superfície e fratura da amostra PEAD/20FC/2PEAM/aditivos: (a) e (c) sem exposição, (b) e (d) após 12 meses de exposição ambiental.....	119
Fig. 72. Espectros de reflectância relativa na região do UV-visível referente ao compósito não degradado (---) e exposto à radiação solar por 3 (···), 6 (····) e 9 (—) e 12 (---) meses: face exposta das amostras de a) PEAD/20FC, b) PEAD/20FC/2PEAM, c) PEAD/20FC/2PEAM/aditivos	120
Fig. 73. Espectro de absorção no UV-visível para o PEAD e PEAM.....	121
Fig. 74. Amostras expostas ao envelhecimento acelerado, sendo compostas de: (a) PEAD, (b) PEAD/2PEAM, (c) PEAD/20FC (0 semanas), (d) PEAD/20FC, (e) PEAD/20FC/2PEAM; todas em 6 semanas de exposição exceto a letra c.....	121

Fig. 75. Espectroscopia de absorção no UV-visível para as amostras: (a) PEAD, (b) PEAD/2PEAM, (c) PEAD/2PEAM/aditivos em 6 semanas de exposição artificial.....	122
Fig. 76. Espectroscopia de reflectância no UV-visível para as amostras: (a) PEAD/20FC, (b) PEAD/20FC/2PEAM, (c) PEAD/20FC/2PEAM/aditivos, em 6 semanas de exposição artificial.....	123
Fig. 77. Estrutura de alguns HALS mais usados.....	124
Fig. 78. Mecanismo sugerido para a ação estabilizante dos HALS.....	125

Capítulo I - Introdução

I-I. Introdução

As fibras sintéticas, já há algum tempo, têm sido extensivamente utilizadas pela indústria automobilística para promover o reforço de plásticos e borrachas. A substituição das fibras sintéticas por fibras vegetais é uma possibilidade bastante interessante por se tratar da substituição de um recurso não-renovável (fibra de vidro) por um recurso renovável (fibra natural) [1]. Além disso, as fibras sintéticas apresentam outras desvantagens em relação às fibras vegetais, dentre elas: alto consumo de energia durante sua produção, causam abrasão aos equipamentos de processamento e não são degradáveis, o que causa um problema no descarte dos materiais feitos a partir de fibras sintéticas [2]. A utilização de fibras vegetais como carga de reforço não é uma prática nova, porém nos últimos anos, com a escassez do petróleo e seus derivados, de maneira geral, têm se buscado um maior aproveitamento dos recursos naturais. As fibras vegetais apresentam como vantagens: baixa densidade, boas propriedades mecânicas específicas, não são abrasivas aos equipamentos de processamento e são biodegradáveis [3].

Entretanto, as fibras vegetais também apresentam desvantagens, como: decomposição térmica acima de 220 °C, alta flamabilidade em comparação à fibras de vidro e alta hidrofiliabilidade comparadas às matrizes termoplásticas mais comuns, como polipropileno e polietileno. Juta [2], Henequen [4], *Hemp* [5], Kenaf [6], Flax [7], Sisal [8], *Ramie* [9], Abacaxi [10], Coco [11] e Curauá [12] são exemplos dessas fibras, genericamente denominadas “fibras vegetais” que são empregadas como reforço em polímeros. Madeira, na forma de pó e grânulos, também é utilizada, porém como carga de enchimento [13,14].

O desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras curtas tem ampliado as aplicações econômicas dos materiais poliméricos principalmente em peças que exigem alta performance aliada à um bom acabamento superficial. Estes compósitos reforçados com fibras vegetais ou sintéticas são constituídos por uma matriz termorígida ou termoplástica e o agente de reforço; eles podem conter também cargas particuladas em combinação com as fibras, como por exemplo, as cargas minerais, as esferas ocas de vidro, etc. A denominação “fibra curta”

compreende as fibras que possuam um comprimento longitudinal de até 15 mm [15]. Este comprimento máximo distingue as fibras denominadas “curtas” daquelas que são consideradas “fibras longas” e também faz a distinção entre os compósitos que podem ser processados através de processos automatizados de larga escala como extrusão e moldagem por injeção, daqueles que são fabricados por processos semi-automatizados ou não automatizados como *hand lay-up*, *spray-up*, rotomoldagem, moldagem por compressão, termoformagem, etc. Neste sentido, a produção de compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas exhibe uma grande perspectiva de desenvolvimento e crescimento já que pode ser feita através de processos automatizados de larga escala, além de não gerarem efluentes durante o processo.

A incorporação de fibras vegetais, que possuem alto módulo de elasticidade como reforço, em termoplásticos tem como objetivos principais melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros, tais como resistência mecânica e módulo de elasticidade, e proporcionar maior estabilidade dimensional no produto acabado [16]. Esse efeito é chamado de “reforço por adição de fibras” e com ele, o desempenho mecânico de polímeros melhora consideravelmente, podendo assim serem utilizados em aplicações na qual o polímero puro teria grande chance de não resistir e falhar prematuramente. Estas melhoras proporcionadas pelas fibras aos polímeros levam à classificação destes materiais reforçados como materiais de engenharia.

A densidade também é um fator importante a ser considerado ao se optar por utilizar uma fibra vegetal como reforço em um polímero, pois em muitas aplicações finais são desejadas peças com excelentes propriedades mecânicas específicas (propriedades mecânicas divididas pelo valor de densidade do produto final) como, por exemplo, na indústria automobilística. Neste sentido, as fibras vegetais, como a fibra de Curauá, apresentam a vantagem de possuírem menor densidade do que a fibra de vidro proporcionando produtos acabados mais leves e, portanto de especial interesse nessas aplicações.

Além de todas as vantagens citadas acima, vale a pena ressaltar que o Brasil é um dos países que possui a maior biomassa disponível no mundo e a

maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que podem e devem ser melhor explorados [17].

I-1.1. A Produção de Fibras Vegetais no Brasil

O Brasil possui recursos naturais em abundância devido à suas condições climáticas favoráveis e solo fértil e, nesse sentido, uma grande variedade de fibras naturais são produzidas no país, tais como: banana, algodão, coco, sisal, piaçava, buriti, abacaxi, curauá, etc.

Depois de Índia e Equador, o Brasil é o terceiro maior produtor de banana do mundo. A variedade mais cultivada é a *Musa cavendishi* popularmente conhecida como “nanicão”. O estado de São Paulo é o maior produtor de fibras de banana (95.000 toneladas de fibras por ano), porém nos últimos cinco anos o cultivo tem se disseminado por outros cantos do país, principalmente nas regiões sudeste e nordeste, devido ao surgimento de novas tecnologias motivadas pelo uso de matérias primas oriundas de fontes renováveis no setor automotivo [1].

A fibra de coco é obtida principalmente na região norte do país. Incentivos têm sido feitos por diferentes organizações no Brasil para aumentar a produção desta fibra como, por exemplo, pelo programa POEMA, *Poverty and Environment in the Amazon*, no qual uma de suas indústrias, a POEMA-TEC, vem utilizando tecnologia alemã para a melhoria das condições de extração da fibra. Um aspecto importante a ser considerado, é a obtenção de fibras da casca do coco verde que ao contrário do coco seco que, tradicionalmente é utilizado para a extração de pó e fibras, é descartada em lixões e aterros causando sérios problemas ambientais devido ao seu grande volume. Sendo assim, o processo de obtenção da fibra da casca do coco verde possibilita a redução da deposição de resíduos sólidos em aterros sanitários e proporciona uma nova opção de rendimento junto aos sítios de produção [18].

O algodão representa 46% da produção mundial de fibras naturais e 57% da produção de fibras no Brasil. O Brasil produziu em 2004 aproximadamente 520.000 toneladas de fibra de algodão enquanto que em 1990, a produção era de

apenas 38.000 toneladas. Segundo dados do IBGE, o crescimento na produção de algodão no biênio 2003-2004 foi 46.5% maior do que o esperado [19].

O Brasil é o terceiro maior produtor de fibra de abacaxi do mundo ficando atrás apenas das Filipinas e da Tailândia produzindo aproximadamente 7% da produção mundial. De acordo com dados do IBGE, a produção de abacaxi no ano de 2004 foi de 1,43 milhões de toneladas, sendo que as exportações corresponderam a 1% deste total [20].

Atualmente o Brasil é o maior produtor de fibra de sisal (*Agave sisilana*) do mundo e a Bahia é responsável por 80% da produção da fibra no país. Aproximadamente um milhão de pessoas na região nordeste vive do cultivo do sisal sendo, portanto esta, uma fibra de alto valor econômico para o país [21].

Além de todas estas fibras citadas acima, o Brasil possui algumas variedades de fibras oriundas genuinamente do Brasil e, dentre elas está o Curauá.

I-I.II. A Fibra de Curauá

Uma fibra pode ser definida como um corpo flexível, macroscopicamente homogêneo, com alta razão comprimento/espessura e com pequeno corte transversal [22]. As fibras vegetais são classificadas de acordo com a parte da planta que as originaram, sendo elas: fibras da semente (algodão), fibras do caule (juta, flex, hemp), fibras das folhas (banana, sisal, curauá) e fibras do fruto (côco) [23].

O curauá, nome científico *Ananas erectifolius*, é uma bromeliácea da região da Amazônia, Fig. 1a. Suas folhas possuem 1,5 a 1,7 m de comprimento e 4 cm de largura, são duras e eretas e possuem a superfície lisa [24]. A fibra extraída de suas folhas é leve e resistente, apresentando inúmeras aplicações na indústria como, por exemplo, em revestimentos de automóveis, Fig. 1b [25].

O estudo mais antigo da fibra de curauá (FC) data de 1999 [26]. Neste estudo foi feita a caracterização de duas variedades distintas do curauá: o curauá roxo e o curauá branco. Resultados mostraram que as propriedades mecânicas

destas duas variedades, tais como módulo de Young, tensão na força máxima e deformação na ruptura, são muito semelhantes, assim como também seus respectivos teores de absorção de umidade.

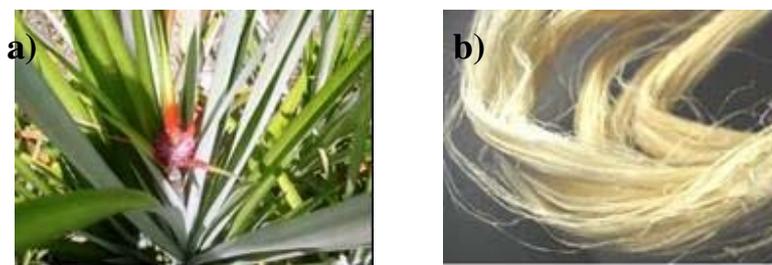


Fig. 1. a) Foto da planta Curauá-branco; **b)** Fibras de Curauá, após extração seguida de secagem (extraídas do Curauá-branco).

A fibra de Curauá, como qualquer fibra de origem vegetal, é composta por celulose, hemicelulose, lignina e pectina que, por se tratarem de compostos polares, conferem à fibra um caráter hidrofílico. A caracterização das fibras de Curauá quanto ao teor de cada um de seus componentes é dado na Tab. 1.

Tab. 1. Composição de algumas fibras vegetais [27].

Composição (%)	Algodão	Juta	Linho	Ramie	Sisal	Curauá
Celulose	82,7	60,0	64,1	68,6	65,8	73,6
Hemicelulose	5,7	22,1	16,7	13,1	12	9,9
Holocelulose	88,4	82,1	80,8	81,7	77,8	83,5
Pectina	5,7	0,2	1,8	1,9	0,8	-
Lignina	-	15,9	2,0	0,6	9,9	7,5
Teor de Cinzas	0,6	1,0	1,5	0,3	-	0,9
Umidade	10,0	10,3	10,0	10,0	11	7,9

Cada fibra é composta por uma grande quantidade de células, que formam microfibrilas cristalinas baseadas em celulose e conectadas por lignina amorfa e hemicelulose, formando uma camada completa. Várias destas camadas constituem a parede primária e as três paredes secundárias, Fig. 2. Estas paredes celulares diferem em sua composição (razão entre celulose e lignina/hemicelulose) e orientação das microfibrilas de celulose [28].



Fig. 2. Representação esquemática da estrutura das fibras vegetais [28].

A caracterização mecânica das fibras de Curauá feita por Femoselli e cols. mostrou que a resistência à tração específica das fibras de curauá é próxima à das fibras de vidro, apresentando resistência à tração específica de $900 (\pm 200) \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ frente a $880-1830 \text{ MPa g}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ para as fibras de vidro [29,30]. Por isso, são consideradas as substitutas ideais das fibras de vidro em algumas aplicações, superando o Sisal em duas vezes e a Juta em nove vezes [29] Estas propriedades estão reunidas na Tab. 2.

Tab. 2. Propriedades mecânicas de algumas fibras de reforço [29].

Tipo de Fibra	Densidade (g/cm^3)	Tensão na força máxima (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Alongamento (%)
Curauá²⁹	1,1 ($\pm 0,1$)	636-1000	36 \pm 10	3 \pm 1
Algodão	1,5-1,6	287-597	5,5-12,6	7,0-8,0
Juta	1,3	393-773	26,5	1,5-1,8
Linho	1,5	345-1035	27,6	2,7-3,2
Ramie	-	400-938	61,4-128	3,6-3,8
Sisal	1,5	511-635	9,4-22	2,0-2,5
Vidro (E)*	2,5	2000-3500	70,0	2,5
Vidro (S)**	2,5	4570	86,0	2,8
Aramida	1,4	3000-3150	63,0-67,0	3,3-3,7
Carbono	1,4	4000	230-240	1,4-1,8

* Aplicações elétricas, ** Aplicações militares.

A fibra de Curauá, devido às suas excelentes propriedades mecânicas específicas, é capaz de reforçar termoplásticos como o polipropileno [31,32] e a poliamida-6 [3,33]. Estudos nesta área feitos pelo LPCR resultaram em duas patentes, com matrizes de polipropileno pós-consumo e nylon-6 [34,35].

I-I.III. Compósitos de matrizes termoplásticas reforçados com fibras vegetais

Os compósitos são materiais heterogêneos multifásicos, formados por, pelo menos, uma fase contínua e uma fase descontínua [36]. A fase contínua é um polímero responsável pela transferência de esforços e denominada matriz polimérica. A fase descontínua é chamada de carga (em inglês *filler*). Esta definição é bem ampla e, de modo geral, existem três pontos importantes que devem ser levados em consideração para uma definição mais precisa de um material compósito:

- (i) Os compósitos são constituídos de dois ou mais componentes fisicamente distintos e mecanicamente separáveis.
- (ii) Podem ser processados através da mistura de seus componentes individuais de maneira que a dispersão na matriz seja feita de maneira controlada para a obtenção de propriedades adequadas.
- (iii) As propriedades finais do compósito devem ser superiores e em alguns requisitos únicas em relação às propriedades de seus componentes individuais.

Este último ponto tem especial importância quando tratamos de compósitos. Em sistemas onde a matriz polimérica é reforçada por fibras vegetais, a fibra e o polímero combinam algumas propriedades físicas e mecânicas para gerar um novo material com novas propriedades. As fibras vegetais possuem alta resistência mecânica e alto módulo de elasticidade e os termoplásticos normalmente possuem elevada resistência a agentes químicos e ambientais. A combinação fibra-polímero, portanto, é capaz de gerar um material com boas propriedades mecânicas e com a alta resistência a agentes químicos [37].

Devido às propriedades individuais dos elementos constituintes de um compósito serem distintas, suas propriedades finais serão extremamente dependentes de alguns fatores como:

1. Características intrínsecas do reforço, incluindo sua geometria (tamanho e formato de partícula, distribuição de tamanho e razão de aspecto), área superficial e porosidade, propriedades físicas, mecânicas, químicas, térmicas, ópticas, elétricas, dentre outras propriedades.
2. Tipos e intensidade das interações entre as diversas fases presentes; a interação entre as fases afeta a adesão e a transferência de tensão da matriz para a fibra. As interações interfaciais estão também relacionadas com as características superficiais do reforço, como tensão superficial e reatividade superficial. Estes parâmetros governam a molhabilidade e a dispersão das fibras na matriz.
3. O método de incorporação das fibras no polímero fundido e sua distribuição no produto acabado, ou seja, os métodos de processamento utilizados para a confecção dos compósitos.

As propriedades finais de um compósito polimérico reforçado com uma fibra vegetal dependerão fortemente das propriedades dos componentes individuais, da quantidade (%) de reforço presente no compósito e principalmente, da interação entre a matriz e o reforço, ou seja, da região de interface. A interação química entre a matriz e o reforço determina até que ponto as propriedades mecânicas do compósito serão mantidas em serviço. Dependendo do tipo de interação que houver na interface, as tensões localizadas que se concentram nessa região podem funcionar como pontos de tensão ocasionando a falha prematura no material.

Fibras naturais possuem caráter hidrofílico e, portanto, são incompatíveis com polímeros de caráter hidrofóbico como o PEAD. Tal incompatibilidade entre

as fibras e matriz polimérica é responsável por propriedades mecânicas insatisfatórias. A modificação física ou química da superfície da fibra pode ser realizada para a obtenção de um compósito com propriedades desejáveis [5].

Os métodos físicos de modificação compreendem processos que não alteram a composição química das fibras, mas sim apenas as propriedades estruturais e superficiais dessas, como por exemplo, o estiramento, a calandragem, o tratamento térmico e a produção de fios híbridos. Os métodos químicos, por sua vez, permitem realizar diversas modificações nas fibras, dependendo do tratamento. O uso de silanos, isocianatos e impregnação das fibras com polímeros são muito utilizados [38].

Além do tratamento das fibras, pode-se realizar o tratamento da matriz ou a utilização de um agente de acoplamento, que venha a atuar na interface polímero-fibra promovendo a adesão entre as duas fases. O agente de acoplamento mais utilizado para este fim é o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEAM) [39,40,41]. Interações entre os grupos anidrido do PEAM e os grupos hidroxila das fibras alteram a energia superficial do reforço para permitir molhabilidade. Essa forte interação que ocorre entre fibra e a matriz com a adição do agente de acoplamento é tanto de natureza física (ligação de hidrogênio) como química (ligação do tipo éster) que se forma entre as fibras de celulose e o agente de acoplamento. A cadeia de polietileno do PEAM se difunde no interior da matriz polimérica enquanto que os grupos polares do anidrido maleico formam ligações covalentes e interações do tipo ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila das fibras, Fig. 3 [42].

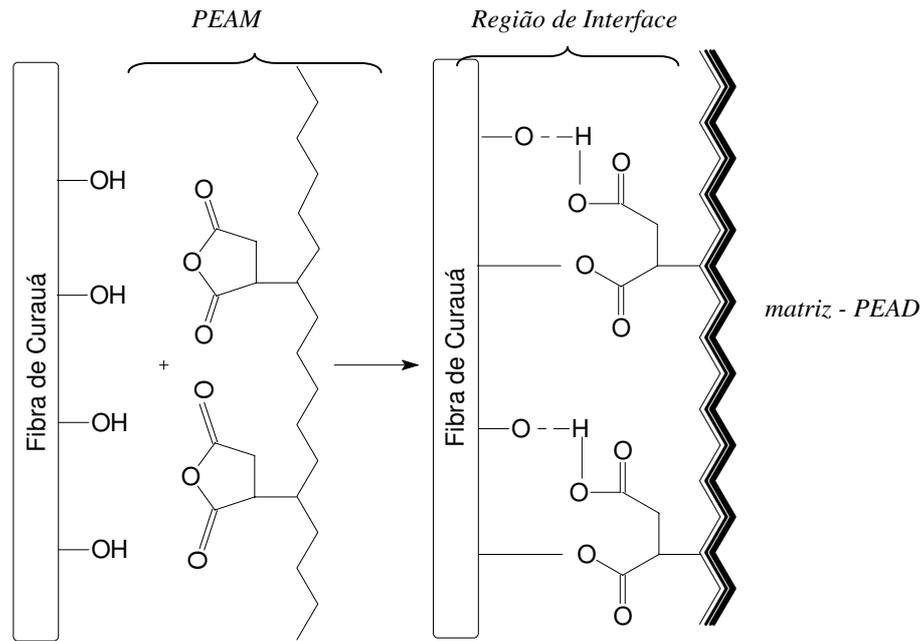


Fig. 3. Representação hipotética da região de interface entre a fibra de curauá e o PEAM [42].

I-I.IV. Interface fibra-polímero

A estrutura e as propriedades da interface fibra-matriz tem importância fundamental não só no comportamento físico e mecânico dos polímeros como também nas características reológicas e de resistência à degradação, sorção e difusão, entre muitas outras propriedades dos compósitos.

A extensão da adesão entre a fibra e o polímero está relacionada com vários fatores que envolvem adsorção e molhabilidade. Os fatores que estão relacionados com a adsorção do polímero na superfície das fibras são forças intermoleculares, orientação molecular/conformação na interface e mobilidade das cadeias poliméricas. Já os fatores como ângulo de contato e tensão superficial são os parâmetros que estão relacionados com a molhabilidade [43].

Para uma gota de líquido sob uma superfície sólida, a equação de Young (1) exige as tensões interfaciais nas interfaces: sólido-vapor, γ_1 , líquido-vapor, γ_2 , e na interface sólido-líquido, γ_{12} , sendo θ o ângulo de contato, que é uma medida do grau de molhabilidade assumindo como o ângulo zero a molhabilidade ideal.

A tensão superficial crítica, γ_c , é a tensão superficial de um líquido que exhibe ângulo de contato zero com uma superfície sólida. Um líquido (polímero fundido)

que possua uma tensão superficial menor do que a tensão superficial crítica do sólido molhará a superfície. Cargas inorgânicas não-modificadas podem possuir tensões superficiais muito altas ($\gamma > 200 \text{ mJ m}^{-2}$), enquanto que os polímeros como o polietileno possuem baixa tensão superficial ($\gamma < 50 \text{ mJ m}^{-2}$). Dessa maneira, polímeros no estado fundido irão se espalhar sobre a superfície destas cargas a menos que γ_c da carga seja reduzida por camadas de água adsorvida ($\gamma = 21,8 \text{ mJ m}^{-2}$), por contaminação com impurezas de baixa tensão superficial, ou por irregularidades presentes na superfície [43].

O necessário para minimizar o ângulo de contato e maximizar o trabalho de adesão, W_a , é mostrado na equação de Young-Dupré (1):

$$\begin{aligned} W_a &= \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_{12} \\ W_a &= \gamma_2(1 + \cos \theta) \end{aligned} \quad (1)$$

A equação de Good-Girifalco (2) [43] indica as considerações necessárias para minimizar a tensão interfacial, γ_{12} :

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{0.5} \\ W_a &= 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{0.5} \end{aligned} \quad (2)$$

Na Equação 2, Φ é um parâmetro de interação que depende da polaridade. A polaridade é definida como a razão entre a componente polar da tensão superficial e a tensão superficial total. Sabe-se que valores finitos de γ_{12} e baixos valores de W_a são resultados de disparidade de polaridades, como por exemplo, no compósito de polietileno reforçado com fibra de Curauá onde o polietileno é um polímero apolar e de superfície hidrofóbica enquanto que a fibra de Curauá possui uma superfície polar e hidrofílica. A modificação superficial das fibras pode reduzir γ_{12} , modificando o γ_c da fibra, e reduzindo a diferença de polaridade entre a fibra e a matriz.

A modificação da superfície das fibras pode ser feita de diversas maneiras como: através da introdução de novos grupos funcionais ou modificação dos já existentes, por oxidação, tratamento térmico, tratamento com plasma, deposição de vapor, troca iônica ou pelo uso de aditivos que possam reagir ou interagir com ambas as fases presentes, a matriz polimérica e/ou a fibra. Neste projeto tem-se utilizado esta última alternativa para proporcionar adesão entre a fibra de Curauá e o PEAD, ou seja, adição de polietileno enxertado com anidrido maleico (PEAM) no compósito durante a etapa de extrusão.

I-I.V. Polietileno de alta densidade

Os polietilenos abrangem uma faixa de densidades de 0.917 a 0.965 g cm⁻³, porém o polietileno de alta densidade (PEAD) é o tipo de polietileno mais utilizado na confecção de compósitos reforçados com fibras. O PEAD é um polímero altamente linear e sua estrutura compacta lhe confere uma alta densidade. O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero linear obtido a partir do eteno em um processo catalítico denominado Ziegler-Natta [44].

O polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) possuem maior grau de ramificações em suas cadeias o que lhes confere um menor grau de cristalinidade do que o PEAD. O polietileno é produzido em ambas as formas: homopolímero e copolímero, sendo que nestes últimos, são utilizados co-mônômeros α -olefínicos para modificar as propriedades dos homopolímeros, frequentemente visando aumentar a resistência do polímero ao *stress-cracking*. O PEAD apresenta um balanço adequado entre resistência química, propriedades mecânicas e custo, o que o torna viável para a utilização como matriz em compósitos reforçados com fibras vegetais [37].

O PEAD é um termoplástico que apresenta alta resistência ao impacto e boa resistência a solventes químicos. Sua polimerização pode ocorrer por três rotas diferentes: polimerização em suspensão (slurry), polimerização em solução e polimerização em fase gasosa. O processo em suspensão produz somente PEAD, enquanto que os demais permitem a produção de PEAD ou PEBDL. A entrada no

mercado dos catalisadores metallocênicos, em meados da década de 90, abriu caminho para uma nova série de compostos poliolefínicos, os chamados mPE, os quais permitem a combinação de propriedades, antes restritas exclusivamente ao PEBD ou ao PEAD [45].

De modo geral, o PEBD é destinado para aquelas aplicações que exigem flexibilidade e transparência, enquanto que o PEAD atende às aplicações que exigem rigidez, resistência mecânica e a solventes [46]. O PEAD apresenta temperatura de fusão (T_m) na faixa de 120-130 °C e, portanto, pode ser utilizado na fabricação de compósitos reforçados com fibras vegetais sendo que, devido à baixa temperatura de degradação das fibras naturais (200 °C), estas só podem ser processadas com termoplásticos que fundam abaixo desta temperatura [4].

I-I.VI. Propriedades mecânicas dos compósitos

A utilização de filamentos de comprimento contínuo é a maneira mais eficaz de se promover o empacotamento adequado das fibras empregadas como reforço em compósitos. Supondo que fibras de seção cruzada circular, ou seja, fibras que “se tocam” umas as outras estejam empacotadas formando um hexágono regular fechado ideal, a fração volumétrica de fibras V_f atingida seria 0,91. Na prática vê-se que existem muitos feixes – *bundles* – Fig. 4, de fibras alinhados mecanicamente e a distribuição ideal fica restrita à apenas algumas regiões. Isto faz com que valores de V_f maiores que 0,65 sejam difíceis de serem encontrados [47].

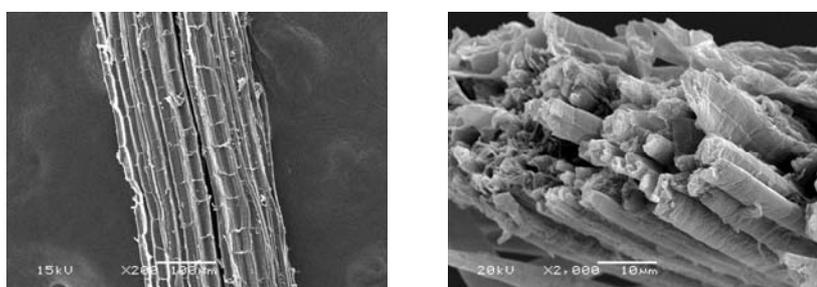


Fig. 4. MEV de uma única fibra de Curauá: **a)** vista lateral, **b)** vista superior após fratura criogênica.

O agrupamento das fibras em feixes leva à heterogeneidade na distribuição das fibras sendo que o número de microfibrilas que podem estar conectadas ao feixe varia. Um fato interessante é que, quando V_f é comparativamente baixo, a distância entre as fibrilas é frequentemente menor do que seu diâmetro, ou seja, 10 μm . Esta constatação se torna importante se a estrutura da matriz polimérica é afetada pela presença das fibras na interface, como por exemplo em fenômenos de transcristalinidade [48].

As propriedades de compósitos onde as fibras estão alinhadas em uma única direção serão claramente anisotrópicas. A resistência, rigidez, expansão térmica e condutividade elétrica terão valores totalmente diferentes nas direções paralela e perpendicular ao empacotamento das fibras.

A isotropia poderia ser obtida através da obtenção de um compósito a partir de finas lâminas unidirecionais. Se as propriedades de tais lâminas são conhecidas, as propriedades do compósito podem ser pré-determinadas e produzidas colocando-se as lâminas em uma seqüência aceitável e girando-as em ângulos apropriados. Compósitos com estruturas laminadas são utilizados em aplicações que exigem compósitos de alta performance, como por exemplo em aplicações aeroespaciais e outras aplicações estruturais onde alta resistência e rigidez são fatores essenciais [47].

I-I.VII. Efeito de reforço pela adição de fibras contínuas – Módulo de Young longitudinal

O módulo de Young, também conhecido como módulo de elasticidade, é um parâmetro que está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, entretanto não pode ser utilizado como sinônimo de rigidez, pois esse último inclui a influência do momento de inércia [49]. O módulo de elasticidade é obtido através da inclinação da curva tensão x deformação à baixas porcentagens de deformação, ou seja, até 0,2 % de deformação. O módulo é uma propriedade aditiva, ou seja, com o aumento da quantidade de fibras, há um aumento linear no valor do módulo. O tratamento teórico mais freqüentemente utilizado para prever

tais propriedades é a chamada “Regra de Mistura”, onde numa primeira aproximação o módulo longitudinal e a resistência à tração do compósito na direção paralela às fibras são dados pela equação 3 e 4:

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (3)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m' \cdot (1 - V_f) \quad (4)$$

E_c , E_f e E_m são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da matriz polimérica; σ_f e σ_c são as resistências à tração do compósito e da fibra; σ_m' é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e V_f é a fração em volume da fibra. As equações 3 e 4 são validas para fibras longas, todas alinhadas em uma única direção e ensaiadas na direção do alinhamento. Na prática, sabe-se que esta situação não ocorre, pois nem todas as fibras estarão alinhadas ou serão solicitadas na direção de sua orientação, portanto desvios em relação à esta equação podem ocorrer.

I-I.VIII. Compósitos de poliolefinas reforçados com fibras vegetais

Santos et al. [3] estudaram os compósitos de poliamida-6 (PA-6) reforçados com fibra de Curauá nos teores de 20, 30 e 40 wt% e em dois diferentes tamanhos de fibra, 0,1 ou 10 mm. Para melhorar a adesão entre a PA-6 e a superfície das fibras os autores realizaram dois tratamentos distintos na superfície das fibras: plasma de N₂ e mercerização com NaOH. Os autores concluíram que o material sem secagem apresentou melhor adesão entre a fibra e matriz e que o teor de 20 wt % de fibra de curauá apresentou melhores propriedades mecânicas do que teores mais elevados de fibra.

Comparando o compósito reforçado com o polímero puro, o compósito reforçado apresentou um grande aumento no módulo de elasticidade tanto na tração como na flexão enquanto que na tensão na força máxima e impacto não houve alteração significativa. Os tratamentos das fibras com plasma de N₂ e com soda cáustica melhoraram as propriedades mecânicas como um todo, sendo que

este último tratamento se mostrou mais eficiente para os compósitos, porém com a desvantagem de gerar efluentes durante o processo. A utilização de fibras longas também provocou melhoras nas propriedades mecânicas do compósito provavelmente devido a maior razão de aspecto destas fibras. E, finalmente, os autores concluíram que a escolha do equipamento de processamento adequado tem vital importância nas propriedades mecânicas do compósito. O equipamento que transmitiu maior energia mecânica específica (SME) melhorou a dispersão e a distribuição das fibras devido ao maior cisalhamento.

Choudhury et al. [50] investigaram o efeito das fibras de sisal, utilizadas como reforço em matriz de PEAD, na cinética de cristalização e morfologia do polímero assim como na variação das propriedades mecânicas com o incremento do teor de fibras no compósito. Inicialmente os autores constataram que a temperatura de fusão do PEAD no compósito foi menor do que no PEAD puro e que quanto maior o teor de fibras no compósito, menor o valor de temperatura de fusão. Isto foi atribuído a um forte efeito de nucleação na superfície das fibras encurtando assim o tempo requerido para que ocorresse a cristalização do PEAD. A morfologia do PEAD foi avaliada em um microscópio óptico com luz polarizada, onde as amostras foram aquecidas até 170 °C à 10°C/min, mantidas a esta temperatura por 10 min e então resfriadas rapidamente até 116 °C à 100 °C/min, permitindo uma cristalização isotérmica. Eles verificaram pelas micrografias que a nucleação dos esferulitos de PEAD, assim como o crescimento da região transcristalina, ocorre ao longo da interface fibra-matriz. Observaram que a morfologia cristalina na interface fibra-matriz não é a mesma da morfologia dos cristais no *bulk* do polímero: a camada transcristalina cresce de maneira isotérmica na interface fibra-matriz enquanto que o *bulk* polimérico permanece no estado fundido. Quanto às propriedades mecânicas, todos os compósitos apresentaram resultados superiores ao PEAD. Com 20 wt% de fibras de sisal, a resistência à tração, o módulo sob tração, a resistência à flexão e o módulo sob flexão aumentaram 27, 41, 26 e 58 % respectivamente. Em teores inferiores a 10 wt%, a dispersão das fibras foi ineficiente o que resultou em baixas transferências

de tensões. Em teores acima de 15 wt% a tendência de interação fibra-fibra aumentou significativamente esta transferência de tensão.

Fabiyi et. al [51] estudaram os efeitos do envelhecimento ambiental e acelerado na aparência visual e as mudanças químicas nos compósitos de polietileno (PEAD) e polipropileno (PP) reforçados com pó de madeira. Os ensaios de envelhecimento acelerado foram conduzidos em *weatherometers* contendo lâmpadas UVA e do tipo arco de xenônio e com *spray* de água. Já o envelhecimento ambiental foi realizado mantendo-se as amostras expostas às condições ambientais por um período de dois anos. A observação visual das amostras degradadas mostrou que os compósitos de PP e PEAD reforçados com pó de madeira embranqueceram com o tempo. As amostras expostas ao envelhecimento ambiental embranqueceram inicialmente (nos primeiros 8 meses) e então começaram a escurecer quando fungos e outras impurezas foram se depositando em sua superfície. Micrografias feitas por SEM mostraram a presença de fissuras tanto nos compósitos de PP como nos compósitos de PEAD nos dois tipos de exposição estudados. As fissuras, segundo os autores, são causadas por fenômenos de cisão de cadeia que ocorrem nos polímeros devido aos processos de degradação, como por exemplo a foto-oxidação. A cisão de cadeia em polímeros ocorre nos domínios cristalinos que podem sofrer fissuras ou se contraírem entre a superfície e as camadas internas do polímero. Através de medidas colorimétricas utilizando o sistema CIE-LAB, os autores constataram que os compósitos de matriz PEAD exibiram menor mudança de cor total e menor embranquecimento, quando comparados aos compósitos de matriz PP durante o envelhecimento.

Vasquez et al.[52] avaliaram o efeito das condições de processamento utilizadas em uma extrusora dupla-rosca co-rotante e interpenetrante nas propriedades dos compósitos feitos a partir de um polímero biodegradável (polímero comercial à base de amido) e 15 % de fibras de sisal. Os autores variaram as temperaturas nas diversas zonas de aquecimento da extrusora e a rotação das roscas utilizadas no processo. As rotações testadas foram de 25, 60 e 80 rpm. As propriedades mecânicas do compósito aumentaram quando a rotação

da rosca foi mudada de 25 para 60 rpm, porém ao se aumentar de 60 para 80 rpm, elas diminuíram. A diminuição das propriedades mecânicas que ocorreu quando se utilizou uma alta rotação, foi atribuída à degradação termo-mecânica da matriz causada pela maior taxa de cisalhamento imposta pela rosca. Em relação aos parâmetros geométricos da fibra foi observado que, com o aumento da rotação da rosca houve maior quebra das fibras, ou seja, houve uma diminuição em seu comprimento (L), porém a razão de aspecto do compósito (razão L/D) aumentou devido à ocorrência de fibrilação, o que implica em uma redução acentuada do diâmetro (D) das fibras. Com o aumento da razão de aspecto, o módulo de elasticidade também aumentou o que é perfeitamente compreensível, pois quanto menor o número de extremidades de fibras, mais eficiente será a capacidade da fibra em absorver a tensão aplicada. E, finalmente, houve uma melhora nas propriedades de impacto do compósito quando se aumentou a temperatura de processamento até 185 °C. Acima desta temperatura, a perda nas propriedades de impacto pôde ser explicada devido à decomposição térmica do compósito.

Nayak *et al.* [53] estudaram o efeito do teor de fibras e o efeito da adição de agente de acoplamento nos compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com fibra de juta. Os autores observaram que as propriedades mecânicas dos compósitos aumentaram linearmente de 0 a 30% de fibra devido ao efeito de reforço promovido pela fibra, no entanto, ocorreu um pronunciado decréscimo nas propriedades mecânicas quando aumentou-se a quantidade de fibras de 30 para 45 %, devido a formação de microfissuras na interface e da propagação não uniforme da tensão aplicada devido a aglomeração de fibras na matriz. A adição de 1% de polietileno enxertado com anidrido maleico (PEAM) nesse compósito aumentou consideravelmente as propriedades mecânicas de tração (38%), flexão (45%) e impacto (67%).

Mohanty e Nayak [8] fizeram também um estudo do comportamento mecânico e morfológico de compósitos de PEAD reforçados com fibra de sisal e obtiveram resultados similares aos do compósito de PEAD–fibra de juta. A análise do espectro de infravermelho dos compósitos mostrou que, para os compósitos

compatibilizados com PEAM, além dos picos característicos do polietileno e da fibra, foi observado um pico em 1751 cm^{-1} que é típico de ligação éster na interface, mostrando que houve a formação de uma ligação covalente entre os grupos do anidrido maleico do PEAM e os grupos hidroxila das fibras.

Wu *et al.*[54] analisaram o efeito da adição de fibras de bagaço de cana e de farinha de madeira em compósitos preparados com PEAD reciclado (RPEAD) e como o tipo/concentração de agente de acoplamento afeta as propriedades do compósito. Quando 30 % de fibra foi adicionado ao compósito, o módulo aumentou 50 % em relação ao RPEAD puro, porém a resistência à tração e a resistência ao impacto diminuíram. A perda de tensão, segundo os autores, foi compensada pela adição de agente de acoplamento (PEAM). No sistema RPEAD/fibra de bagaço de cana, as propriedades mecânicas apresentaram um máximo com o aumento da quantidade de PEAM de 0 – 4,5 %. Com 1,5 % de agente de acoplamento a resistência à tração aumentou 40 % o que foi atribuído á um aumento da compatibilidade entre o RPEAD e a fibra de bagaço de cana, promovida pela adição de agente de acoplamento.

Kortschot *et al.*[55] utilizaram um modelo semi-empírico para prever a resistência à tração de compósitos de PEAD reforçados com fibras naturais (farinha de madeira, *hemp* e casca de arroz) ou fibras sintéticas (fibra de vidro). A análise das micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura mostrou que, a fratura que ocorre nestes compósitos quando é aplicada uma tensão mecânica ocorreu com o puxamento das fibras e posterior fratura da matriz. O modelo prevê que a capacidade de transferência de tensão da matriz para o reforço tem um limite de acordo com a quantidade e razão de aspecto de fibra no compósito. As fibras apresentaram razões de aspecto semelhantes (fibra de vidro 15,7; farinha de madeira 15,3; *hemp* 11,7; fibra de casca de arroz 14,2). Quanto às propriedades mecânicas, foi observado um aumento inicial na resistência à tração do material termoplástico. Este aumento atingiu um patamar no intervalo de 30 - 40% de fibra no qual, subseqüentemente, a resistência à tração do compósito começou a diminuir com a adição de maiores quantidades de fibras o que foi atribuído á maiores interações fibra-fibra no compósito.

Kim *et al.* [56] investigaram o efeito de dois agentes de acoplamento distintos: polietileno enxertado com anidrido maleico (PEAM) e polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPAM), em compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçados com dois tipos diferentes de fibras: fibra de casca de arroz e farinha de madeira. A resistência à tração e o módulo do compósito contendo PEAM foi significativamente superior ao compósito contendo PPAM em todos os casos, o que foi atribuído á uma maior miscibilidade do PEAM na matriz polimérica. Pelo mesmo motivo, o PPAM não provocou nenhum efeito na resistência ao impacto para estes materiais enquanto que o PEAM provocou um efeito de enrijecimento.

Gomes *et al.* [57,58] estudaram o efeito do tratamento alcalino da fibra de curauá nas propriedades mecânicas do compósito com uma resina termoplástica biodegradável com propriedades hidrofílicas que se constituía de uma blenda de policaprolactona (PCL) e fibra de casca de milho (carga composta majoritariamente de D-frutose). A resistência à tração do compósito com 10% de fibra de curauá tratada com NaOH foi muito semelhante àquela do compósito com fibra não-tratada, o maior aumento foi da ordem de 3%. Entretanto, a deformação na ruptura dos compósitos compatibilizados dobrou em relação aos não compatibilizados o que foi atribuído á maior hidrofiliçidade da fibra promovida pelo tratamento alcalino melhorando a interação interfacial com a resina hidrofílica adicionada.

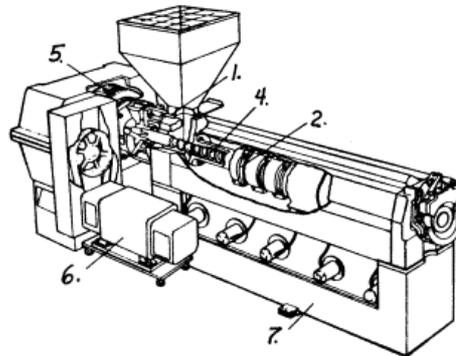
Vários aspectos da fibra de curauá foram estudados por Satyanarayana [59] tais como as propriedades físicas, químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas. Foi observado que o comportamento das curvas de tensão deformação dos compósitos depende fortemente do diâmetro da fibra. Um aumento no diâmetro da fibra de 26 para 64 μm causou um decréscimo na resistência à tração de 58% e uma redução no módulo de Young de 69%, porém não houve alteração na % de deformação do compósito. Com base em outras referências, os autores afirmam que, com a variação do diâmetro da fibra, ocorre também a variação de outros parâmetros estruturais que afetam as propriedades mecânicas da fibra.

I-I.IX. Processos de transformação de termoplásticos: extrusão e injeção

I-I.IX.I. *Extrusão de termoplásticos*

A extrusão é um processo contínuo que envolve o transporte, plastificação e mistura de um ou mais materiais poliméricos. A extrusão é o tipo de processamento mais empregado nas indústrias de transformação de polímeros por ser um processo contínuo e de larga escala, além de ser um método de baixo impacto ambiental, uma vez que não usa solvente e nem gera resíduos. O processamento por extrusão permite que se faça a incorporação de aditivos, cargas e pigmentos em polímeros assim como a reciclagem dos mesmos.

Uma extrusora pode ser mono ou dupla-rosca, co- ou contra-rotante e interpenetrante ou não-interpenetrante, Fig. 5. Uma extrusora dupla-rosca é mais adequada para a produção de materiais multicomponentes tais como blendas e compósitos devido ao maior cisalhamento gerado e promover uma melhor mistura entre os componentes presentes na formulação.



- 1) Seção do canhão e da alimentação.
- 2) Mecanismos de calor-entrada-extração do canhão.
- 3) Sistemas de controle do canhão e da temperatura das substâncias (não mostrado).
- 4) Rosca ou parafuso.
- 5) Caixa de engrenagens e rolamento de pressão.
- 6) Movimentação.
- 7) Base.

Fig. 5. Representação esquemática de uma extrusora [60].

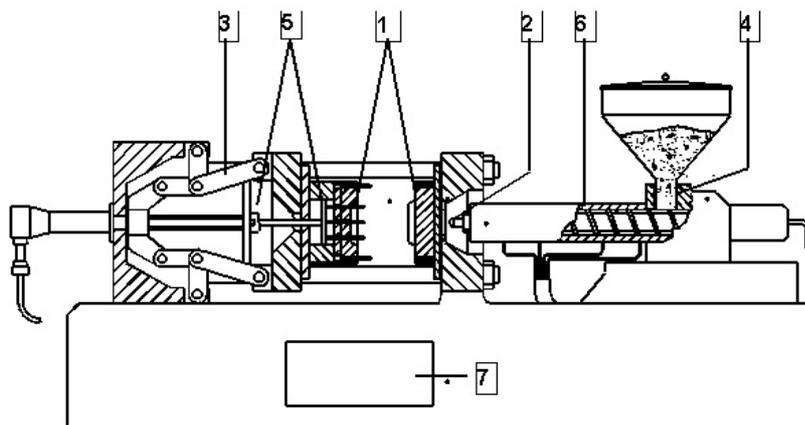
Durante o processo de extrusão, os polímeros são normalmente submetidos a um severo tratamento térmico, à alta pressão e sob forte cisalhamento, sendo o teor de umidade adequadamente controlado pelo sistema de degasagem à vácuo. As condições de processamento, tais como temperaturas das zonas de aquecimento e velocidade de rotação da rosca e do side-feeder (alimentador lateral), devem ser pré-determinadas. Estas variáveis influenciarão diretamente nas propriedades físico-químicas do material extrudado [61].

Uma extrusora contém diversos elementos básicos, dentre eles estão [62]:

- **Funil de alimentação:** Deve possuir formato adequado para alimentação de diferentes tipos de matérias primas: pellets, pó, fibras, grânulos, etc.
- **Canhão e rosca:** Devem possuir o comprimento necessário para produzir pressão, plastificação e transmissão de calor.
- **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 homogenizada.
- **Rosca:** O perfil da rosca, ou seja, a colocação de seus elementos de transporte ou de mistura deve estar adequada.
- **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.
- **Controle de temperatura no canhão e na matriz e rotação da rosca:** è necessário a fim de que o material extrudado esteja nas condições desejadas.

I-1.IX.II. *Moldagem por Injeção*

Depois de realizado o processo de extrusão, o material extrudado poderá ainda posteriormente ser moldado por um processo conhecido como moldagem por injeção. O processo de moldagem por injeção é uma adaptação do processo de fundição sob pressão utilizado para metais leves e consiste em forçar o material plástico aquecido, por meio de um êmbolo em uma prensa-cilindro aquecida através de um bocal, até atingir o molde onde o material irá preencher as cavidades ali presentes [63].



1 - Área do molde 2 - Área da unidade de injeção (movimento do bico)
 3 - Área do mecanismo de fechamento 4 - Área da alimentação de material
 5 - Área dos extratores de machos e peças (se existentes)
 6 - Área das resistências de aquecimento 7 - Área da descarga de peças

Fig. 6. Representação esquemática da injeção [64].

A injetora é composta por diversos elementos, dentre eles:

- Um sistema capaz de injetar e homogeneizar o polímero;
- Rosca recíproca acionada por sistemas mecânicos, elétricos, hidráulicos e/ou pneumáticos;
- Canhão que contém em seu interior a rosca mencionada acima;
- Mantas elétricas capazes de aquecer a rosca e, por conseqüência, fundir o polímero;
- Molde: este dará a forma desejada à massa polimérica, sendo essa injetada no molde sob alta pressão e com velocidade controlada;

- Resfriamento do molde: o molde deverá ser capaz de resfriar o produto de forma adequada através de fluidos que circulam em seu interior;
- Pino extrator: este possui um mecanismo responsável por executar a ejeção da peça acabada quando o molde se abrir.

Ao se fabricar uma peça injetada, deve-se ter em mente que suas propriedades serão decorrentes dos parâmetros de processamento utilizados, assim como das propriedades inerentes do material. Cada máquina de injeção possui suas particularidades como pressão de fechamento do molde, torque necessário para o giro da rosca, pressão exercida pelo pistão, etc. O material polimérico, por sua vez, também possui propriedades específicas que variam com o tipo, lote, fornecedor, aditivação, etc [62]. Tendo em vista todos estes fatores que influenciam nas propriedades finais da peça injetada, deve-se ter conhecimento prévio dos parâmetros como volume de dosagem, tempo de dosagem, contrapressão exercida na rosca, pressão de injeção, pressão de recalque, tempo de recalque, velocidade de injeção, pressão de fechamento do molde, tempo de resfriamento e temperatura do molde para se obter um material plástico, blanda ou compósito com as propriedades desejadas.

Capítulo II - Objetivos

II-I. Objetivo

As fibras de Curauá, de origem nacional, e sua aplicação na formulação de compósitos vêm sendo estudada no LPCR desde 2000. As fibras foram caracterizadas e foram processados compósitos com diferentes matrizes termoplásticas, PP virgem [29,30,31] e pós-consumo [32], PEAD [48,65] e nylon [3], obtendo-se resultados satisfatórios que resultaram em patentes [34,35]. A obtenção de compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vegetais tem como objetivo o aproveitamento de recursos renováveis na obtenção de novos materiais e emprego do processamento por extrusão, processo contínuo e de larga escala, realizado em uma única etapa e sem geração de resíduos. A utilização de um agente de acoplamento comercial visa promover a adesão entre as fibras e a matriz de polietileno.

O objetivo específico deste projeto foi estudar os compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com fibra de curauá visando obter o reforço da matriz polimérica através da adição das fibras vegetais. O estudo das propriedades de compósitos de PEAD com fibra de curauá visa colocá-los como uma alternativa viável para a substituição dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras curtas de vidro. Além do efeito de reforço, esse projeto tem como objetivo obter compósitos com boa adesão fibras/matriz através da adição de um agente de acoplamento que venha a interagir com ambas as fases. As propriedades dos materiais produzidos foram avaliadas segundo as técnicas clássicas de estudo de materiais poliméricos tais como propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto), análises térmicas (DSC e TGA), análise morfológica (MEV e microscopia óptica). O possível efeito de agentes pró-degradantes nos compósitos foi avaliado através de ensaios de envelhecimento ambiental e acelerado e a incorporação de um pacote de estabilizantes foi feita a fim de prolongar as propriedades dos compósitos.

Capítulo III - Materiais e Métodos

III-I. Metodologia

III-.I.I. Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais: PEAD grau injeção (JV 060U, MFI = 6,1 - 8,0 g.10 min⁻¹, $\rho = 0,957 \text{ g cm}^{-3}$, pellets) fornecido pela Braskem (Triunfo, RS); copolímero EVA – poli (etileno-co-acetato de vinila) - (UE-2866/32) com 28% de acetato de vinila fornecido pela Polietilenos União S.A. (Triunfo, RS), $M_w = 20.000 \text{ g/mol}$; polietileno enxertado com anidrido maleico PEAM fornecido pela Megh (São Paulo, SP) em dois teores de acidez: 40 - 60 mg KOH/g, $M_w = 1975 \text{ g/mol}$ (MEGHWAX SEW X-03) e 100 - 130 mg KOH/g, $M_w = 1139 \text{ g/mol}$ (MEGHWAX SAW X-09).

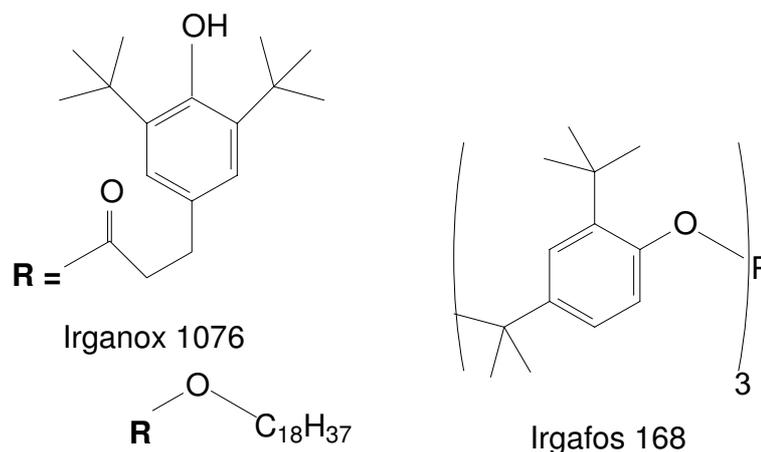


Fig. 7. Estrutura dos estabilizantes antioxidantes: Irganox 1076 (antioxidante primário) e Irgafos 168 (antioxidante secundário).

Os aditivos utilizados foram o Irganox B-921 que é uma mistura do Irganox 1076 com o Irgafos 168 (estabilizante primário e secundário) na proporção 1:2, Fig. 7, e o Tinuvin-791 (foto-estabilizante) que é uma mistura de dois *HALS* (*hindered amine light stabilizer*), o Chimassorb 944 e o Tinuvin 770 na proporção 1:1, Fig. 8, fornecidos pela Ciba (São Paulo, SP). A fibra de Curauá na forma de fibras longas foi fornecida pela Embrapa- PA.

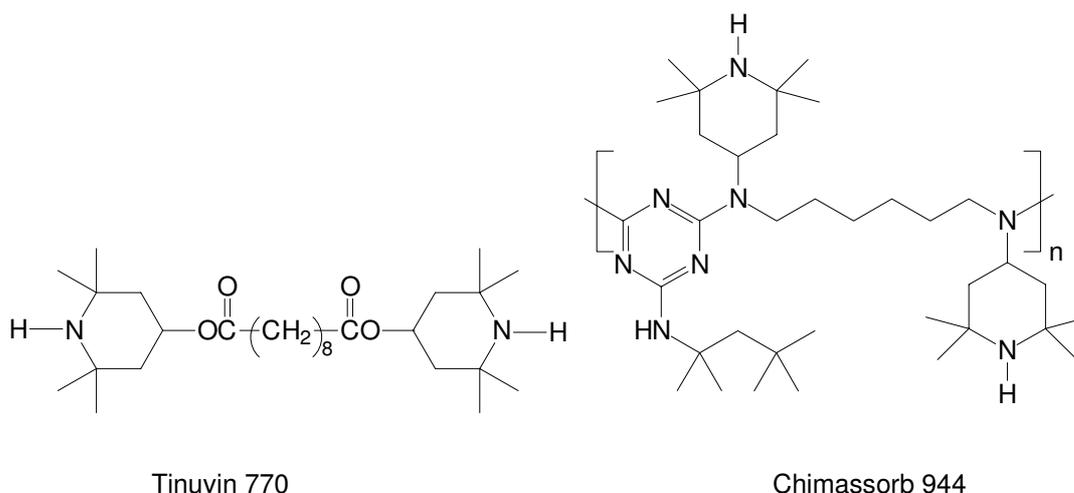


Fig. 8. Estrutura dos fotoestabilizantes: Tinuvin 770 e Chimassorb 944 (HALS).

III-I.II. Formulação das amostras

No início deste projeto foram testados vários teores de fibra de curauá e de agente de acoplamento a fim de se encontrar a melhor formulação para a preparação de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá. A fibra de curauá foi testada nos compósitos nos teores 5, 10, 15, 20, 25 e 30 % em massa. Inicialmente foram testados 2 agentes de acoplamentos distintos: o copolímero de etileno co-acetato de vinila (EVA) e o polietileno enxertado com anidrido maleico (PEAM), sendo que este último em dois teores de acidez distintos, o PEAM₁ (40 - 60 mg KOH/g) e o PEAM₂ (100 - 130 mg KOH/g). O agente de acoplamento PEAM₂, que apresentou melhores resultados nos teores estabelecidos inicialmente com base na literatura [39,42] foi testado em diversos teores com o objetivo de se determinar a formulação ideal para o compósito. Na Tab. 3 estão apresentados os teores de fibra e de agente de acoplamento estudados.

Tab. 3. Formulações dos compósitos preparados, teores percentuais em massa.

Amostra	PEAD	Fibra	EVA	PEAM₁	PEAM₂
PEAD	100	-	-	-	-
PEAD/FC	95	5	-	-	-
	90	10	-	-	-
	80	20	-	-	-
	70	30	-	-	-
<hr/>					
PEAD/FC/EVA	78	20	2	-	-
	75	20	5	-	-
PEAD/FC/PEAM₁	79.5	20	-	0.5	-
	78	20	-	2	-
	76	20	-	4	-
	74	20	-	6	-
PEAD/FC/PEAM₂	79.5	20	-	-	0.5
	79	20	-	-	1
	78.5	20	-	-	1.5
	78	20	-	-	2
	76	20	-	-	4
	75	20	-	-	5
	74	20	-	-	6
	72	20	-	-	8
70	20	-	-	10	

Depois de concluídos os testes para se determinar a melhor formulação em termos das propriedades mecânicas dos compósitos, foram preparadas amostras com aditivos estabilizantes (primário e secundário) e fotoestabilizantes a fim de avaliar a eficácia destes aditivos em prolongar a durabilidade dos compósitos. As formulações preparadas estão mostradas na Tab. 4.

Tab. 4. Formulação dos compósitos com e sem aditivação, teores percentuais em massa.

Amostra	PEAD	Fibra	PEAM	Irganox B 921	Tinuvin 791
PEAD	100	-	-		
PEAD/2PEAM	98	-	2	-	-
PEAD/aditivos	97.8	-	2	0.1	0.1
PEAD/20FC	80	20	-	-	-
PEAD/20FC/2PEAM	78	20	2	-	-
PEAD/20FC/2PEAM/aditivos	77.8	20	2	0.1	0.1

III-I.III. Lavagem, secagem e moagem das fibras de curauá

A fibra de Curauá foi recebida em nosso laboratório na forma de fibras longas após colheita e extração seguida de secagem. Antes do processamento ser realizado, foi necessário que se fizesse a lavagem das fibras de curauá apenas com água. Estudos preliminares mostraram que este procedimento não afeta as propriedades superficiais da fibra [3]. Após a lavagem, as fibras foram secas ao ar livre por 1 dia e em estufa convencional por 4 horas à 100 °C. Em seguida, foi feita a moagem das fibras.

As fibras de Curauá foram moídas em um moinho rotativo de 3 facas (Rone, NFA 1533) no qual se utilizou uma peneira de orifícios de 7 mm e distância entre facas de 0,50 mm. Durante o primeiro processo de moagem, as fibras permaneceram no moinho de facas por 3 min. Após a primeira moagem, a fibra foi remoída nas mesmas condições do primeiro processo de moagem, porém ficando por um período de tempo de 2 min. Antes de cada processamento a fibra foi

passada em um dispersor (Kie AK35, 1750 rpm) por 5 min para que assim, ela ficasse mais “solta” facilitando a sua alimentação na extrusora.

III-I.IV. Preparação dos compósitos

Os compósitos foram processados em uma extrusora dupla-rosca co-rotatória e interpenetrante (marca Coperion Werner- Pfleiderer, modelo ZSK-25 Mc, L/D = 44, D = 24 mm), com o perfil de rosca mostrado na Fig. 9. O perfil de temperatura utilizado foi de 120 - 140 °C da alimentação até a matriz (120, 120, 125, 125, 130, 130, 135, 135, 140, 135, 130 °C). As temperaturas das duas últimas zonas e da matriz seguem uma ordem decrescente, pois com o alto cisalhamento provocado pela fibra, a temperatura da massa atinge 170 °C. A alimentação do PEAD com o agente de acoplamento foi feita no funil de alimentação principal e a rotação da rosca foi de 300 rpm enquanto que a alimentação da fibra foi feita utilizando-se o *side-feeder* cuja rotação foi de 250 rpm. Foi utilizado o sistema de degasagem à vácuo em todos os processos. Essas condições foram determinadas testando-se várias rotações na rosca e no *side-feeder* para se obter compósitos com o teor de fibra adequado e com a menor degradação possível; os resultados dos testes estão mostrados no item 5.2. A vazão da extrusora em cada condição testada foi medida pesando-se a massa de material extrudado a cada 5 minutos de processamento. Tal determinação foi feita em triplicata.

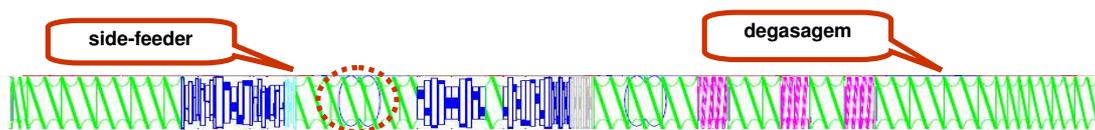


Fig. 9. Perfil de rosca utilizado na extrusora Coperion ZSK-26.

Os compósitos peletizados foram secos em estufa convencional por 1h a 100 °C e injetados (Arburg, All Rounder M-250) na forma de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração (ASTM D 638, Tipo I) e flexão (ASTM D 790) com perfil de temperatura de 150, 160, 170, 175 e 165 °C da alimentação até o bico de injeção, pressões de injeção e recalque de 1200 e 800 bar respectivamente,

velocidade de injeção de $25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, temperatura do molde de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de resfriamento do molde de 10 s. O PEAD virgem foi injetado sem passar pelo processo de secagem.

III-I.V. Caracterização dos compósitos

III-I.V.I. *Quantificação do teor de fibras nos compósitos*

Os *pellets* obtidos a partir da extrusão, foram moídos em um moinho da marca Thomas por 10 minutos com uma peneira de orifícios de 1 mm. Pesou-se 200 mg de amostra e estas foram analisadas por análise elementar de carbono, hidrogênio e oxigênio (Analisador Elementar CHN, Perkin Elmer 2400) para calcular o teor de fibras no compósito sem agente de acoplamento a partir do teor de oxigênio. A quantificação do teor de fibras no compósito através do teor de oxigênio é possível, pois como o PEAD só possui átomos de carbono e hidrogênio em sua estrutura, a porcentagem de oxigênio presente nos compósitos sem agente de acoplamento, só poderá ser proveniente da fibra de curauá.

Nos compósitos preparados com agente de acoplamento, preferiu-se quantificar o teor de fibras utilizando-se um método simples e preciso que consistiu em fazer medidas de densidade utilizando um picnômetro de hélio (Micromeritics, modelo Multivolumes Pycnometer 1305). O cálculo do teor de fibras no compósito foi feito a partir de uma curva de calibração: % fibra x densidade, por interpolação. As amostras utilizadas para a construção da curva de calibração foram processadas em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque (Rheocord 600) para garantir um teor homogêneo de fibras nas proporções: 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa de fibra de Curauá. As condições de processamento foram: rotação de 50 rpm, tempo de mistura de 5 minutos e temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ nas 3 zonas de aquecimento. Para a determinação do teor de fibras, todas as determinações foram feitas em duplicata.

III-I.V.II. *Ensaaios Mecânicos: resistência à tração, flexão e impacto*

Os corpos de prova foram condicionados, previamente aos ensaios de tração e flexão, por 48 h em um ambiente a $25 (\pm 5) ^\circ\text{C}$ e com $45 (\pm 5) \% \text{ U.R.}$. Realizaram-se os testes de tração de acordo com a norma ASTM D-638 na máquina de testes universal (EMIC, DL2000), célula de carga de 5000 N e distância entre as garras de 115 mm com velocidade de deslocamento de 5 mm min^{-1} . As larguras e espessuras dos corpos de prova foram medidas através de paquímetro (Mitutoyo, $\pm 0,001 \text{ mm}$). Os ensaios de flexão (EMIC, DL2000) foram realizados de acordo com a norma ASTM D790, com 50,0 mm de separação entre os suportes inferiores, razão entre a separação dos dois pontos inferiores (L) e a espessura do corpo de prova (d): $L/d = 16$, velocidade de deslocamento de $13,65 \text{ mm min}^{-1}$ e célula de carga de 5000 N.

Os corpos de prova do tipo flexão foram cortados ao meio e o ensaio de impacto Izod foi feito nas amostras com e sem entalhe (equipamento marca Tinus Olsen, modelo 92 T) segundo a norma ASTM D-256. Em cada ensaio foram ensaiados 10 corpos de prova e foi feita duplicata de cada ensaio para se obter uma maior precisão nos resultados. Os ensaios mecânicos Charpy foram realizados em corpos de prova prismáticos (63,5 x 12,7 x 3,3) mm, velocidade de 1 m/s, span (distância entre apoios) 52 mm e a profundidade de entalhe de 2 mm. Para a aplicação da teoria da mecânica da fratura elástico linear foram ensaiados corpos de prova prismáticos (80 x 18 x 9) mm nas mesmas condições anteriores, porém variando-se a profundidade de entalhe de 0,5 a 14 mm.

III-I.V.III. *Distribuição do comprimento das fibras antes e após o processamento*

A distribuição de comprimento das fibras antes e após os processamentos (extrusão e injeção) foi determinada a partir da análise das micrografias feitas por microscopia óptica das fibras medindo-se as dimensões de 100 fibras por amostra.

A medida do comprimento das fibras antes do processamento foi feita após os procedimentos de lavagem, secagem e moagem da fibra já descritos acima.

Para as medidas de comprimento da fibra depois dos processamentos, foi necessário primeiro fazer a extração da matriz polimérica solubilizando-se o PEAD com xileno à quente (135 °C) sob agitação por 1 hora. Após a solubilização do PEAD, as fibras foram extraídas e levadas ao microscópio óptico. As medidas de distribuição de comprimento da fibra antes e após a extrusão foram feitas em duplicata.

As micrografias foram obtidas em microscópio óptico (Nikon, Eclipse E 800), com máquina fotográfica (Nikon, FDX-35) e filme (Kodak, Plus x pan 125), com aumento de 40 vezes. As dimensões das fibras foram medidas utilizando um software de tratamento de imagens, Image Pro Plus e após a obtenção dos dados, estes foram estatisticamente analisados para se obter uma função de distribuição cumulativa (freqüência normalizada), equação 18. $P(x)$ é o número de fibras com dimensão menor ou igual à x e N_i é o número de fibras com dimensão i .

$$P(x) = \frac{\sum_{i=0}^x N_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i} \quad (18)$$

III-I.V.IV. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Foram obtidas micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6360LV) dos corpos de prova de tração que apresentaram valores de resistência à ruptura e de módulo Young mais próximos da média. Estes foram fraturados transversalmente após permanecerem 30 min em N_2 líquido (fratura criogênica). Depositou-se uma fina camada de ouro sobre o material com metalizador (Bal-Tec, Mult Coating System MED020) e os ensaios foram realizados com 20 kV de aceleração.

III-I.V.V. *Propriedades Térmicas*

Para a realização dos ensaios de TGA, utilizou-se 7 mg de *pellets* de cada amostra. Após a pesagem, estes foram secos em estufa convencional por 1 h a 100 °C. O equipamento de TGA (TA Instruments, TA2900) foi programado na faixa de temperatura de 20 a 600 °C, à uma taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, sob fluxo de Argônio de 50 mL min⁻¹.

Para as análises de DSC, a preparação da amostra foi semelhante ao TGA. O equipamento de DSC (TA Instruments, Thermal Analyser 2100) foi programado na faixa de temperatura de -50 a 200 °C, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de Argônio e com rampa de resfriamento/aquecimento de 10°C min⁻¹. Os valores de temperatura de fusão (T_m) e a entalpia de fusão (ΔH_m) foram obtidos do segundo aquecimento e a temperatura de cristalização (T_c) foi obtida no resfriamento.

As análises de OIT foram feitas segundo a norma ASTM D-3895-02. As amostras foram aquecidas em um equipamento de DSC (Dupont, modelo 910) de 20 °C min⁻¹ até 200 °C. Após uma isoterma de 5 min a 200 °C em atmosfera de argônio, a atmosfera foi mudada para O₂, ambos à 50 mL min⁻¹ e a isoterma foi mantida por mais 30 minutos.

III-I.V.VI. *Espectroscopia de infravermelho e Micro-infravermelho*

O PEAD e o agente de acoplamento foram analisados por FTIR no modo ATR (FTIR-Nicolet 520). O polímero foi preparado na forma de um filme prensado à 160 °C por 3 min, enquanto que o agente de acoplamento foi levado para a análise na forma de pó. Os compósitos foram moidos e os espectros foram obtidos em pastilhas de KBr (FTIR-Bomem MB-Series, modelo B-100). Os espectros de micro-infravermelho dos compósitos moldados por injeção permitiram que se fizesse a caracterização da interface dos compósitos. As micrografias foram feitas em um equipamento Shimadzu – Microscópio AIM-8800 acoplado à um FTIR-8300. A janela do microscópio que delimitava a área de onde foi obtido o espectro foi de 464 µm x 369 µm. Este equipamento foi cedido pelo Prof. Henrique Toma do IQ da USP. O índice de carbonila (IC) foi calculado como a razão entre a

absorbância referente à banda C=O, em 1720 cm^{-1} , e uma banda de referência que não é afetada pela foto-degradação, banda em 2019 cm^{-1} para o PEAD [66]. Analogamente, para o cálculo do índice de vinila utilizou-se a absorbância da banda em 1640 cm^{-1} .

III-I.V.VII. *Ensaio de envelhecimento ambiental*

Os ensaios de envelhecimento ambiental foram realizados expondo as amostras em um *rack* montado próximo a uma estação meteorológica, Fig. 10. As condições, como ângulo de inclinação ao sol, altitude e condições climáticas foram estabelecidas de acordo com a norma ASTM-D1435 [67].



Fig. 10. Amostras sob exposição ambiental.

As amostras, Tab. 4, foram retiradas de três em três meses para serem feitos ensaios mecânicos, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de reflectância no UV-visível e espectroscopia de infravermelho.

Ensaio de envelhecimento acelerado também foram feitos paralelamente aos ensaios de envelhecimento natural, para traçar um paralelo com os resultados obtidos nos ensaios de envelhecimento ambiental. Para o ensaio, as amostras foram colocadas em uma câmara de envelhecimento fotoquímico montada segundo a norma ASTM G-154. As lâmpadas usadas como fonte de radiação são Philips, modelo CLEO Performance 80 W-R, com potência de 80 W e distribuição espectral predominante da região do UVA (315-400 nm). Para propiciar uma maior uniformidade na irradiação e para facilitar as operações de manuseio, as amostras foram fixadas em suportes removíveis na região de exposição do equipamento. Além da irradiação UV, as amostras foram submetidas a ciclos de condensação

gerados por um sistema de aquecimento de um reservatório d'água situado logo abaixo da região em que estavam afixadas. Desta forma, o envelhecimento foi feito de acordo com o seguinte ciclo: irradiação por 22 horas à temperatura na faixa de 25 à 35 °C controlada pelo sistema de ventilação, seguida de ciclo de condensação de 2 horas à temperatura de 40 °C no banho d'água e 50 °C na região das amostras.

III-I.V.VIII. *Teor/Absorção de umidade dos compósitos PEAD/fibra de Curauá*

O teor de umidade presente no material injetado foi medido através da pesagem dos corpos de prova de flexão em balança analítica e em intervalos regulares, durante secagem em estufa à vácuo na temperatura de 80 °C.

A absorção de umidade dos compósitos foi medida segundo a norma ASTM D 570-98 através de testes de imersão em água destilada à 23 °C feitos em 3 corpos de prova do tipo flexão para cada amostra.

III-I.V.IX. *Espectroscopia de absorção no UV-visível*

As medidas de reflectância na região do UV-visível foram feitas em um equipamento UV-VIS-NIR da marca Cary 5 G com um acessório de reflectância difusa.

Capítulo IV - Resultados e Discussão

IV.I. Formulação e processamento dos compósitos

IV-I.I. Caracterização dos materiais: infravermelho e micro-infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito frequentemente utilizada para caracterizar fibras lignocelulosicas através de algumas bandas características de seus constituintes [59].

A parede celular das fibras é composta principalmente por celulose. A celulose apresenta estrutura química linear com grau de polimerização (n) da ordem de 3000, Fig. 11.

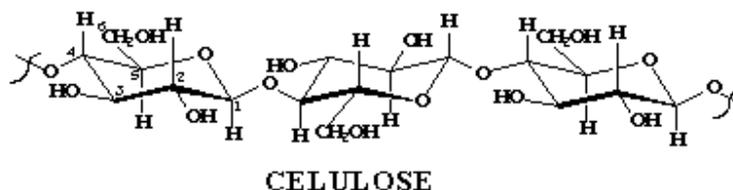


Fig. 11. Estrutura química da celulose [68].

O espectro da fibra de curauá, Fig. 12, mostra bandas de absorção típicas de materiais lignocelulósicos. Dentre elas, destaca-se: $\sim 3380 \text{ cm}^{-1}$ (banda larga que corresponde ao ν_{OH} da celulose e da água), 2915 cm^{-1} (banda intensa típica de $\nu_{\text{C-H}}$ simétrico e assimétrico), 1730 cm^{-1} (corresponde à $\nu_{\text{C=O}}$ de ácido), 1644 cm^{-1} (corresponde à $\nu_{\text{C=O}}$ de aldeídos e também de moléculas água que eventualmente estejam absorvidas e/ou adsorvidas), 1430 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) e 1100 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$ do grupo éter).

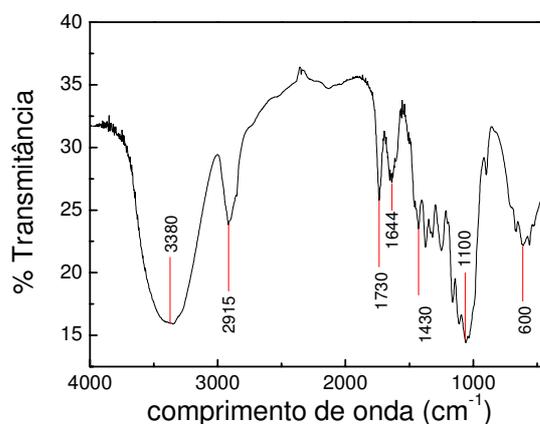


Fig. 12. Espectro de FTIR da fibra de Curauá moída medido por transmitância em pastilha de KBr.

O espectro do PEAM, Fig. 13, apresenta como principais bandas as bandas referentes ao PEAD, que são as bandas características dos grupos C-H: ν_{C-H} simétrico e assimétrico em 2915 e 2840 cm^{-1} , δ_{C-H} em 1466 cm^{-1} e em 720 cm^{-1} característica das sequências de grupos $-\text{CH}_2-$, e a banda referente á carbonila proveniente do anidrido maleico: banda $\nu_{C=O}$ em 1730 cm^{-1} .

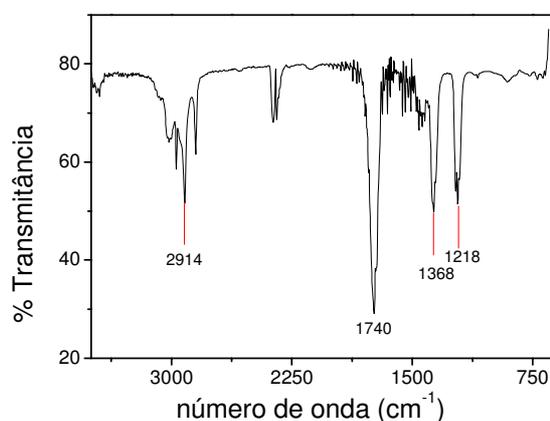


Fig. 13. Espectro de FTIR-ATR em pastilha de KBr para o PEAM moído.

A Fig. 14 mostra os espectros dos compósitos compatibilizados e não compatibilizados com PEAM₂ feitos em pastilhas de KBr. Como pode ser observado, os compósitos compatibilizados e não compatibilizados apresentam as

bandas características do polietileno (2931 e 2844 cm^{-1}) e da fibra de curauá (3300 e $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$). No entanto, nos compósitos compatibilizados há um pequeno aumento na intensidade das bandas em 1735 e 1650 cm^{-1} que são bandas típicas de grupos carbonilas de ésteres, e que sugerem a presença da ligação éster na interface.

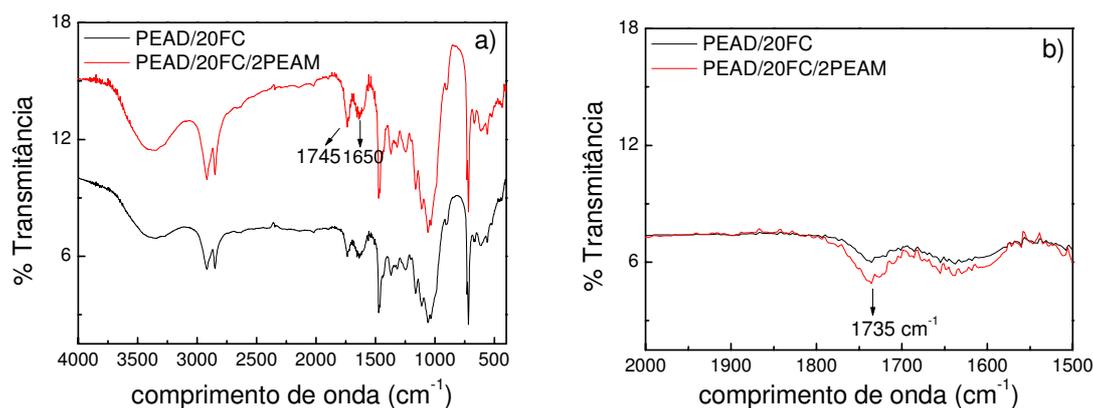


Fig. 14. Espectros de FTIR para os compósitos compatibilizados e não compatibilizados com PEAM; **a)** região de 4000 a 400 cm^{-1} e **b)** região de 2000 a 1500 cm^{-1} .

A formação de ligação éster na interface fibra/matriz foi reportada por Mohanty *et al.* [8] e Botev *et al.* [69] para os compósitos de PP reforçados com fibras de juta, pelo aparecimento de uma banda típica de grupo éster por volta de 1730 cm^{-1} . Analisando os espectros da Fig. 14, detecta-se o aparecimento da banda característica da ligação éster em 1735 cm^{-1} . Para melhor identificar a formação desta ligação éster, foi obtido um espectro na região de interface entre a fibra e a matriz, Fig. 15, e um espectro fora da região de interface, Fig. 16, em um equipamento de FTIR acoplado à um microscópio óptico.



Fig. 15. Micrografia óptica da região de interface (janela 464 x 369 μm) no qual foi medido o espectro de ATR.



Fig. 16. Micrografia óptica da região da matriz (janela 50 x 50 μm) no qual foi medido o espectro de ATR.

Analisando o espectro de ATR feito pelo micro-FTIR na região de interface do compósito na presença de agente de acoplamento, Fig. 17, notamos a presença de uma banda alargada na região de 1730 cm^{-1} devido á uma maior concentração do agente de acoplamento nesta parte da amostra. As bandas entre 1000 e 1500 cm^{-1} são as bandas da fibra de curauá além da banda do PEAD em 1460 cm^{-1} . Além da formação da ligação éster, também observamos a presença das bandas típicas do anidrido maleico (1717 cm^{-1}) presente nesta região.

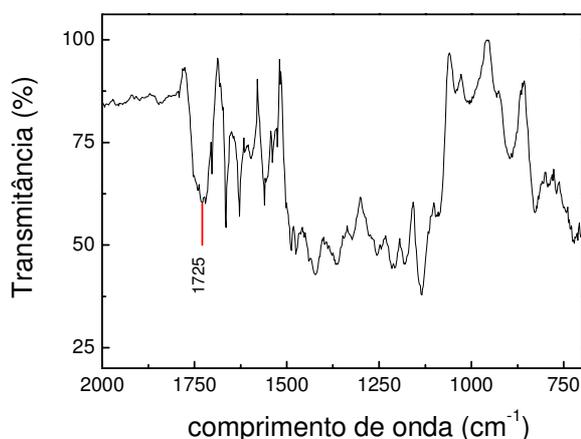


Fig. 17. Ampliação do espectro de micro-infravermelho na região entre 1500 e 2000 cm^{-1} do compósito PEAD/20FC/2PEAM na região de interface.

O espectro do mesmo compósito feito, porém na região da matriz, Fig. 18, apresentou bandas distintas do espectro da região de interface, Fig. 17.

O espectro do compósito compatibilizado com PEAM feito na região da matriz apresentou as seguintes bandas: 715, 1060, 1458, 1743, 2847, 2917, 3340 cm^{-1} . As bandas em 715, 1458, 2847 e 2917 cm^{-1} são bandas referentes ao PEAD, a banda em 1060 cm^{-1} é a banda correspondente à deformação axial simétrica dos grupos éteres, e por último a banda em 3340 cm^{-1} que corresponde ao estiramento dos grupos OH da fibra. Comparando os dois espectros, o espectro tirado na interface e o espectro tirado fora da interface, nota-se que as bandas de carbonilas provenientes do anidrido maleico e da provável ligação éster formada, só aparecem no espectro tirado na região de interface o que mostra que a interação entre os grupos OH da fibra e os grupos carbonilas da anidrido maleico estão ocorrendo nesta região.

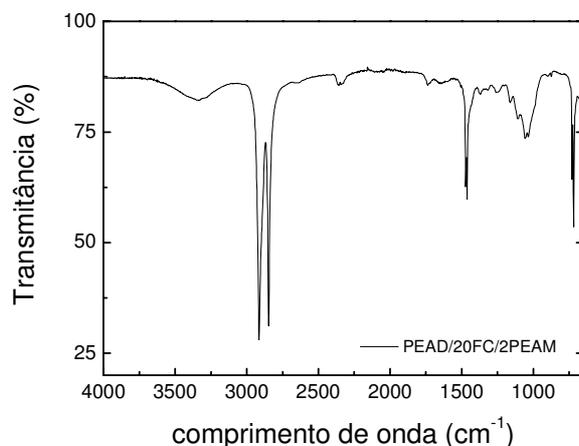


Fig. 18. Espectro de micro-infravermelho do composto de PEAD/20FC/2PEAM da região que corresponde à matriz.

As carbonilas estão presentes na fibra pura e nos compósitos com agente de acoplamento o que é evidenciado pelas bandas $\nu_{C=O}$ no espectro IR, Fig. 19. Como o espectro das fibras de curauá também apresenta bandas na região de carbonilas (1650 - 1750 cm^{-1}), o espectro referente à fibra pura foi descontado do espectro do compósito com PEAM para verificar a real presença de carbonilas do agente de acoplamento na interface e da ligação éster, Fig. 20. Analisando o espectro resultante da diferença entre o compósito com PEAM e o espectro da fibra e dando-se um *zoom* na região de 1500 à 2000 cm^{-1} , nota-se que há uma perfeita coincidência entre a banda de carbonila dos espectros, inclusive no que toca à intensidade da banda, o que confirma que essas carbonilas são provenientes do agente de acoplamento.

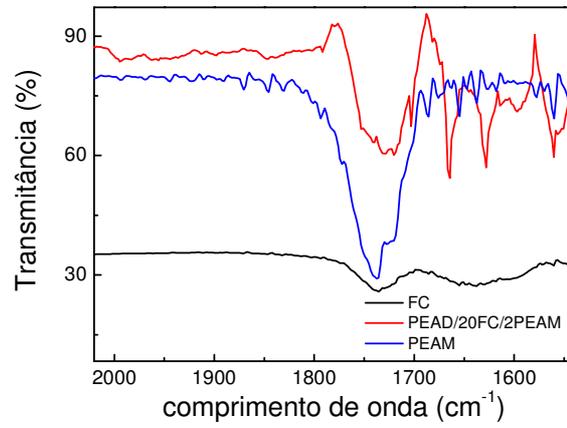


Fig. 19. Ampliação dos espectros da fibra de curauá, compósito compatibilizado e agente de acoplamento na região de 1500 a 2000 cm^{-1} .

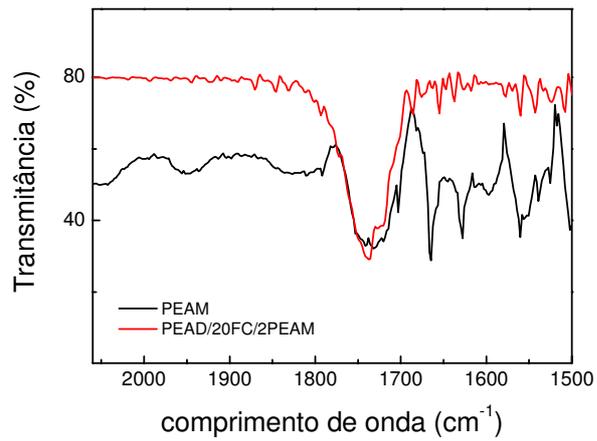


Fig. 20. Ampliação dos espectros do compósito com agente de acoplamento (onde foi subtraído o espectro da fibra pura) e agente de acoplamento na região de 1500 a 2000 cm^{-1} .

IV-I.II. Determinação das condições de processamento dos compósitos

IV-I.II.I. *Quantificação do teor de fibras nos compósitos*

A quantificação do teor de fibras no compósito foi muito importante no início deste projeto para que fosse feita a determinação das condições de processamento que seriam utilizadas.

Inicialmente foram testadas rotações de 250 a 500 rpm na dupla-rosca e de 200 a 450 rpm no *side feeder*, visando a obtenção de compósitos homogêneos, ou seja, a porcentagem de fibra no compósito deveria variar o mínimo possível dentro do valor estipulado na pesagem dos materiais individuais. Como as alimentações da matriz e da fibra foram feitas em separado e manualmente, foi necessário que se determinasse qual deveria ser a rotação na dupla-rosca e no *side-feeder* que proporcionaria o teor adequado de fibras considerando que a fibra e a matriz são materiais que possuem grande diferença em volume e fluidez. A rotação do *side-feeder*, onde seriam alimentadas as fibras, foi mantida sempre menor do que a rosca principal devido ao grande volume das fibras, sendo que uma alta rotação causaria um sobre-torque na rosca o que impediria a realização do processamento.

O teor de fibra presente nos compósitos após a extrusão foi avaliado por dois métodos distintos: análise elementar CHN (somente para os compósitos sem agente de acoplamento) e por medidas de densidade.

Para a determinação do teor de fibras a partir da densidade, foi construída uma curva de calibração variando-se o teor de fibras entre 0 e 50 %. As medidas de densidade foram feitas em decaplicata e, devido à grande exatidão do método, a curva de calibração mostrada na Fig. 21 apresentou um coeficiente de correlação de 0,97.

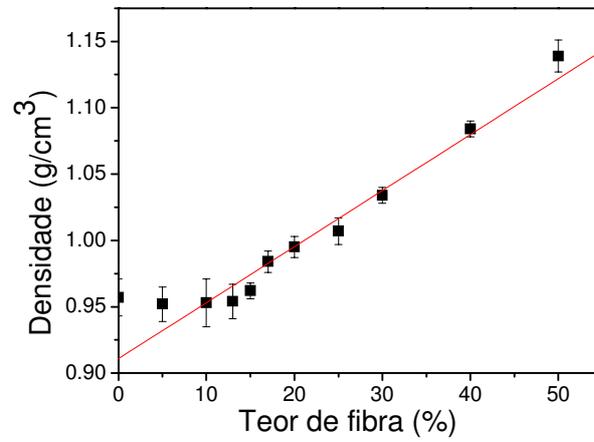


Fig. 21. Curva de calibração ajustada.

A equação da reta calculada através da regressão linear dos pontos é:

$$\rho = 0,91083 + 0,00423 \cdot \%fibra \quad (18)$$

$$\% fibra = \frac{\rho - 0,91083}{0,00423} \quad (19)$$

A Tab. 5 apresenta os valores de porcentagem de fibra no compósito obtidos após a etapa de extrusão.

Tab. 5. Variação do teor de fibras em massa com as condições de processamento.

Amostra Formulação (%PEAD/FC)	Perfil de Temperatura (°C)	Rotação da rosca (rpm)	Rotação side- feeder (rpm)	%FC (CHN)	% FC (densidade)
80/20	120-140	250	200	19,4	18,7
80/20	120-140	300	250	20,4	19,9
80/20	120-140	350	300	16,0	19,7
80/20	120-140	400	350	21,5	21,8
80/20	120-140	450	400	23,5	20,6
80/20	120-140	500	450	21,1	18,2

A diferença de 50 rpm entre as roscas principais e as roscas do *side-feeder* produzem uma composição percentual de fibras sempre próxima aos 20 %. Testando uma diferença de rotação de 100 rpm entre elas, observou-se que a maior diferença de rotação produz teores diferentes de fibra no material.

As amostras processadas à 300 rpm na rosca e 250 rpm no *side-feeder* respectivamente, apresentaram uma porcentagem de fibra mais próxima da porcentagem pré-determinada na pesagem. Além disso, rotações abaixo de 300 rpm são desfavoráveis pois o tempo de residência aumenta consideravelmente levando á uma maior degradação térmica do material, além de tornar o processo pouco viável para uma aplicação em grande escala.

Ao que tudo indica a condição 300/250 rpm é a mais adequada para a extrusão deste material. As melhores velocidades foram confirmadas nos ensaios mecânicos e na análise dos parâmetros geométricos da fibra em cada condição, que serão apresentados a seguir.

IV-I.II.II. Efeito das condições de processamento nas dimensões das fibras

Compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas são interessantes devido à facilidade com o qual estes podem ser produzidos. Ao contrário dos compósitos processados com fibras longas, estes podem ser processados por métodos de produção de larga escala, de baixo custo e sem a geração de efluentes.

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas dependem de diversos fatores que determinam a área superficial capaz de realizar a transferência de tensão da matriz para as fibras [70]. Estes fatores incluem parâmetros geométricos (comprimento, diâmetro e razão de aspecto), orientação e distribuição das fibras na matriz polimérica, sendo que estes parâmetros são dependentes das condições de processo utilizadas para a confecção dos compósitos [71] e também da adesão entre a fibra e a matriz que é responsável pela eficiência na transferência de tensão da matriz para o reforço [72].

Os compósitos contendo 20 % em massa de fibra de Curauá foram preparados utilizando-se diferentes rotações de rosca para se avaliar o efeito das condições de processamento nas dimensões das fibras. Muitos estudos [52,70,71] têm mostrado que ocorrem mudanças nos parâmetros geométricos das fibras durante as etapas de extrusão e injeção devido à quebra das fibras (diminuição do comprimento) e a fibrilação (diminuição no diâmetro).

A distribuição cumulativa de comprimento das fibras extraídas dos compósitos extrudados mostrou que há uma diminuição no comprimento das fibras com o aumento da rotação de rosca utilizada, Fig. 22. Na Tab.6 estão apresentados os valores de comprimento médio das fibras antes e após o processamento. Os valores entre parênteses representam a polidispersão dos resultados, quanto mais próximo de 1 estiverem esses valores, mais estreita será a distribuição.

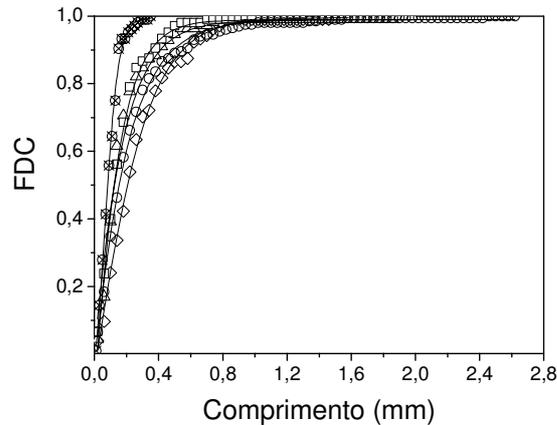


Fig. 22. Função de distribuição cumulativa de comprimento das fibras de Curauá processadas à (\diamond) 250, (\circ) 300, (\triangle) 350 (\square), 400, (\otimes) 500 rpm.

O comprimento das fibras antes do processamento era em média 5 mm e caiu para 0.29 e 0.10 mm na menor e na maior rotação de rosca utilizada, respectivamente. Segundo Von Turcovich e Erwin [73], em seus estudos sobre o comportamento da fibra de vidro durante processos que envolvem cisalhamento e fluxo contínuo, existem três mecanismos principais que são capazes de explicar o fenômeno da quebra das fibras: interações fibra-fibra, interações entre as fibras e a superfície dos equipamentos de processamento e interações fibra-polímero. Dentre esses três mecanismos, o que possui maior impacto na diminuição de comprimento das fibras é a interação fibra-polímero que está diretamente relacionada à reologia do polímero [70]. O cisalhamento, que é gerado na extrusora durante o processamento, atua sobre o polímero fundido e é transferido para as fibras. A quebra das fibras irá ocorrer se a tensão de cisalhamento transferida para as fibras for superior à resistência máxima sob tensão que estas fibras podem suportar [74].

Tab. 6. Efeito da rotação de rosca no comprimento, diâmetro e razão de aspecto das fibras. Os valores entre parenteses indicam a polidispersão das médias.

Rotação (rpm)	Comprimento (mm)	Diâmetro (µm)	Razão de Aspecto
Fibra pura			
-	4.7 (1.71)	139 (1.19)	36 (1.90)
Matriz PEAD			
250	0.29 (1.67)	26 (2.27)	18 (1.97)
300	0.26 (2.30)	24 (1.60)	16 (2.18)
350	0.20 (2.25)	20 (1.56)	15 (1.91)
400	0.19 (1.68)	19 (1.42)	12 (1.65)
500	0.10 (1.35)	17 (1.25)	7 (1.43)

O aumento na rotação da rosca mostrou causar a diminuição no comprimento das fibras em todas as condições estudadas, o que está de acordo com os resultados de outros autores encontrados na literatura [52,74]. Quanto maior a rotação da rosca, maior é a energia mecânica específica (SME – “*specific mechanical energy*”) transferida ao material que pode contribuir para a quebra das fibras [3]. Na Tab.7 estão apresentados os valores de energia mecânica específica (SME) transferida ao material extrudado, calculados a partir da equação 20 onde ω_T e P_T são respectivamente a máxima velocidade em rpm e a potência do motor da extrusora em kW, %T é a porcentagem de torque e Q é a vazão da extrusora em $kg\ h^{-1}$.

$$SME (kWh\ kg^{-1}) = \frac{\omega}{\omega_T} \times \frac{\%T}{100} \times \frac{P_T}{Q} \quad (20)$$

Tab. 7. Temperatura, pressão e torque na extrusora durante o processamento dos compósitos, vazão medida e SME calculado.

Rotação (rpm)	Temperatura de massa (°C)	Pressão (bar)	Torque (%)	Vazão (Kg/h)	Energia específica (Wh/kg)
250/200	136-160	4-19	33-40	1,9	1,1
300/250	143-164	4-22	34-38	2,2	1,1
350/300	140-168	6-16	30-42	2,4	1,2
400/350	151-172	5-23	28-41	3,1	1,0
500/450	145-178	9-14	32-37	3,5	1,1

Neste caso, não houve variação significativa nos valores de SME nas diferentes rotações estudadas, pois a alimentação da fibra e do polímero na extrusora foi feita de forma manual e sempre procurando-se manter o torque constante para que não houvesse alterações na vazão durante o processo devido á possíveis diferenças na velocidade de alimentação dos materiais puros. Como pode-se observar na Tab.7, a vazão aumenta a medida que eleva-se a rotação da rosca, o que é já é esperado devido à rosca aumentar a sua capacidade de bombeamento quando se utiliza maiores rotações. O aumento de temperatura do fundido em relação às temperaturas programadas na extrusora, ocorre devido ao aquecimento gerado por atrito do material fundido com a superfície do equipamento de processamento. Além disso, espera-se que o cisalhamento que atua sobre as fibras seja mais intenso quanto maior a rotação de rosca utilizada no processo e, conseqüentemente, as fibras se quebram mais intensamente como foi observado anteriormente.

As fibras vegetais apresentam uma redução em seu diâmetro durante o processamento devido à fibrilação, o que não ocorre com as fibras sintéticas como a fibra de vidro. A fibra de curauá, como toda fibra de origem vegetal, é composta por um feixe de microfibrilas de celulose. Durante o processamento sob ação de cisalhamento, as microfibrilas podem se desconectar do feixe aumentando a sua

dispersão na matriz o que é benéfico sob o ponto de vista das propriedades mecânicas do compósito que serão abordadas a seguir [75].

A fibrilação pode ser observada através dos dados numéricos que estão apresentados na Tab.6 pois houve uma diminuição de quase três vezes no diâmetro das fibras após a extrusão em relação às fibras não-processadas.

As distribuições cumulativas de diâmetro das fibras processadas em cada rotação foram representadas no gráfico da Fig. 23, onde nota-se que há uma diminuição no diâmetro da fibra com o aumento da rotação da rosca utilizada. Segundo Vasquez et al. [52] a fibrilação ocorre preferencialmente a altas rotações de rosca e a baixos perfis de temperatura, pois nessas condições o grau de cisalhamento é capaz de promover a quebra das fibras de diferentes maneiras: quebra no sentido axial proporcionando a fibrilação, micro-fissuras no sentido transversal e quebra no sentido perpendicular à carga aplicada, o que leva à formação de múltiplas fibras elementares.

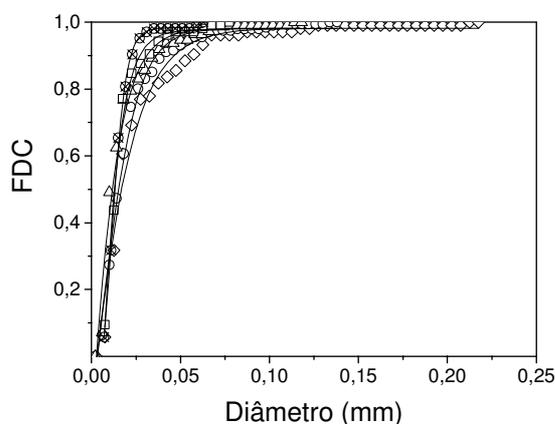


Fig. 23. Função de distribuição cumulativa de diâmetro das fibras de Curauá processadas à (◇) 250, (○) 300, (△) 350 (□), 400, (⊗) 500 rpm.

A razão de aspecto de uma fibra é a razão entre seu comprimento e seu diâmetro e é um importante parâmetro devido à sua influência nas propriedades mecânicas finais do compósito. Fibras com maiores razões de aspecto são mais eficientes em proporcionar o efeito de reforço à uma matriz polimérica até um limite máximo que seriam os compósitos reforçados com fibras contínuas. Como o

comprimento e o diâmetro das fibras vegetais diminuem após o processamento, a razão de aspecto poderá variar dependendo de como for a variação na geometria da fibra. Os resultados apresentados mostraram que a razão de aspecto diminuiu significativamente após o processamento e o gráfico da Fig. 24 mostra que a razão de aspecto das fibras diminuíram ainda mais com o aumento da velocidade de rotação da rosca utilizada o que indica que, nestes casos, a quebra das fibras foi mais intensiva do que a fibrilação.

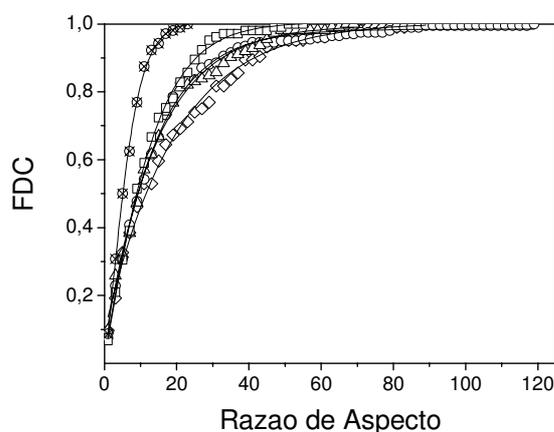


Fig. 24. Razão de aspecto das fibras de Curauá processadas à (◇) 250, (○) 300, (△) 350 (□), 400, (⊗) 500 rpm.

A diminuição da razão de aspecto foi observada quando os compósitos foram processados utilizando-se rotações acima de 250 rpm o que também afetou as propriedades mecânicas do compósito, que serão mostradas a seguir.

IV-I.II.III. *Propriedades Mecânicas*

As propriedades mecânicas de compósitos de termoplásticos reforçados com fibras vegetais reportados em inúmeros estudos encontrados na literatura são superiores às propriedades mecânicas dos polímeros puros [51,72]. A incorporação de cargas reforçantes em um compósito possui a vantagem de aumentar a resistência à tração e flexão assim como o módulo de elasticidade em comparação à matriz pura, sendo que a matriz transfere para o reforço a tensão

aplicada de forma homogênea e este é capaz de suportar a tensão aplicada devido á sua alta rigidez. No entanto, a adição de fibras também apresenta algumas desvantagens sob o ponto de vista mecânico como à diminuição na resistência ao impacto. Para remediar tal situação, tenacificantes também podem ser adicionados [76].

Outro fator muito importante a ser considerado é a presença de anisotropia em compósitos reforçados com fibras vegetais ou minerais, ou seja, as propriedades mecânicas dependem da direção em que a força está sendo aplicada. Estas normalmente são muito maiores quando a tensão é aplicada paralelamente ao fluxo de injeção, do que quando a tensão aplicada é perpendicular ao fluxo de injeção. Isto ocorre devido às fibras se orientarem durante o processamento e esta orientação ser responsável pela maior rigidez no sentido paralelo ao fluxo.

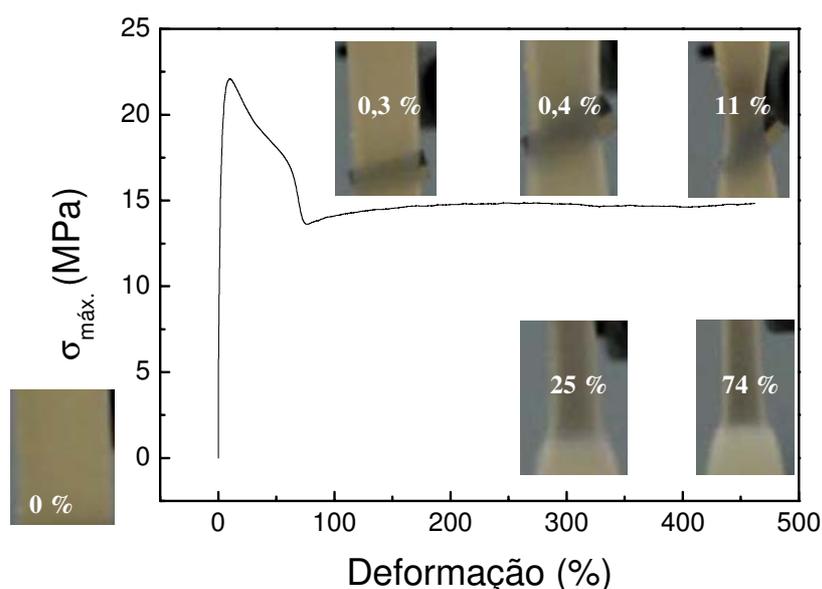


Fig. 25. Variação da tensão com a deformação para o PEAD e imagens registradas durante o ensaio. Em cada foto está indicada a porcentagem de deformação (50 min ~ 500 %).

Uma fibra natural, tal como a fibra de curauá, é capaz de atuar como reforço em matrizes termoplásticas, pois a sua incorporação aumenta consideravelmente o módulo de elasticidade e a resistência à tração e à flexão. Na Fig. 25 tem-se o gráfico de tensão x deformação para o PEAD puro obtido no

ensaio de tração onde observa-se que o PEAD é uma matriz altamente tenaz, ou seja, é capaz de sofrer um alto grau de deformação antes de romper, porém apresenta baixa resistência à tração e baixo módulo de elasticidade. Já no gráfico de tensão x deformação para o compósito reforçado com 20 wt% de FC, Fig. 26, observa-se que a fibra foi capaz de promover o efeito de reforço na matriz termoplástica pois aumentou consideravelmente a resistência à tração e o módulo de Young e diminuiu a deformação do polímero.

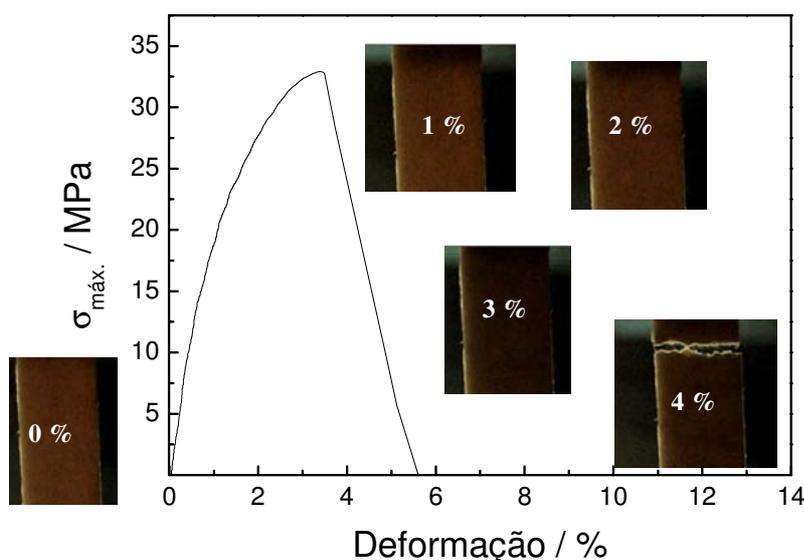


Fig. 26. Variação da tensão com a deformação para PEAD/20FC/2PEAM e imagens registradas durante o ensaio. Em cada foto está indicada a porcentagem de deformação (1,5 min ~ 5 %).

Em um processamento por extrusão, as propriedades do polímero e do reforço podem mudar, pois o esforço mecânico é aplicado ao mesmo que o calor sobre o polímero fundido. A associação entre calor e cisalhamento produz o chamado efeito termo-mecânico no qual a energia fornecida induz a formação de macro-radicaís nas cadeias poliméricas. As conseqüências desse efeito termo-mecânico irão depender da estrutura química do polímero, das interações intermoleculares entre a fibra e o polímero, do tempo de aplicação de tensão, da temperatura de processamento e da história de processamento do polímero [77]. Este efeito, associado a mudança na razão de aspecto das fibras, pode provocar alterações nas propriedades mecânicas dos compósitos pois o efeito de reforço é

fortemente influenciado pela razão de aspecto das fibras. Segundo dados da literatura, a razão de aspecto ótima é aproximadamente 100 e fibras com razões de aspecto abaixo de 10 são ineficientes em proporcionar o efeito de reforço à matriz pois fibras muito curtas levam ao surgimento de pontos de tensão no compósito reduzindo a sua resistência mecânica como um todo [78,79].

Os resultados de tensão na força máxima, módulo de Young e deformação na ruptura em função das velocidades de rotação das roscas estão mostrados na Fig. 27. A tensão na força máxima e o módulo de Young sob tração começam a decair a partir de 250 rpm. A deformação na ruptura apresenta comportamento inverso, pois com a degradação termo-mecânica, o polímero sofre cisão de cadeia ficando menos dúctil. Os resultados dos ensaios mecânicos estão de acordo com os resultados obtidos na distribuição das fibras após o processamento, sendo que houve uma redução na razão de aspecto a partir de 250 rpm o que diminui a eficácia da fibra como reforço.

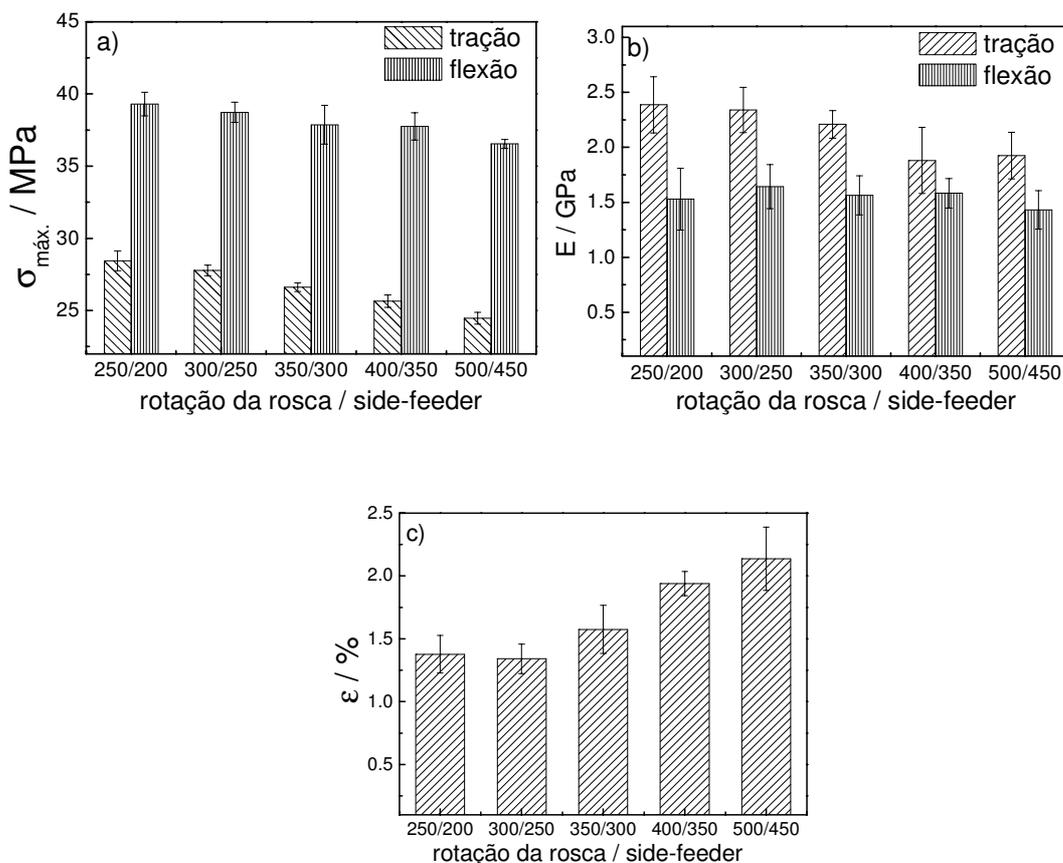


Fig. 27. Variação de: **a)** tensão na força máxima, **b)** módulo de elasticidade e **c)** deformação na ruptura para os compósitos contendo PEAD/20FC, em função da velocidade de rotação das roscas.

No processamento por extrusão, os materiais poliméricos podem vir a sofrer degradação termo-mecânica. Esse tipo de degradação depende de parâmetros como velocidade de alimentação, velocidade de rotação da rosca, perfil de rosca, perfil de temperatura e tempo de residência do material dentro do cilindro da extrusora. Portanto, a degradação termo-mecânica pode ter contribuído, além da variação nos parâmetros geométricos da fibra, para que ocorresse a perda em propriedades mecânicas que foi observada quando aumentou-se a rotação da rosca de 250 para 500 rpm. Quando o polímero se encontra em uma temperatura acima de sua temperatura de fusão, ocorre o escoamento das cadeias poliméricas que se alinham em direção ao fluxo e o cisalhamento promove a quebra das

ligações químicas. Neste caso, como parte da temperatura foi fornecida pelo aquecimento, a quebra das ligações é mais favorecida do que à temperatura ambiente. A quebra de uma ligação química depende da energia elástica armazenada na macromolécula e do tempo que a molécula permanece no estado excitado. Para que ocorra a quebra de uma ligação química, a energia fornecida (mecânica + térmica) deve ser maior ou igual a energia das ligações químicas [77].

O PEAD, quando processado em extrusora co-rotante e interpenetrante pode sofrer dois mecanismos distintos de degradação termo-mecânica: cisão de cadeia e cisão de cadeia seguida de reticulação [80]. O mecanismo de cisão de cadeia em polímeros ocorre devido ao ataque do oxigênio à cadeia polimérica gerando radicais alcoxílicos e peroxílicos. Estes radicais abstraem um átomo de hidrogênio da cadeia provocando a cisão β e levando a diminuição da massa molar do polímero e formação de carbonilas terminais. A reticulação do polímero ocorre quando macro-radicaís alquílicos reagem com grupos vinílicos formando as ligações cruzadas [81].

IV-I.II.IV. Morfologia

As fibras de curauá em sua forma bruta são compostas por microfibrilas que, durante o processamento, podem se desconectar formando um compósito “biomicrofibrilar” com as fibras possuindo menor distribuição de diâmetro. Na Fig. 28 *a* e *b* mostramos a morfologia dos compósitos processados nas condições mais extremas: 250 e 500 rpm (condição menos e mais cisalhante, respectivamente).

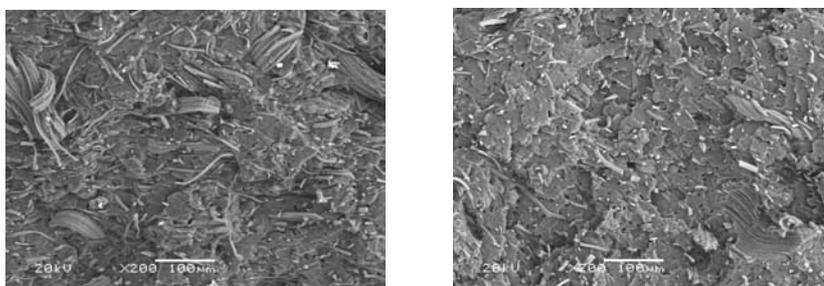


Fig. 28. Morfologia dos compósitos de PEAD com 20 wt% de fibras de curauá processados em: **a)** 250, e **b)** 500 rpm.

Espera-se que uma elevada dispersão das fibras no compósito e uma maior fibrilação sejam obtidas à rotações de rosca mais elevadas. Esta tendência foi observada nas micrografias da Fig. 28 que são dos compósitos processados à 250 e 500 rpm, respectivamente. Isto está de acordo com a distribuição de diâmetro das fibras obtida anteriormente. O aumento da dispersão da fibra na matriz, que é observado quando se processa o compósito à maiores rotações de rosca, pode levar à um compósito com propriedades mecânicas superiores, no entanto isto não foi observado neste caso pois as propriedades mecânicas de um material compósito não dependem apenas da dispersão das fibras na matriz polimérica, mas também dependem de outros fatores, tais como condições de processamento e razão de aspecto. Neste caso, a degradação termo-mecânica e a diminuição na razão de aspecto foram os fatores que mais influenciaram as propriedades mecânicas do compósito.

IV-I.II.V. *Efeito do teor de fibras no compósito*

Em um ensaio mecânico, ocorre a aplicação de tensão de maneira uniforme ao longo do material e no caso de uma matriz polimérica onde há outra fase dispersa, essa segunda fase também estará sujeita à tensão aplicada. No caso de fibras, que possuem um alto módulo de elasticidade, o resultado final dessa mistura será um compósito com propriedades mecânicas superiores às da matriz, principalmente no que diz respeito ao módulo de elasticidade e na resistência ao escoamento ou ruptura [16].

Nas Figs. 29, 30 e 31 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de tração e flexão das amostras nas quais se variou o teor de fibras de curauá entre 5 (7 % em volume) e 30 wt% (24 % em volume), a fim de avaliar qual seria o teor de fibras ideal para o reforço da matriz termoplástica em questão, no caso o PEAD virgem. A adição de porcentagens de fibras maiores do que 30 %, nessas condições em que os compósitos foram preparados, não foi possível devido ao grande volume ocupado pelas fibras dificultar a sua alimentação e

transporte no interior do canhão da extrusora. Na Fig. 29 a temos o gráfico de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ obtido para as respectivas concentrações de fibra estudadas e na Fig. 29b, os valores percentuais de aumento de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ em relação à matriz PEAD não reforçada.

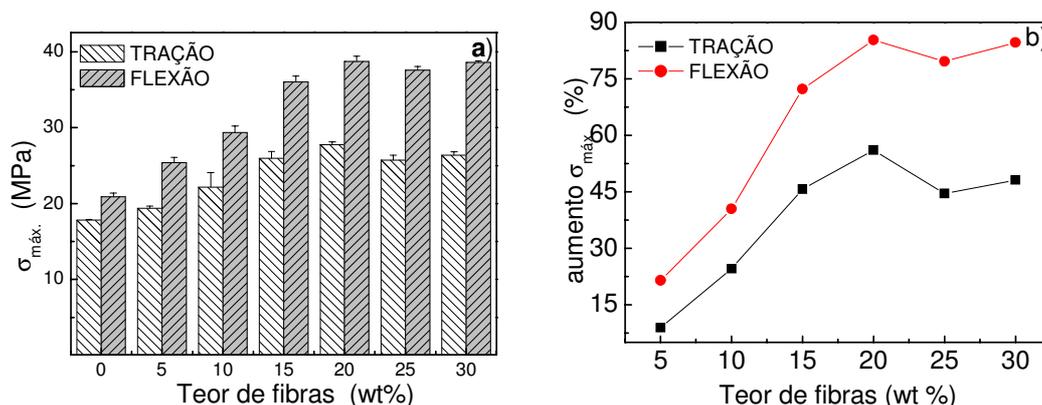


Fig. 29. a) Tensão na força máxima dos compósitos com o aumento do teor de fibras; **b)** Aumento relativo em porcentagem de $\sigma_{m\acute{a}x.}$ para cada composição.

Os teores de fibras, medidos no material processado através da curva de calibração (teor de fibra x densidade) estão mostrados na Tab. 8. Todas as amostras apresentaram teores de fibra bem próximos ao estipulado.

Tab. 8. Teores de fibra em wt% obtidos por interpolação na curva de calibração densidade x concentração de fibra, % em Vol. calculada.

Teor	5 % FC	10 % FC	15 % FC	20 % FC	25 % FC	30 % FC
$\rho(g/cm^3)$	0,936	0,964	0,965	0,990	1,023	1,038
(%Vol)	7	9	14	17	20	24
(wt%)	5,9	12,6	12,8	20,8	26,5	30,1

O incremento no teor de fibras causa um aumento na tensão na força máxima ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) sob tração/flexão até atingir um patamar em 20 wt%, a partir do qual, a resistência do compósito sob a aplicação de uma determinada amplitude de tensão, apresenta uma tendência de decaimento.

Capítulo IV -**Resultados e Discussão**

Nota-se que houve um grande aumento na resistência mecânica com a adição de 20 wt% de fibra de curauá. A resistência à tração do compósito reforçado com 20 wt% de fibra de curauá aumentou em torno de 55 % e a resistência à flexão aumentou ainda mais, aproximadamente 95 %. Existem vários estudos na literatura sobre teor de fibra em compósitos, que relatam comportamento semelhante [8,53,54]. Esse grande aumento na resistência mecânica do compósito é atribuído ao efeito de reforço que as fibras proporcionam, o qual permite a distribuição uniforme da tensão aplicada, da matriz polimérica contínua para a fase dispersa, que são as fibras. Já a pequena diminuição na resistência mecânica com a adição de teores de fibra maiores do que 20 wt% ocorre provavelmente devido à aglomeração das fibras na matriz durante a extrusão o que leva à formação de pontos de fragilização na peça injetada.

O módulo de Young, também conhecido como módulo de elasticidade, é um parâmetro que está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, entretanto este não pode ser utilizado como sinônimo de rigidez, pois esse último inclui a influência do momento de inércia [49]. O módulo de elasticidade é obtido através da inclinação da curva à baixas deformações, ou seja, até 0,2 % de deformação. O módulo de elasticidade, segundo a lei das misturas, é uma propriedade aditiva, ou seja, com o aumento da quantidade de fibras, há um aumento linear no valor do módulo. No gráfico mostrado na Fig. 30, vimos que o módulo se comportou tal qual o esperado pela teoria da regra de mistura, ou seja, o módulo aumentou linearmente com o aumento do teor de fibras no compósito. Este aumento foi de 85 % (com 20 % de fibra) até 150 % (com 30 % fibra) no módulo sob flexão e de 125 % até 235 % no módulo sob tração para os mesmos teores.

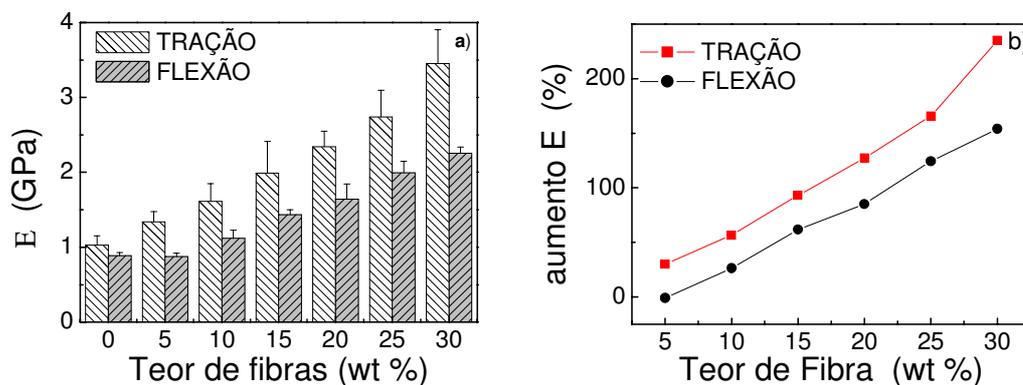


Fig. 30. a) Módulo de elasticidade dos compósitos com o aumento do teor de fibras; b) Aumento relativo do módulo em porcentagem para cada composição.

A adição de fibras causou também uma drástica diminuição na % de deformação do compósito a partir da incorporação de 10 % de fibras, Fig. 9. Para as amostras com 0 e 5 % de fibra, a porcentagem de deformação foi maior do que 100 % devido ao grande escoamento da matriz PEAD e não foi possível completar o ensaio devido ao uso do extensômetro para baixas deformações.

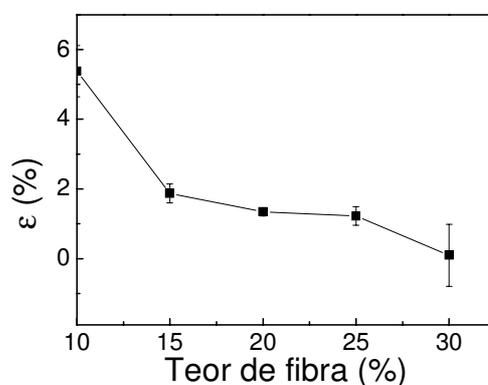


Fig. 31. Deformação em porcentagem dos compósitos com a variação do teor de fibra.

O teor de 30 % de fibra causou o maior aumento do módulo de tração/flexão como vimos acima. Porém, a incorporação de uma grande quantidade de fibras, apesar de aumentar o módulo, diminui a resistência à tração, flexão e a resistência ao impacto do material [8].

Considerando os resultados obtidos, a formulação contendo 20 wt% de fibra de curauá é a que promove o melhor “custo-benefício”, levando-se em conta que as fibras tem custo mais alto que o polímero e que, a partir de certo teor não há melhora significativa nas propriedades mecânicas do compósito.

IV-I.II.VI. *Seleção do agente de acoplamento e seu teor*

A eficiência da transferência de tensão matriz-fibra no compósito depende da tensão interfacial e esta depende das interações físicas ou químicas entre o polímero e a fibra.

Felix *et al.* [82] observaram a ocorrência de transcristalinidade nos sistemas compatibilizados com MAPP (polipropileno enxertado com anidrido maleico). Segundo os autores, neste tipo de sistema haveria duas interfaces, uma entre a zona transcristalina e as fibras, e a segunda, que seria a interface entre a zona transcristalina e os esferulitos mais próximos. Nos sistemas sem agente de acoplamento, a interação entre as fibras e a zona transcristalina é limitada por forças dispersivas, efeitos topográficos e tensões residuais. Já nos sistemas com agentes de acoplamento, há fatores adicionais que contribuem para uma menor tensão interfacial como a presença de interações ácido-base. Na Fig. 32 estão os gráficos onde compara-se os três agentes de acoplamento testados (PEAM₁, PEAM₂ e EVA).

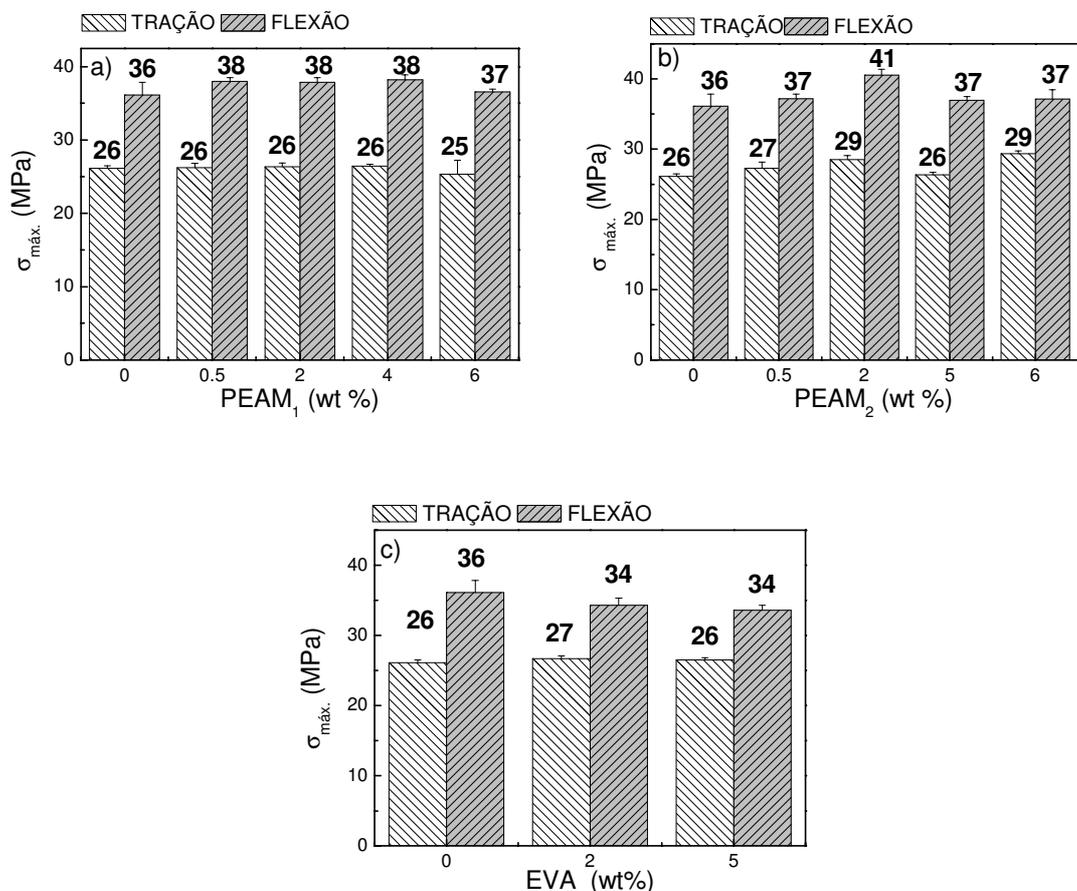


Fig. 32. Resultados de tensão na força máxima para diferentes teores de agente de acoplamento no compósito PEAD/20FC, sendo: **a)** PEAM₁; **b)** PEAM₂; **c)** EVA.

A partir dos resultados de tensão na força máxima, percebe-se que o melhor agente de acoplamento para este compósito é o PEAM₂ (Fig. 32a), ou seja, aquele que possui maior teor de grupos ácidos em sua cadeia. Este proporcionou um aumento em torno de 15 % na resistência à flexão e em torno de 10 % na resistência à tração quando comparado ao compósito reforçado com 20 wt % de fibra sem agente de acoplamento. Quando comparamos as propriedades desses compósitos contendo PEAM₂ com as propriedades da matriz pura constituída de PEAD, este aumento é muitíssimo maior, sendo ~ 60 % na resistência à tração e ~ 95 % na flexão.

No geral, a adição de teores de PEAM maiores que 2%, levou a uma diminuição no desempenho mecânico do compósito. Após certa porcentagem de agente de acoplamento é esperado que ocorra uma perda nas propriedades mecânicas de um compósito [8]. Gassan *et. al.* [83] obtiveram resultados similares para compósitos de PP reforçados com fibra de juta. Este comportamento pode ser atribuído á uma possível migração do excesso de PEAM para a região ao redor das fibras causando uma aglomeração destas e, por conseqüência, resultando em uma maior separação de fases entre a fibra e a matriz. Já o PEAM₁ (Fig. 32b) e o EVA (Fig. 32c), não mostraram nenhum efeito significativo nas propriedades mecânicas do compósito, portanto não são adequados para compatibilizar o PEAD com a fibra de curauá.

A Fig. 33 mostra o gráfico de tensão na força máxima onde, se compara os diversos agentes de acoplamento testados na concentração de 2 wt %.

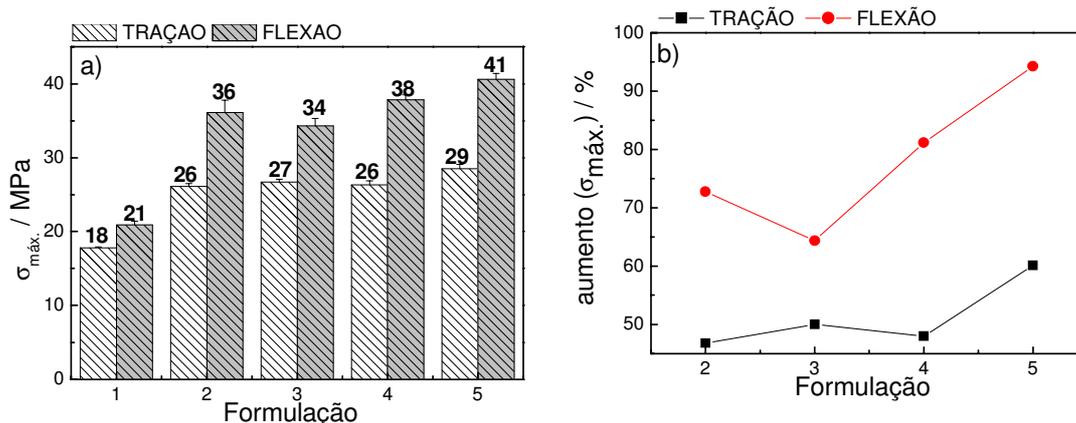


Fig. 33. a) $\sigma_{máx.}$ para: 1-PEAD, 2-PEAD/20FC, 3-PEAD/20FC/2%EVA, 4-PEAD/20FC/2PEAM₁ e 5-PEAD/20FC/2PEAM₂; **b)** Porcentagem de aumento relativo.

Observando os resultados da Fig. 33, nota-se que o agente de acoplamento que promove uma maior interação entre a fibra e a matriz em compósitos de PEAD reforçados com 20 % de fibra de curauá é o PEAM₂. O PEAM₂ possui um elevado teor de acidez em comparação ao PEAM₁, logo possui maior número de grupos polares enxertados em sua cadeia capazes de interagir com os grupos polares presentes na superfície da fibra.

Uma explicação aceitável, sob o ponto de vista químico, para o aumento na tensão na força máxima observado nos compósitos com maior teor de anidrido maleico, seria uma possível formação de ligação covalente entre os grupos anidrido presentes no PEAM e os grupos hidroxila presentes na superfície da fibra, e devido à interações ácido base (como ligação de hidrogênio) entre os grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos básicos presentes na superfície da fibra [82]. Já a parte não polar (PE) do PEAM é compatível com a matriz PEAD, diminuindo a energia superficial das fibras, promovendo assim uma maior molhabilidade e melhor dispersão da fibra na matriz [8]. O aumento das interações e da adesão entre fibra e matriz, causado pela ligação covalente ou por interações ácido-base ou ainda por uma combinação de ambas, leva à uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço, aumentando assim a resistência mecânica do compósito. A diminuição na porcentagem de deformação com a adição de agente de acoplamento, Fig. 34, também ocorre devido ao aumento de adesão entre as fases no compósito e melhor eficiência na transferência de tensão matriz-fibras.

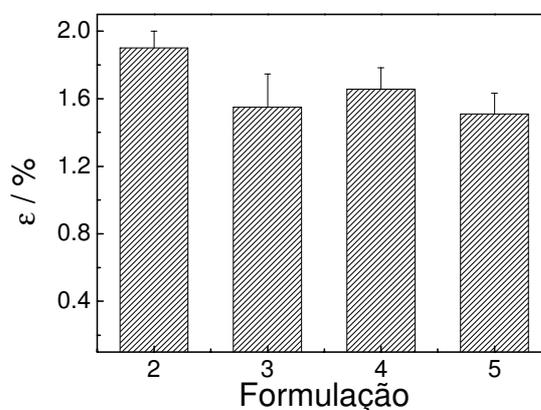


Fig. 34. Deformação na ruptura para: 1-PEAD, 2-PEAD/20FC, 3-PEAD/20FC/2EVA, 4-PEAD/20FC/2PEAM₁ e 5-PEAD/20FC/2PEAM₂.

O módulo de Young, ou módulo elástico, exibe um comportamento interessante e similar ao comportamento observado em compósitos de polipropileno reforçados com fibra de *kenaf* compatibilizados com 2 % de polipropileno enxertado com anidrido maleico (MAPP) Fig. 35 [84].

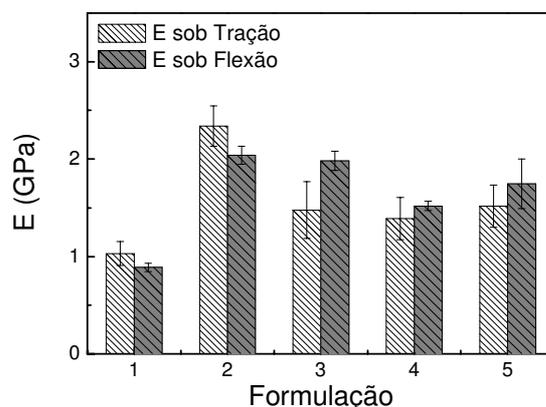


Fig. 35. Módulo de elasticidade para: 1-PEAD, 2-PEAD/20FC, 3-PEAD/20FC/2EVA, 4-PEAD/20FC/2PEAM₁ e 5-PEAD/20FC/2PEAM₂.

O módulo sob tração do compósito sem agente de acoplamento se mostrou maior do que o módulo dos compósitos com agente de acoplamento. No módulo sob tração, não houve variação significativa no módulo de elasticidade. Sabe-se que o módulo de Young aumenta com o aumento da porcentagem de agente de reforço, e que este também depende da dispersão do reforço na matriz [79]. A maior molhabilidade produzida pelo agente de acoplamento pode apenas causar leve melhora na dispersão do reforço na matriz e por isso, em algumas situações, nota-se pequeno aumento no módulo.

IV-I.II.VII. *Adesão interfacial e orientação*

A fibra de curauá, como toda fibra natural, é composta por um feixe de microfibrilas e com o cisalhamento mecânico promovido na extrusão, uma única fibra é fibrilada gerando microfibrilas [52]. A dispersão das microfibrilas na matriz polimérica pode ser evidenciada através das micrografias dos compósitos mostradas na Fig. 36.

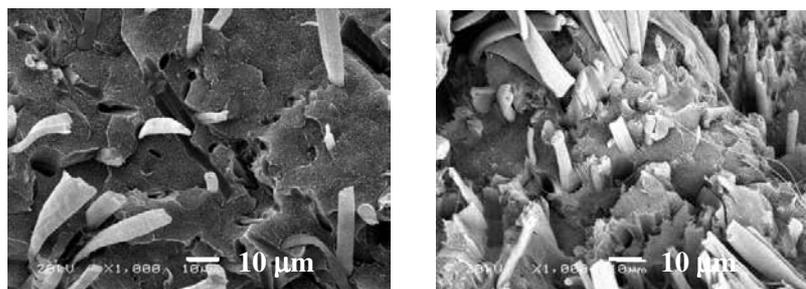


Fig. 36. Micrografias dos compósitos de PEAD reforçados com 20 wt% de fibra de Curauá mostrando a orientação das microfibrilas em diferentes ampliações.

Analisando cuidadosamente estas micrografias fica claro que as microfibrilas não possuem uma única orientação no compósito. Isso é esperado em compósitos reforçados com fibras curtas, porém a fibrilação compensa a falta de orientação no que diz respeito às propriedades mecânicas do material.

Além da orientação das microfibrilas, também é possível através das micrografias, verificar se há ou não adesão entre a matriz e o reforço.

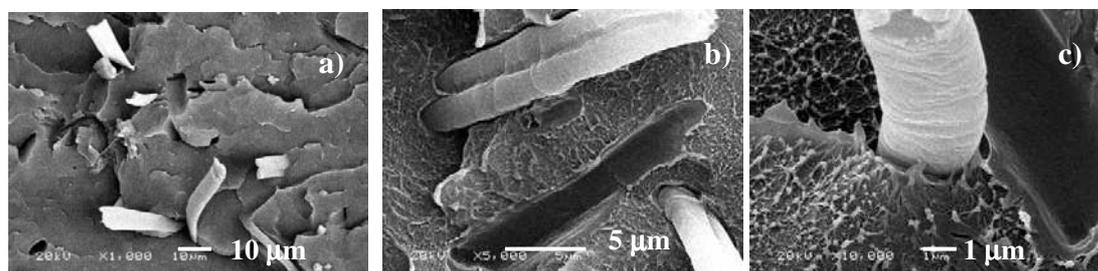


Fig. 37. Micrografias para o compósito PEAD/20FC em diferentes ampliações.

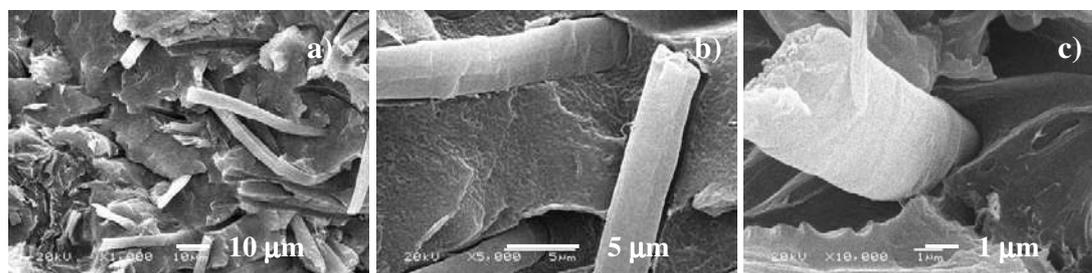


Fig. 38. Micrografias para o compósito com PEAD/20FC/2EVA em diferentes ampliações.

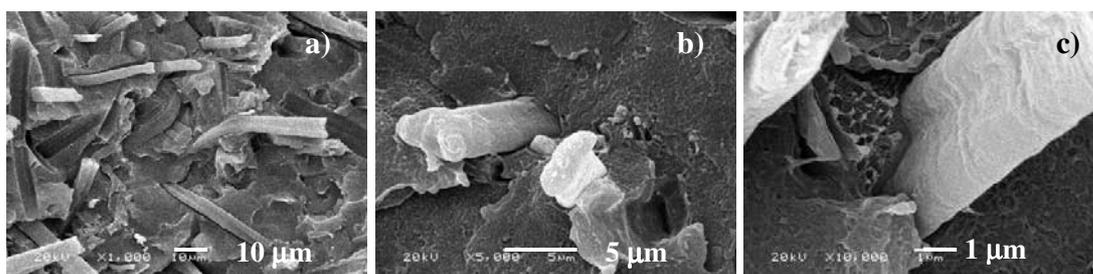


Fig. 39. Micrografias para o compósito com PEAD/20FC/2PEAM₁ em diferentes ampliações.

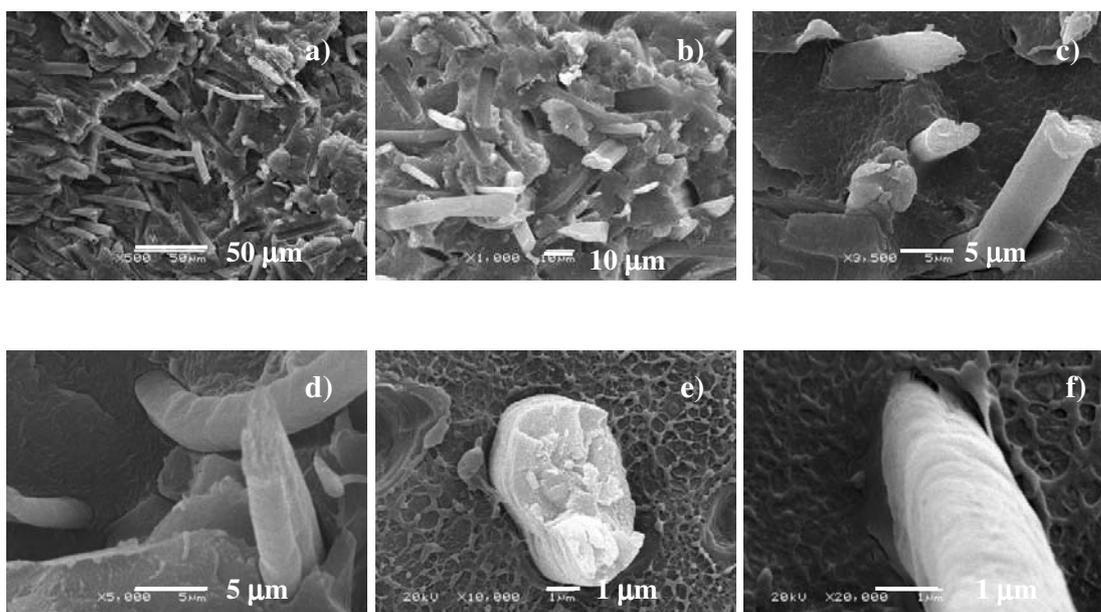


Fig. 40. Micrografias para o compósito com PEAD/20FC/2PEAM₂ em diferentes ampliações.

A morfologia das superfícies crio-fraturadas confirmou nossas suposições feitas acerca das propriedades mecânicas e o fato de se ter feito a escolha do PEAM₂ como agente de acoplamento para os compósitos de PEAD com fibra de Curauá. Analisando as micrografias do compósito não-compatibilizado com agente de acoplamento exibidas na Fig. 37, observa-se a existência de lacunas entre as fibras e a matriz, e “buracos” provenientes do destacamento das fibras devido à baixa adesão interfacial e pouca molhabilidade da fibra no interior da matriz, o que ocorre provavelmente devido à grande diferença de energia superficial entre as duas. As amostras nos quais foi utilizado EVA como agente de acoplamento, Fig. 38, também apresentou lacunas entre a fibra e matriz indicando baixa adesão interfacial e ineficiência na ação como agente de acoplamento. Já as amostras

nos quais foi utilizado PEAM como agente de acoplamento, (Fig. 39 e Fig. 40) mostraram um aumento na adesão interfacial, observada pela diminuição considerável da lacuna entre matriz e fase dispersa. Nas amostras onde se utilizou PEAM₂ este aumento de adesão foi mais pronunciado e ficou evidente principalmente na Fig. 40 e onde as fibras se fraturaram muito rente à matriz, indicando que elas estavam muito bem aderidas ao polímero.

IV-I.III. Resistência ao Impacto

Os mecanismos de fratura nos polímeros são influenciados pelas propriedades físicas e químicas de tais materiais. Os materiais poliméricos não possuem a mesma regularidade que os metais e cerâmicas, porém a presença e o grau de estruturas cristalinas e a interação entre as cadeias influem nas propriedades mecânicas destes materiais.

As técnicas utilizadas para se determinar a resistência ao impacto de um material passaram das técnicas clássicas ao desenvolvimento da teoria de mecânica da fratura. Na literatura já são encontrados algumas publicações referentes à esta nova área como os trabalhos de Sanchez-M [85], Jiménez O. [86] e Gámez J. [87] sobre técnicas de impacto, mecânica da fratura e caracterização em condições semi-estáticas ou de alta velocidade de solicitações de materiais poliméricos. No entanto, poucos são os trabalhos que focam sobre os mecanismos de fratura de compósitos de termoplásticos reforçados com fibras sejam elas vegetais ou sintéticas [88].

IV-I.III.I. *Ensaio de Impacto Izod*

A resistência ao impacto de um material polimérico é um parâmetro de altíssima importância sendo que os polímeros, na maioria das aplicações, estão sujeitos à solicitações de impacto, ou seja, solicitações extremas em um curto espaço de tempo [89]. O método de ensaio utilizado neste projeto se baseia no

princípio de absorção de energia a partir da energia potencial de um pêndulo, e é chamado de teste de impacto IZOD, Fig. 41.

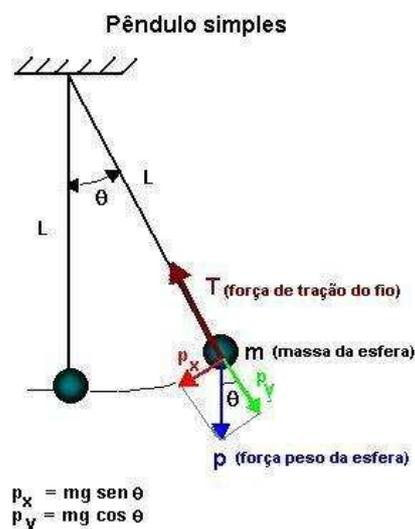


Fig. 41. Representação do ensaio de impacto Izod.

A medida de resistência ao impacto foi feita em corpos de prova com e sem entalhe. O entalhe dos corpos de prova é feito com dimensões controladas, como se fosse uma trinca. Sabendo que a energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca, um corpo de prova entalhado terá sua energia de impacto reduzida, pois o entalhe se comporta como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento de energia para a fratura [16]. No gráfico da Fig. 42, estão apresentados os valores de resistência ao impacto para o PEAD, para o compósito, e para os compósitos com 2 % dos agentes de acoplamento testados em amostras preparadas com e sem entalhe.

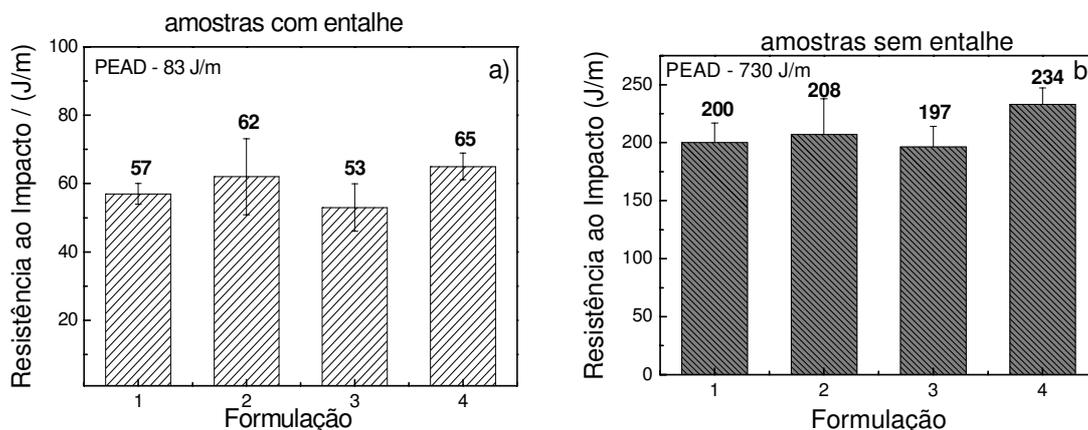


Fig. 42. Resistência ao Impacto para as amostras: 1-PEAD/20FC, 2-PEAD/20FC/2EVA, 3-PEAD/20FC/2PEAM₁ e 4-PEAD/20FC/2PEAM₂, sendo **a)** com entalhe e **b)** sem entalhe.

O PEAD apresentou resistência ao impacto de 83 J/m e 730 J/m nos corpos de prova com e sem entalhe, respectivamente, o que já era esperado devido à alta tenacidade da matriz de polietileno [54]. O compósito com 20 wt % de fibra de curauá obteve resultados comparáveis ao compósito comercial feito com 30 wt % de fibra de vidro [90]. Assim como nas propriedades de resistência à tração/flexão, o agente de acoplamento que produziu o melhor desempenho foi o PEAM₂ levando a um aumento de 15 % na resistência ao impacto das amostras com e sem entalhe em relação ao PEAD/20FC. Como os ensaios de impacto estão sujeitos á muitos erros experimentais, neste caso específico principalmente pela falta de orientação das fibras, pode-se dizer que não houve alteração da resistência ao impacto dos compósitos quando os agentes de acoplamento foram incorporados.

IV-I.III.II. Ensaio de Impacto Charpy - Mecânica da fratura elástico linear

O impacto instrumentado consiste em um equipamento de impacto pendular onde ao martelo é acoplado um sensor na forma de célula de carga que acusa instantaneamente a força à qual o corpo de prova está sendo submetido durante o impacto. Para a obtenção dos dados, uma interface eletrônica e um microprocessador são capazes de registrar a referida força em função da deformação ou do tempo de solitação. Assim, ao invés de se obter um valor de energia de impacto, como ocorre nas máquinas não instrumentadas, obtém-se uma curva de força versus tempo ou deformação indicando detalhes do processo de fratura do material ensaiado, Fig. 43 [89].

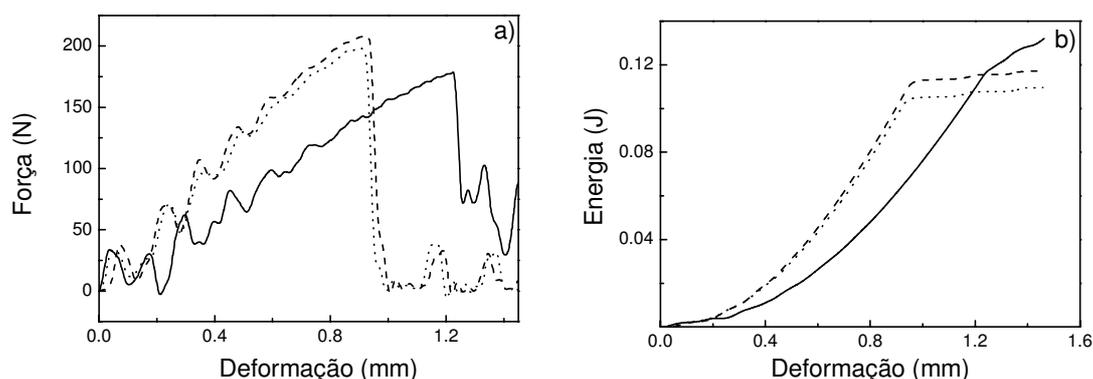


Fig. 43. Curvas obtidas durante o ensaio de impacto instrumentado Charpy: **a)** Força máxima versus a deformação; **b)** Energia versus a deformação correspondente para: (-) PEAD, (- -) PEAD/20FC, (···) PEAD/20FC/2PEAM.

A mecânica da fratura e, particularmente, a mecânica da fratura elástico linear (“Linear Elastic Fracture Mechanics”, LEFM) é uma ciência que estuda os mecanismos e processos de propagação de fissuras em sólidos, assim como a distribuição de tensões e deformações que ocorrem em um material com fissuras ou descontinuidades, quando submetido à uma certa tensão externa [91]. Esta ciência surgiu com os trabalhos de Griffith (1921, 1924) sobre os critérios de propagação de fraturas em sólidos, baseados em conceitos de transformação de energia elástica em energia de superfície [92].

De acordo com os princípios termodinâmicos, quando um sistema passa de um estado de desequilíbrio a outro estado de equilíbrio, deve haver um decréscimo de energia. Baseando-se neste princípio, Griffith estabeleceu que uma fissura pode formar-se (ou propagar-se) unicamente se a energia do sistema decresce ou permanece constante. Isso significa que, nas condições limite, o crescimento da fissura ocorrerá quando a energia liberada pelo sistema for igual à empregada na formação das novas superfícies de fratura criadas pela própria fissura.

A aplicação da teoria de mecânica da fratura serve para determinar a tenacidade dos materiais e permite avaliar como esta é afetada em função de diversas variáveis, como temperatura, velocidade de ensaio e profundidade do entalhe. O comportamento de fratura de um material é extremamente sensível à pequenas variações morfológicas e estruturais sendo que os fenômenos que ocorrem no momento da fratura estão localizados muito pontualmente na ponta do entalhe. Isto nos permite empregar a mecânica da fratura como uma ferramenta indireta a fim de detectar mudanças estruturais nos materiais. O modelo da LEFM assume que a dissipação de energia em um ensaio de impacto, está associada aos processos de fratura e a deformação que ocorre nos materiais é tipo elástica. A resistência à fratura (G), equação 21, é determinada pela força aplicada e pela geometria do corpo “fissurado” enquanto que G_c é uma propriedade intrínseca do material e representa a energia por unidade de área necessária para criar novas superfícies de fratura. Este parâmetro inclui também vários micromecanismos de fratura que ocorrem simultaneamente na região do *crack*. Onde G = resistência à fratura, a = profundidade da trinca, B = espessura do corpo, dU = variação de energia.

$$G_c = \frac{dU}{Bda} \quad (21)$$

Como a resistência à fratura pode variar com a profundidade da mesma (entalhe), podemos construir um gráfico de $G_c \times \Delta a$. Esta curva é uma completa descrição do comportamento frente à fratura do material.

A LEFM requer que força (P) e deformação apresentem um comportamento linear. Para que seja possível utilizar a LEFM, o material em questão deve obedecer a determinados critérios matemáticos: a região de onde ocorre a deformação deve ser pequena em comparação às dimensões planas (largura, espessura e profundidade de entalhe) do corpo de prova. Resumindo, as condições da equação 22 devem ser obedecidas para que seja possível a aplicação da LEFM:

$$a, (W - a) e B > 2.5 \left(\frac{EG_c}{\sigma_c^2} \right) \quad (22)$$

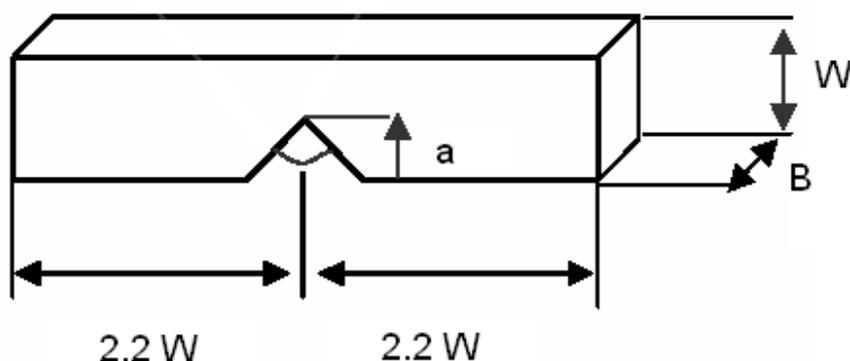


Fig. 44. Parâmetros geométricos do corpo de prova levados em consideração para a aplicação da LEFM, onde a = profundidade do entalhe, W = largura do corpo de prova, B = espessura do corpo de prova.

Se o material obedece aos critérios da LEFM, pode-se obter o parâmetro K_{Ic} (fator de intensidade de tensão) através de ensaios de impacto à várias profundidades de entalhe e tal parâmetro é um bom indicativo para a tenacidade dos materiais pois:

$$K^2 = EG \quad (23)$$

$$K = \frac{f(\alpha).P}{B\sqrt{W}} \quad (24)$$

Onde E = módulo de Young e P = força máxima. O parâmetro K_{Ic} é a inclinação da reta no gráfico de força (P_q) pela geometria do material ($BW^{1/2}/f$). Tal método de obtenção de K é muito utilizado em engenharia de *design* de novos materiais onde se requer o conhecimento da resistência à fratura do material sob determinadas cargas.

Os polietilenos de alta (PEAD) ou de média densidade (MDPE) têm sido muito empregados em tubulações de redes de distribuição de água e gás, onde substituem, com vantagens, materiais competidores como o PVC e o ferro galvanizado [93]. Apesar de seu desempenho superior em diversos aspectos, onde se destaca a facilidade de instalação através de métodos não destrutivos, o polietileno pode apresentar fratura por fluência em longo prazo, através de um mecanismo de crescimento lento de trincas. Isso tem levado a intensivos estudos científicos nas últimas duas décadas e ao desenvolvimento de resinas mais resistentes pela indústria.

O polietileno é um material muito dúctil à temperatura ambiente e a excessiva deformação plástica limita a aplicação dos conceitos da mecânica da fratura linear elástica (*Linear Elastic Fracture Mechanics – LEFM*), como o fator de intensificação de tensões (K) e a tenacidade à fratura no estado plano de deformação (K_{Ic}). Uma estratégia para contornar essa dificuldade é o resfriamento do material, promovendo o comportamento linear em temperaturas criogênicas.

O polietileno de alta densidade (PEAD) quando reforçado com a fibra de curauá, não perde sua tenacidade à fratura, como pode ser observado no gráfico da Fig. 45 e comparando-se o valor de K_{Ic} obtido para o compósito com o valor do PEAD encontrado na literatura [93]. Considerando-se uma estimativa do valor do limite de escoamento do material em baixas temperaturas (~ 30 MPa), a partir de dados obtidos nos ensaios de tração, pode-se verificar que são satisfeitas as

exigências geométricas para o estado plano de deformação. Desta forma, os valores de tenacidade à fratura obtidos podem ser tomados como K_{Ic} .

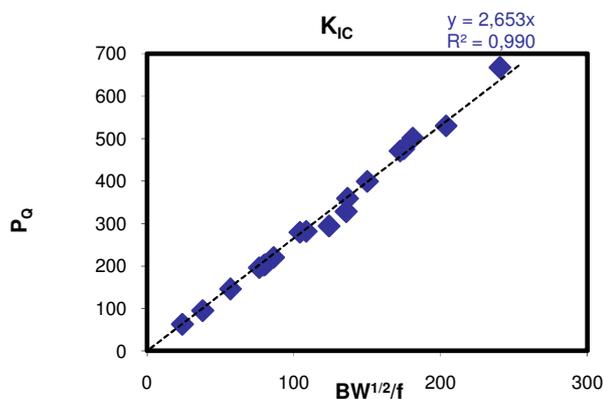


Fig. 45. Variação da força em função dos parâmetros geométricos do corpo de prova usados para calcular K_{Ic} para PEAD/20FC.

Dados da literatura [93] indicam que a tenacidade à fratura do polietileno é aproximadamente $3 \text{ MPa m}^{1/2}$ o que indica que a tenacidade do compósito reforçado está muito próxima à tenacidade da matriz ($2.65 \text{ MPa m}^{1/2}$). Isto é muito importante, pois o crescente emprego de materiais poliméricos em aplicações estruturais tem exigido que a integridade do componente em serviço seja garantida. O conhecimento da tenacidade à fratura do material torna-se cada vez mais importante para fins de projeto, dimensionamento e desenvolvimento de novas resinas. Os resultados obtidos através destes métodos de ensaio de mecânica da fratura são possivelmente comparáveis entre laboratórios diferentes, pois tais métodos são normatizados por entidades como ASTM, ESIS e ISO.

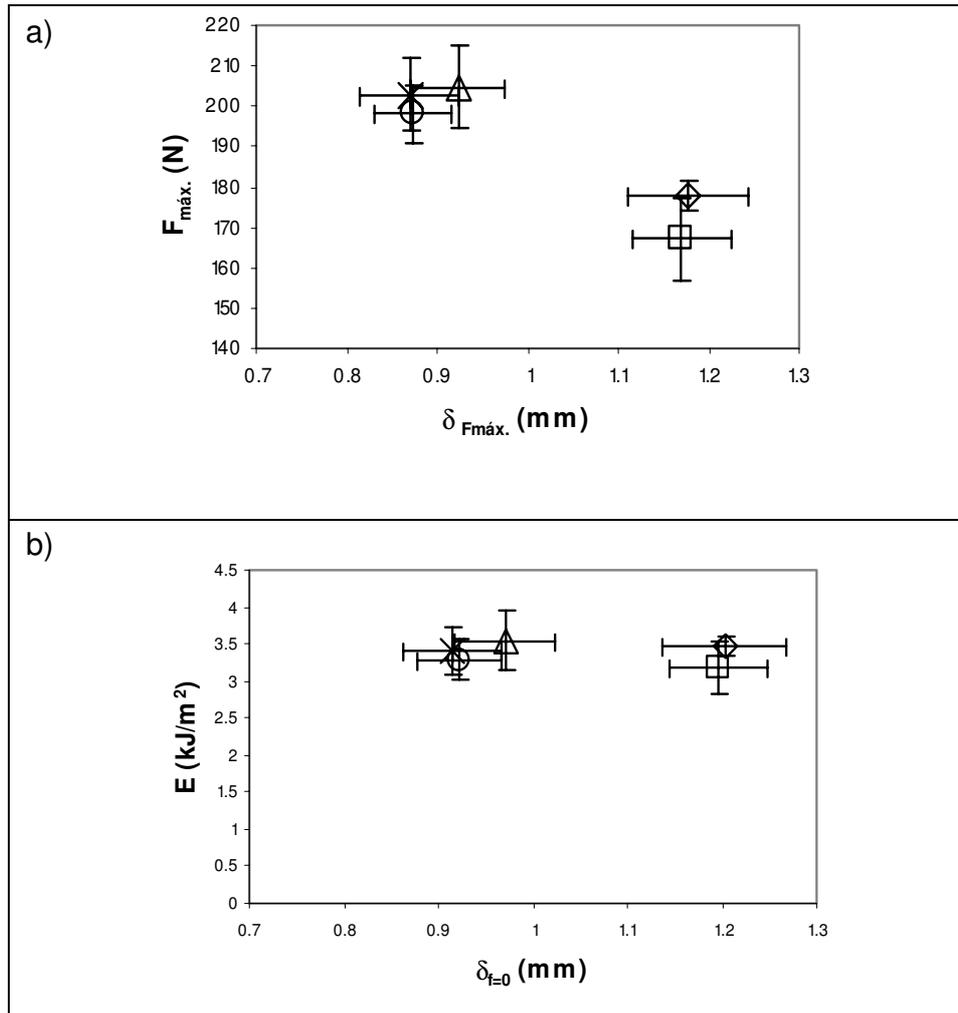


Fig. 46. Gráficos obtidos no ensaio de impacto Charpy: **(a)** força máxima por deformação na força zero e **(b)** energia dividida pela área da seção transversal do corpo de prova para (◇) PEAD, (□) PEAD/aditivos, (△) PEAD/20FC, (x) PEAD/20FC/2PEAM/aditivos, (○) PEAD/20FC/2PEAM.

Observa-se na Fig. 46a que a presença de 20 wt% de fibras aumenta a força máxima em relação ao PEAD puro, o que é de se esperar devido á boa dispersão das microfibrilas no compósito, Fig. 47. Ocorreu uma diminuição na deformação quando se acrescentaram as fibras o que ocorre devido ás fibras, estando bem dispersas e bem aderidas, limitarem a deformação da matriz. A energia absorvida durante o ensaio de impacto é a integral da área sob a curva força x deformação, portanto como houve um aumento na força e um decréscimo

na deformação, a energia se manteve praticamente constante em todas as formulações, Fig. 46 b.

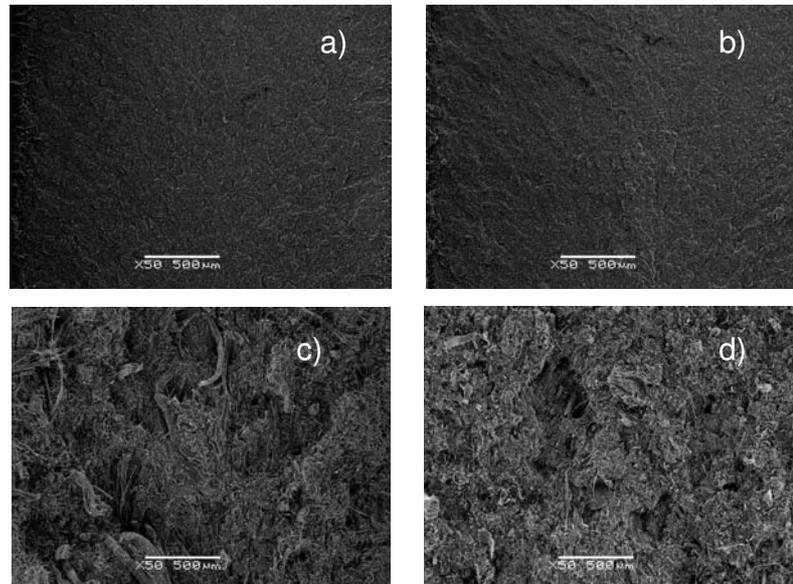


Fig. 47. Microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das amostras rompidas durante o ensaio de impacto Charpy: **a)** PEAD, **b)** PEAD/aditivos, **c)** PEAD/20FC/2PEAM e **d)** PEAD/20FC.

IV-I.IV. Propriedades Térmicas

IV-I.IV.I. *Termogravimetria (TG)*

As curvas de TGA e sua primeira derivada em relação à temperatura, para o PEAD e para a fibra de curauá estão representadas na Fig. 48. Nelas vemos que a perda de massa do PEAD ocorre em apenas uma etapa enquanto que a da fibra apresenta dois processos distintos, evidenciados por um pico e uma inflexão na curva de primeira derivada, Fig. 48a. Nas condições de medida, a degradação térmica da fibra de curauá começa por volta de 266 °C com a degradação da pectina, lignina e hemicelulose não-estruturais [59]. Devido a este fator, a fibra de curauá só pode ser adequadamente processada com poliolefinas que possam ser

processadas abaixo de 240 °C. O segundo processo de perda de massa das fibras ocorre pela decomposição da α -celulose presente nas fibras com a velocidade máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x.}$) por volta de 363 °C, cerca de 100 °C acima do início do primeiro processo de perda de massa [40]. A curva de perda de massa do PEAD começa com a emissão de voláteis à 427 °C, com a máxima velocidade de perda de massa 50 °C maior, por volta de 476 °C, Fig. 48b.

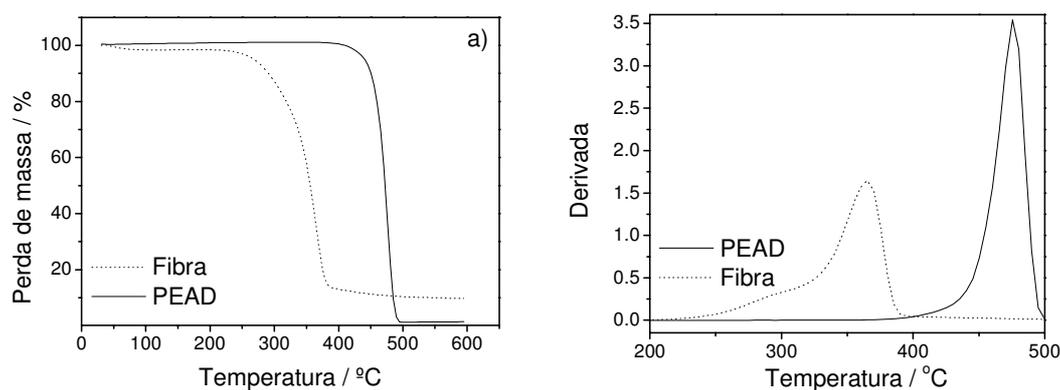


Fig. 48. Curvas de termogravimetria para o polímero puro e para a fibra de curauá, sendo **a)** % perda de massa; **b)** derivada.

As curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos foram comparadas na Fig. 49 com uma curva calculada que foi obtida através do cálculo da perda de massa média ponderada do polietileno puro e da fibra de curauá, ou seja, considerando a proporção entre a fibra e o polímero no compósito, 80/20. Esta curva calculada seria reproduzida experimentalmente somente se não houvesse interação entre os processos degradativos da fibra e da matriz no compósito. Os compósitos cujas curvas se situam abaixo da curva calculada são menos estáveis do que o esperado e mostram que há interações antagônicas entre os componentes presentes na formulação, enquanto que os compósitos cujas curvas se situam acima são mais estáveis do que o esperado, demonstrando que há interações sinérgicas entre eles.

Os compósitos contendo PEAM como agente de acoplamento apresentaram menor estabilidade térmica em comparação à curva calculada, enquanto que o compósito não compatibilizado e o compósito compatibilizado com

EVA apresentaram estabilidade térmica maior do que a da curva calculada, Fig. 49.

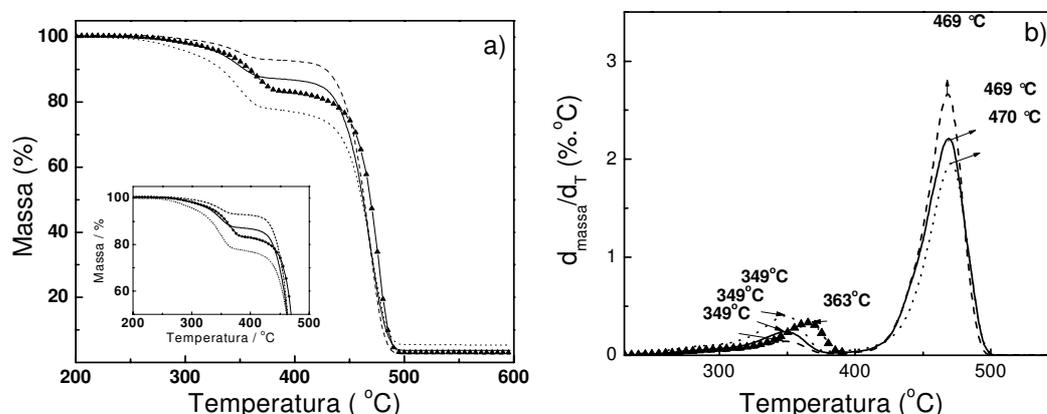


Fig. 49. Curvas de termogravimetria para os compósitos com e sem agente de acoplamento e comparação com a curva calculada, sendo **a)** % perda de massa com ampliação do 1° processo; **b)** derivada para: (-) PEAD/20FC/2EVA, (---) PEAD/20FC, (---) PEAD/20FC/2PEAM, (▲) curva calculada.

Os resultados obtidos a partir do cálculo da temperatura de início da perda de massa (T_i , que neste trabalho foi considerada como a temperatura no qual a amostra perde 3% de sua massa) apresentados na Tab. 9, corroboraram com os resultados apresentados na Fig. 49. A ordem de estabilidade térmica para os diferentes materiais foi: PEAD/20FC > PEAD/20FC/2EVA > curva calculada > PEAD/20FC/2PEAM₁ > PEAD/20FC/PEAM₂. Os compósitos compatibilizados com PEAM se mostraram menos estáveis, enquanto que os compósitos com EVA são mais estáveis do que o compósito puro. Uma explicação para este fato é que os compósitos compatibilizados apresentam maior interação na interface devido à reação entre os grupos ácidos do anidrido maleico e os grupos hidrofílicos presentes na superfície das fibras, Fig. 3. Esta maior interação fibra-polímero promove maior interação entre os processos degradativos dos dois componentes, isto é, o processo degradativo de um componente neste caso estaria acelerando o processo degradativo do outro componente. Além disso, a presença de resíduos de peróxidos usados no processo de enxertia do anidrido maleico no polietileno atuam como pró-degradantes na matriz PEAD [48].

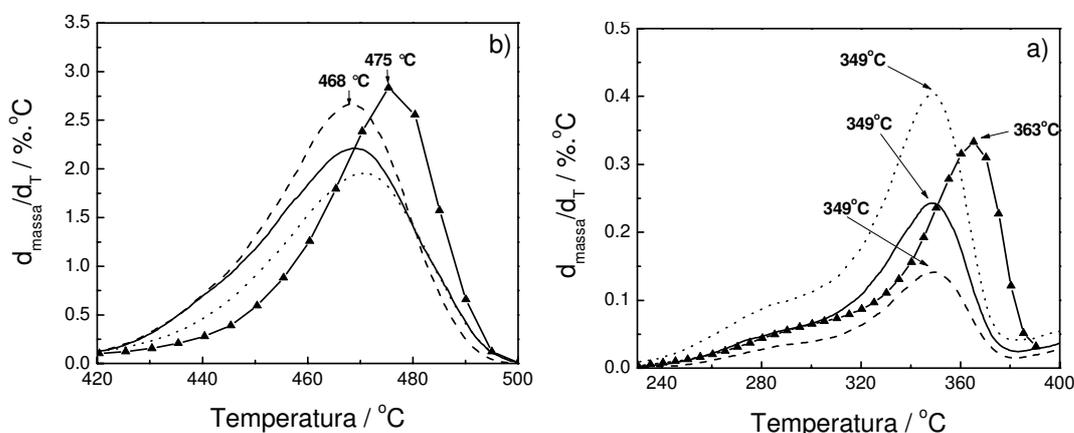


Fig. 50. Curvas de primeira derivada do TG para os compósitos ampliadas nas regiões: **a)** perda de massa referente à fibra de Curauá, **b)** perda de massa referente ao PEAD, ambas comparadas à curva calculada para: (-) PEAD/20FC/2EVA, (---) PEAD/20FC, (— · —) PEAD/20FC/2PEAM, (▲) curva calculada.

A Fig. 50 mostra uma ampliação das curvas de primeira derivada da perda de massa com a temperatura para os compósitos, evidenciando temperaturas onde ocorrem as velocidades máximas de perda de massa ($T_{máx.}$). No primeiro processo de perda de massa, referente à degradação da fibra, a $T_{máx.}$ foi aproximadamente 15 °C menor do que o calculado para todas as formulações testadas. Este deslocamento na $T_{máx.}$ do primeiro processo degradativo é uma evidência de que a matriz exerce uma interação antagônica em relação à degradação térmica da fibra. Já no segundo processo de perda de massa, relativo ao PEAD, a $T_{máx.}$ não mostrou diferenças significativas entre o valor calculado e o valor obtido para os compósitos, Tab. 9, o que indica que a fibra não exerce nenhum tipo de interação na degradação do PEAD.

Tab. 9. Valores da temperatura de início de perda de massa à 3 % (T_i) e da temperatura onde ocorre a máxima velocidade de perda de massa ($T_{m\acute{a}x.}$).

Amostras	T_i (3% perda de massa)	T_{max} 1° processo	T_{max} 2° processo
PEAD	433	-	476
FC	250	364	-
Curva Calculada	317	365	475
PEAD/20FC	343	352	473
PEAD/20FC/2PEAM	292	353	479
PEAD/20FC/2EVA	326	354	476

Com o objetivo de comparar mais detalhadamente as curvas da Fig. 50, as áreas sob estas curvas foram calculadas e os resultados estão apresentados na Tab. 10. É possível observar que a área do compósito sem agente de acoplamento é aproximadamente duas vezes menor do que a área sob a curva calculada para o 1º processo de perda de massa. O compósito com PEAM apresentou valores por volta do calculado enquanto que compósito com EVA apresentou valores intermediários. A redução da área sob a curva da derivada de perda de massa quando comparada á curva calculada, ocorre provavelmente devido ao deslocamento do processo de degradação para temperaturas mais elevadas. A curva de primeira derivada para o processo relativo ao PEAD confirma esta hipótese, Fig. 50b. Quando comparado com o resultado esperado, as curvas de derivada para o compósito sem agente de acoplamento e do compósito com EVA exibem um ombro no início da curva, provavelmente devido ao deslocamento da degradação para temperaturas superiores.

Tab. 10. Área sob a curva de 1º derivada relativa aos dois processos de perda de massa para todas as amostras.

Amostras	1º processo de perda de massa	2º processo de perda de massa	Perda de massa total	Resíduos
PEAD	-	98.7	98.7	1.3
FC	90.0	-	90.0	10.0
Curva calculada	17.6	79.2	96.8	3.0
PEAD/20FC	7.6 ± 0.7	90.4 ± 1.1	98.0 ± 0.4	2.7 ± 0.2
PEAD/20FC/2PEAM	22.0 ± 1.5	72.4 ± 1.6	94.3 ± 1.4	5.4 ± 0.2
PEAD/20FC/2EVA	13.0 ± 2.4	83.5 ± 3.0	96.5 ± 0.6	3.7 ± 0.3

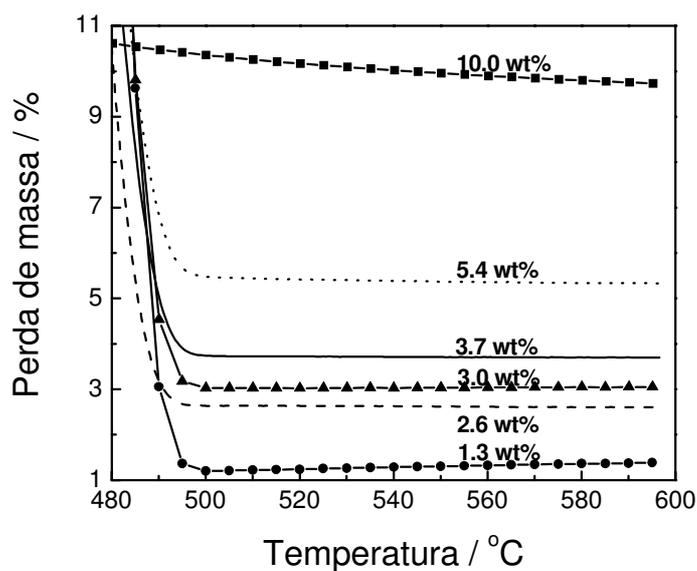


Fig. 51. Curvas da TG ampliadas na região de resíduos para o PEAD puro, fibra de curauá e comparação entre os compósitos e a curva média. Os resíduos foram calculados à 550 °C para: (-) PEAD/20FC/2EVA, (- -) PEAD/20FC, (- ·) PEAD/20FC/2PEAM, (▲) curva calculada, (■) FC, (●) PEAD.

A fim de verificar como as interações entre os mecanismos de degradação afetam a formação de cinzas (resíduos), mediu-se a porcentagem de perda de

massa a 550 °C. A curva calculada seria a formação de resíduos esperada se não houvesse interações entre os componentes. A formação de resíduos está mais relacionada às fibras do que ao PEAD (as fibras, quando puras, produzem cerca de 10 % de cinzas, enquanto que o PEAD produz apenas 1,3 %). Neste caso, a ordem para os materiais estudados é: PEAD/20FC/2PEAM > PEAD/20FC/2EVA > PEAD/20FC. Os compósitos com agente de acoplamento apresentaram mais resíduos do que o esperado, enquanto que o compósito sem agente de acoplamento apresentou menos resíduos do que o esperado. Este comportamento ocorre provavelmente pois o agente de acoplamento promove maior interação entre os processos degradativos, levando à uma maior formação de cinzas.

IV-I.IV.II. *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Os resultados obtidos nos ensaios de DSC nos trazem informações importantes sobre o grau de cristalinidade dos compósitos. A partir dos valores de ΔH de fusão e considerando-se a proporção de fibra de curauá no compósito, pode-se concluir que:

- Se o valor médio de ΔH de fusão dos compósitos for menor que 80% do valor do ΔH de fusão do PEAD significa que a fibra interfere no grau de cristalinidade da matriz, o diminuindo.
- Se o valor médio de ΔH de fusão dos compósitos for maior que 80% do valor do ΔH de fusão do PEAD significa que a fibra interfere no grau de cristalinidade da matriz, o aumentando. A fibra, neste caso, atua como agente de nucleação.
- Se o valor médio de ΔH de fusão dos compósitos for igual a 80% do valor do ΔH de fusão do PEAD significa que a fibra não interfere no grau de cristalinidade da matriz.

Os valores de ΔH_m calculados mostram um aumento de 24 % entre o ΔH_m do PEAD e o ΔH_m do compósito sem agente de acoplamento, Tab. 11 e Tab. 12. O compósito com EVA também apresentou um maior ΔH_m do que o esperado,

enquanto que ambos os compósitos com PEAM como agente de acoplamento apresentaram ΔH_m menores do que o esperado.

Comparando a primeira e segunda etapa de aquecimento, Fig. 52a e b, é possível observar a presença de um evento endotérmico para a fibra de Curauá apenas na primeira etapa de aquecimento (Fig. 52 a), o que pode ter sido causado por domínios cristalinos presentes na celulose da fibra vegetal que não possuem condições de cristalização na etapa de resfriamento, Fig. 52c [48].

O grau de cristalinidade foi estimado a partir da equação 24, usando o valor 290 J/g como o ΔH_m para o polietileno cristalino ortorrômbico [94].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H(100\%)} \times \frac{100}{1 - w} \quad (24)$$

Em que w é a fração de fibra e agente de acoplamento no compósito.

Tab. 11. Valores de T_c , ΔH_c , T_m para as formulações testadas.

Amostra	T_c (°C)	ΔH_c (J/mol)	T_m (°C)
PEAD	112,9	184,7	135,30
PEAD/20FC	110,9	178,5	138,15
PEAD/20FC/2EVA	112,0	149,2	135,2
Compósito/20FC/2PEAM	110,1	128,6	137,2

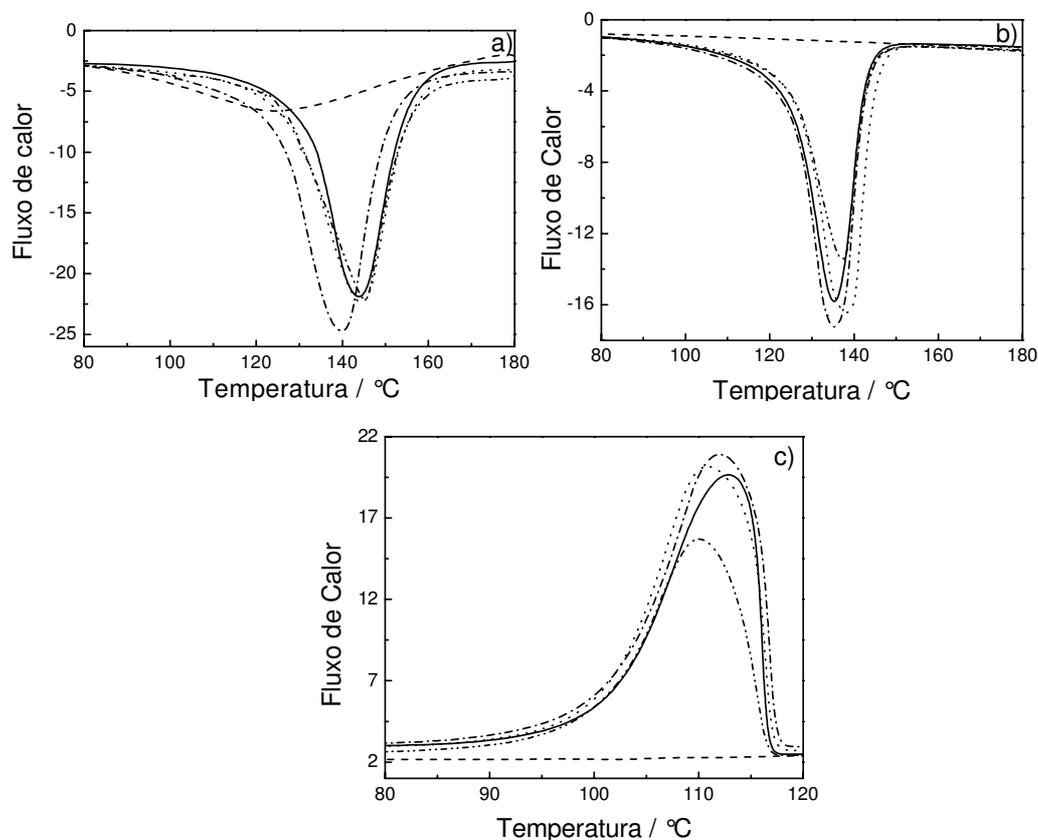


Fig. 52. Curvas de DSC para todas as amostras durante: (a) primeira etapa de aquecimento, (b) segunda etapa de aquecimento e (c) etapa de resfriamento para (-) PEAD, (---) FC, (···) PEAD/20FC, (-·-) PEAD/20FC/2EVA, (-·-) PEAD/20FC/2PEAM. Todas as curvas foram normalizadas por uma linha base.

Os valores de grau de cristalinidade para os compósitos foram calculados usando a cristalinidade do PEAD virgem (ΔH 100%) como parâmetro, 290 kJ/mol, e considerando a proporção de PEAD nos compósitos sem agente de acoplamento (80 wt%) e com agente de acoplamento (78 wt%). Todos os compósitos apresentaram maior grau de cristalinidade do que o esperado utilizando a equação 24 e as maiores diferenças entre o grau de cristalinidade calculado e o grau de cristalinidade obtido foram verificados nas amostras de compósito sem agente de acoplamento e na amostra de compósito com EVA. Os compósitos com PEAM mostraram menores diferenças em relação ao valor calculado (ca. 20 % maior) porém, ainda assim são diferenças significativas.

Tab. 12. Valores de ΔH_m e X_c para as formulações testadas.

Amostra	ΔH_m (J/mol)			X_c^* (%)		
	Obtido	Calculado	Desvio	Obtido	Calculado	Desvio
PEAD	189,8	-	-	65,4	-	-
PEAD/20FC	187,5	151,8	+ 23,5 %	80,8	52,3	+ 54,5 %
PEAD/20FC/2EVA	161,7	148,0	+ 6,5 %	71,5	51,0	+ 40,2 %
PEAD/20FC/2PEAM	135,5	148,0	- 8,5 %	60,0	51,0	+ 17,6 %

Por medidas de densidade e através da interpolação na curva de calibração construída no *item 5.2.1*, calculou-se que tais formulações continham realmente 20 wt % de fibra após o processamento, e portanto conclui-se que a fibra interfere aumentando a cristalinidade do polímero, ou seja, estaria atuando como um agente nucleante. A diferença de grau de cristalinidade observada para o compósito sem e com agente de acoplamento ocorre provavelmente devido à maior área superficial das fibras no compósito não-compatibilizado promover maior contato com os esferulitos vizinhos do PEAD induzindo a sua cristalização através do fenômeno da transcristalinidade, enquanto que com os agentes de acoplamento, uma parte dessa área seria ocupada pelos próprios agentes de acoplamento, diminuindo o efeito de transcristalinidade [95]. A primeira derivada das curvas de DSC durante a etapa de resfriamento na faixa de temperatura da transição vítrea do PEAD não mostrou esta transição para o PEAD presente nos compósitos, o que provavelmente está relacionado à pequena quantidade de domínios amorfos presentes nos compósitos, Fig. 53.

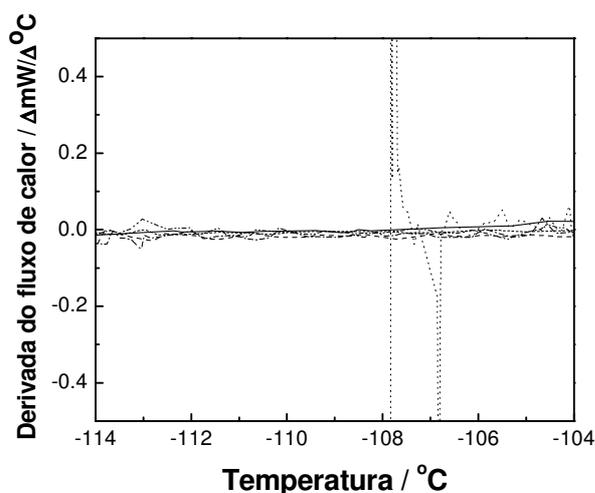


Fig. 53. Curva de DSC durante a etapa de resfriamento na região da transição vítrea do polietileno de alta densidade para: (···) PEAD, (---) FC, (-·-) PEAD/20FC, (-·-) PEAD/20FC/2EVA, (-) PEAD/20FC/2PEAM.

IV-I.IV.III. Tempo de Indução Oxidativo (OIT)

As medidas de tempo de indução oxidativo, à 200 °C, foram realizadas para comparar a estabilidade à oxidação dos compósitos e do PEAD, Fig. 54. Os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas no tempo de indução oxidativo no início das reações exotérmicas, Fig. 54, com os resultados variando de 3,9 a 4,2 min. Estes resultados poderiam nos induzir a concluir que as fibras não influenciam na estabilidade térmica oxidativa dos compósitos sob condições isotérmicas. No entanto, observando a curva para maiores tempos, notamos que a oxidação é mais exotérmica para os compósitos do que para o PEAD seguindo a ordem PEAD < PEAD/20FC/2EVA < PEAD/20FC < PEAD/20FC/2PEAM. Apesar do tempo para iniciar a reação ser o mesmo, esta reação é termodinamicamente favorecida no compósito compatibilizado com o PEAM. Isto tanto pode ser causado pela oxidação da fibra presente nos compósitos, como pela maior interação fibra-matriz. De qualquer forma, a fibra favorece termodinamicamente a reação de oxidação do compósito.

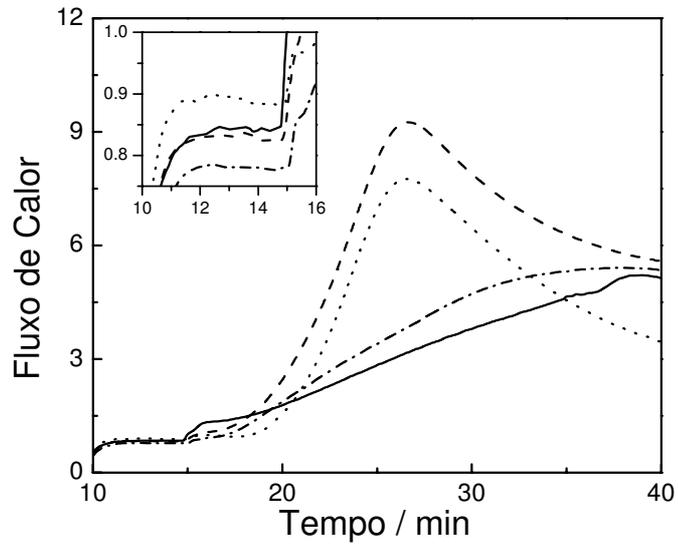


Fig. 54. Fluxo de calor em função do tempo para: (—) PEAD, (---) PEAD/20FC/2PEAM, (⋯) PEAD/20FC, (-.-) PEAD/20FC/2EVA. No detalhe mostramos o início da reação exotérmica de oxidação.

IV-I.V. Estudo do Teor e Absorção de Umidade dos Compósitos de PEAD-Fibra de Curauá

A fibra de Curauá possui natureza hidrofílica, portanto um aspecto importante que deve ser considerado ao se fabricar uma peça utilizando a fibra de Curauá como reforço em uma matriz termoplástica é o teor/absorção de umidade desses materiais. Segundo dados encontrados na literatura [26, 27], a fibra de Curauá chega a absorver até 8% em massa de umidade.

O uso de agentes de acoplamento pode, além de melhorar as propriedades mecânicas do compósito, minimizar a absorção de umidade da fibra no compósito [96] Estudos feitos sobre a cinética de absorção de umidade dos compósitos feitos à base de resina epóxi reforçados com fibra de juta (em água destilada à 23 °C) mostraram que o teor de umidade nos compósitos aumenta à medida que o teor de fibras no compósito aumenta. O aumento no teor de umidade é causado, entre outros fatores, pela natureza hidrofílica da fibra de juta quando comparada à matriz utilizada e devido à sua alta área superficial (efeito de capilaridade). Semsarzadeh *et al.* observaram que compósitos de poliéster reforçados com fibra de juta compatibilizados com agente de acoplamento poli(acetato de vinila) apresentaram menor absorção de umidade. Compósitos reforçados com fibras de juta silanizadas apresentaram 20% a menos de umidade no equilíbrio de que compósitos feito a a partir das fibras não silanizadas. Isso ocorre porque a silanização das fibras forma os grupos silanóis e reduz o número de grupos hidroxila presentes na superfície das fibras, que estariam livres para se ligarem com as moléculas de água.

Na Tab. 13, estão apresentados os resultados de testes de secagem feitos com as fibras antes do processamento de amostras de PEAD reforçados com 20 wt% de FC compatibilizados e não compatibilizados com agente de acoplamento para verificar se a secagem ou não das fibras antes do processamento afeta as propriedades mecânicas dos compósitos e verificar qual a influência do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas dos compósitos feitos com fibra seca e não seca.

Tab. 13. Resultados de ensaios mecânicos dos compósitos processados com fibras de Curauá com e sem secagem antes da extrusão.

Amostra	Flexão		Tração		
	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	E (MPa)	$\sigma_{\text{máx.}}$ (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)
PEAD/20FC	39,9±0,8	1895±143	27,1±0,8	2157±279	3,7±0,5
PEAD/20FC ^a	37,1±0,3	1590±98.1	26,4±0,3	2254±516	4,4±0,5
PEAD/20FC/2PEAM	40,4±0,9	1890±122	29,7±0,3	2836±583	2,9±0,3
PEAD/20FC/2PEAM ^a	40,9±0,3	1959±129	30,4±0,5	2448±267	3,0±0,3

^a Compósitos extrudados com a fibra não-seca antes da extrusão

Analisando-se os resultados mostrados na Tab. 13, observa-se que para os compósitos não compatibilizados com PEAM, o compósito no qual a fibra de Curauá foi seca antes da extrusão apresentou melhores resultados do que naquele onde a fibra não foi seca antes do processamento. No entanto, para o compósito compatibilizado com PEAM, a não secagem das fibras não afetou as propriedades mecânicas do material. Segundo Gassan *et al.*, as fibras tratadas com agente de acoplamento são mais resistentes à absorção de umidade pois estes promovem um aumento na adesão entre a fibra e a matriz. A interação tipo ligação de hidrogênio e a formação da ligação éster na interface, impede que moléculas de água interajam quimicamente com as hidroxilas presentes na superfície das fibras. [97].

Além do agente de acoplamento diminuir a absorção de umidade por parte das fibras, a extrusora utilizada possui um sistema de degasagem à vácuo que é capaz de retirar em média 8% da umidade do material processado. De tal maneira, pode-se eliminar a etapa de secagem das fibras antes da extrusão o que é viável economicamente para produção dos compósitos em larga escala, pois diminui o consumo de energia e aumenta a produtividade, retirando-se uma etapa do processo.

Para se poder avaliar a estabilidade da peça injetada em relação á umidade, conduziu-se experimentos medindo-se com uma balança analítica a perda de massa durante secagem á vácuo e a absorção de umidade dos compósitos realizando-se testes de imersão dos corpos de prova do tipo flexão. Os resultados obtidos nos ensaios de secagem dos corpos de prova injetados estão apresentados no gráfico da Fig. 55.

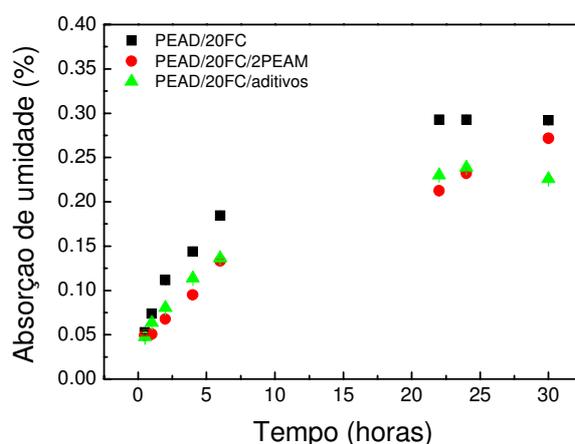


Fig. 55. Porcentagem de absorção de umidade dos compósitos de PEAD reforçados com 20 % de FC em função do tempo de imersão.

Se por um lado a fibra de Curauá absorve 8 % de umidade em um período de 1 hora e meia, os compósitos absorvem apenas 0,3 % em massa de umidade em um período de tempo de quase 24 horas, Fig. 56. Isso ocorre pois o PEAD é uma matriz hidrofóbica que atua como barreira para a difusão das moléculas de água no compósito. Além disso, os compósitos compatibilizados com PEAM absorvem um teor menor de umidade em relação aos compósitos não compatibilizados devido à adesão interfacial, como também foi evidenciado no experimento da determinação das condições de secagem da fibra.

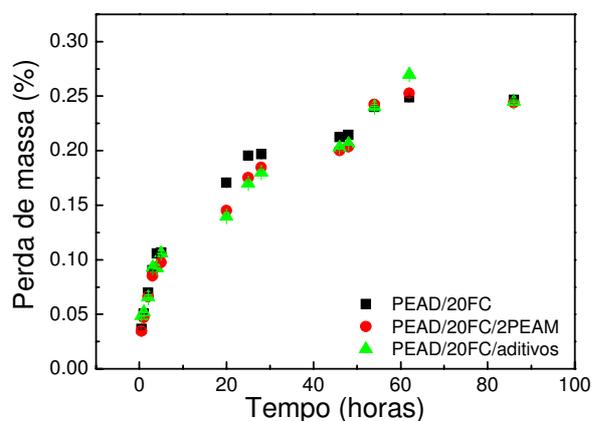


Fig. 56. Porcentagem de perda de umidade dos compósitos de PEAD reforçados com 20 % de FC em função do tempo de secagem em estufa.

A absorção de umidade dos compósitos no teste de imersão foi mais rápida do que a perda de umidade. Os compósitos atingiram o equilíbrio a partir de 30 horas enquanto que na secagem em estufa á vácuo, os compósitos somente atingiram o equilíbrio após 80 de horas. Isso provavelmente ocorre, pois nos testes de imersão o contato das fibras com a água é mais direto pois muitas fibras se localizam na superfície da peça injetada enquanto que na secagem as moléculas de água ficam mais impedidas de migrar para a superfície e evaporar por causa das cadeias poliméricas hidrofóbicas.

IV-II. Ensaio de envelhecimento ambiental e acelerado: degradação dos materiais

Em sistemas multicomponentes, como no caso dos compósitos, raramente os componentes serão quimicamente inertes entre si. O mais comum é que os produtos de degradação de um componente interajam com os produtos de degradação dos demais componentes sinérgica ou antagonicamente, ou seja, acelerando ou retardando a degradação do sistema como um todo.

A degradação fotoquímica em poliolefinas gera produtos de degradação carbonílicos e vinílicos, que são responsáveis pelos processos de cisão de cadeia e cisão de cadeia seguida de reticulação [77]. Os processos fotoquímicos que ocorrem nos polímeros irão se originar principalmente dos grupos carbonila intrínsecos ao polímero, impurezas ou resultantes de processos de degradação. Após a formação de grupos carbonílicos, os polímeros podem sofrer dois tipos de reações fotoquímicas, são elas as reações Norrish tipo I e II, Fig. 57.

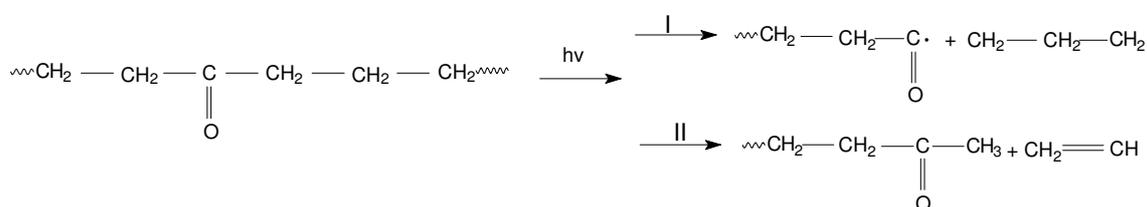


Fig. 57. Representação das reações Norrish tipo I e II.

Na reação Norrish tipo I, haverá a formação de radicais livres. Na presença de oxigênio esses radicais livres iniciarão a reação oxidativa em cadeia e na ausência de oxigênio poderão provocar a formação de reticulações ou, por exemplo, iniciar o processo de cisão de cadeias típico do polipropileno. No caso da reação Norrish tipo II, onde ocorre a formação de uma ligação dupla C=C na extremidade da cadeia, também será favorecida reação de oxidação ou a cisão-β. Como vemos, a presença de grupos carbonila torna a macromolécula fotoquimicamente instável, pois estes grupos absorvem luz na faixa de comprimentos de onda UV do espectro solar. Mesmo em muito baixas

concentrações, a presença de carbonilas será prejudicial porque elas iniciam processos reativos auto-catalíticos.

Neste trabalho, foi feito um estudo da degradação dos materiais através de ensaios de envelhecimento ambiental e acelerado em duas etapas:

1ª etapa: Envelhecimento das amostras preparadas segundo a melhor formulação - 80% PEAD/ 20% FC/ 2% PEAM, do homopolímero PEAD e da formulação PEAD/ 2% PEAM. A preparação de formulações com PEAM teve como objetivo avaliar o efeito do agente de acoplamento na degradação do homopolímero e do compósito.

2ª etapa: Envelhecimento das amostras preparadas com a mesma formulação da etapa 1 porém incluindo um pacote de estabilizantes que foram incorporados na amostra através da fabricação de um “masterbatch” incluindo os estabilizantes e o agente de acoplamento.

IV.II.I. Envelhecimento ambiental

IV.II.I.I. Etapa 1: efeito do agente acoplamento na degradação

As amostras da etapa 1, foram envelhecidas por 6 meses (180 dias) e foram coletadas amostras para ensaios nos tempos 0, 90 e 180 dias. Para um bom acompanhamento dos processos de degradação, também foram preparadas amostras controle que ficaram guardadas no escuro, com umidade e temperatura controladas (23 ± 5 °C, 50 % U.R.) pelo mesmo período de tempo que as amostras expostas ao ambiente.

As observações visuais das amostras preparadas na etapa 1 (Fig. 58) revelaram que os compósitos apresentaram um embranquecimento após 90 dias de exposição em toda a extensão da superfície exposta à luz. No entanto, foi possível distinguir alguma diferença nas intensidades de embranquecimento entre as amostras nos diferentes tempos de exposição, o que foi corroborado pelos

resultados obtidos na espectroscopia de absorção na região do UV-visível que estão mostrados a seguir.



Fig. 58. Fotografias comparativas das amostras: **(a)** PEAD/20FC/2PEAM; **(b)** PEAD/2PEAM; **(c)** PEAD; após 0, 90 e 180 dias de envelhecimento e das amostras controle.

Para quantificar o embranquecimento das amostras medimos os espectros de reflectância relativa na região do UV-visível das três formulações testadas em função do tempo de exposição ambiental. A partir destes espectros calculamos o espectro de variação relativa da luz refletida, usando como padrão o espectro da amostra não degradada, Fig. 59.

Comparando-se os gráficos de reflectância relativa das três diferentes formulações, nota-se que as amostras de PEAD puro, Fig. 59a, foram as que apresentaram uma menor variação na intensidade de reflexão total na região do UV-visível em função do tempo de degradação. O PEAD com 2 % de PEAM, Fig. 59b, e o compósito com 20 % de fibra e 2 % de PEAM, Fig. 59c, mostraram um aumento na reflectância total na região do UV-visível com o aumento do tempo de exposição o que corrobora com as observações visuais, onde é evidente o embranquecimento de tais amostras.

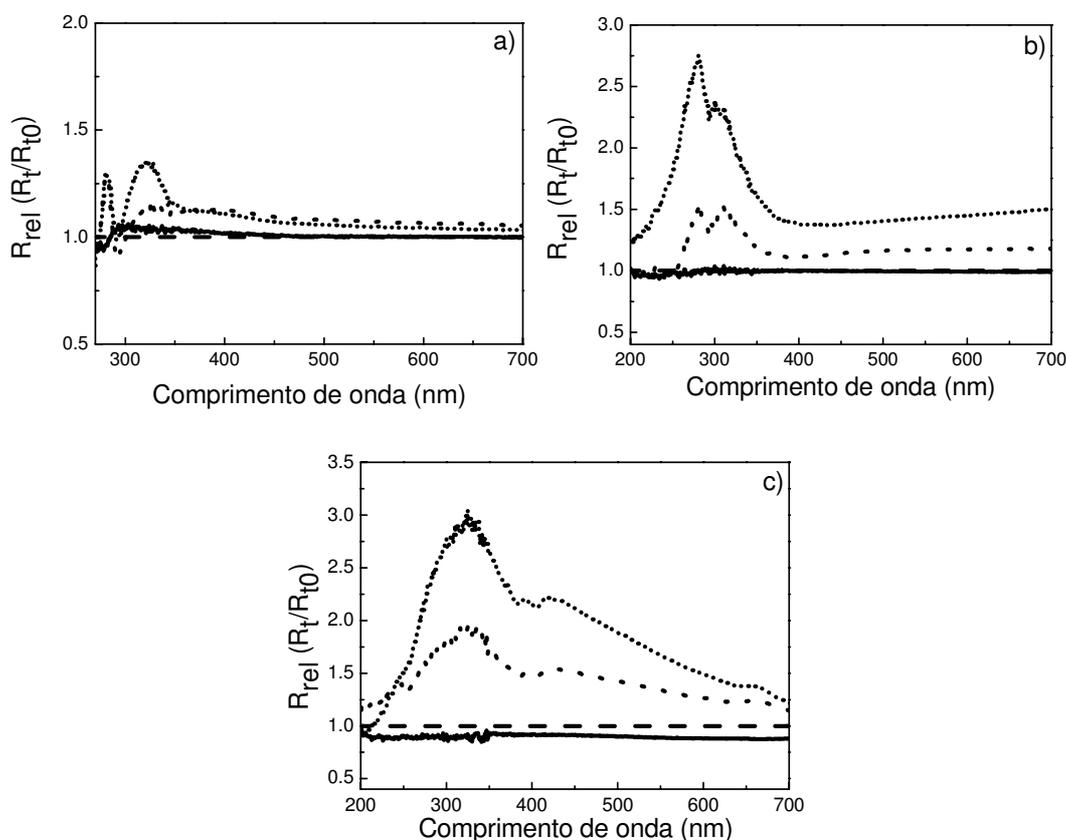


Fig. 59. Espectro de reflectância relativa em função do tempo de degradação para as amostras: **a)** PEAD, **b)** PEAD/2PEAM; **c)** PEAD/20FC/2PEAM, sendo (-) amostra controle, (---) amostra não degradada, (···) amostra degradada em 3 meses e (-·-·) amostra degradada por 6 meses.

Os compósitos compatibilizados com PEAM mostraram anteriormente maior interação entre as fases devido ao aumento da adesão interfacial que este promoveu, portanto estes estão sendo utilizados como agentes de acoplamento nestes compósitos. Porém, o processo de enxertia do anidrido maleico no polietileno de alta densidade utiliza peróxidos como iniciadores da reação, Fig. 60, e eventuais resíduos deste processo podem atuar como pró-degradantes da matriz PEAD [77,48]. Na reação de enxertia do anidrido maleico mostrada na Fig. 60, I representa o iniciador (peróxidos são frequentemente utilizados) e $R\cdot$ representa os radicais livres formados. Os estabilizantes que estão sendo testados na etapa 2 deste estudo, possuem supressores de radicais livres e de peróxidos e espera-se que estes prolonguem o tempo de vida do material injetado.

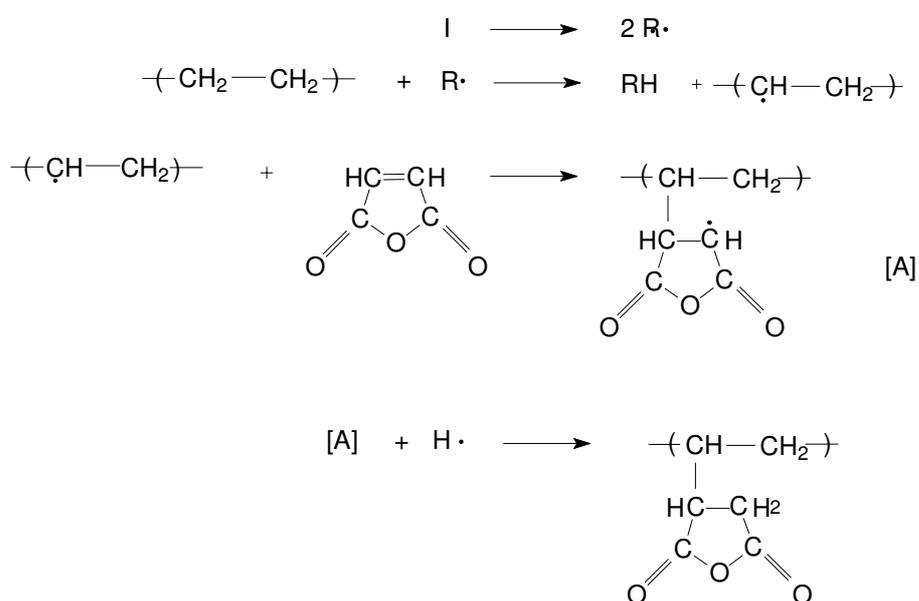


Fig. 60. Reação de enxertia do anidrido maleico no polietileno [98].

As micrografias feitas por microscopia óptica da superfície das amostras de compósito reforçado com 20 % de FC tratada com 2% PEAM, expostas por 90 e 180 dias, Fig. 61, mostram as mudanças superficiais que ocorreram além do embranquecimento que foi verificado através das observações visuais e pelos espectros de reflectância na região do UV-visível. Analisando-se as micrografias, observa-se a presença de rachaduras na superfície das amostras envelhecidas, o que evidencia que houve degradação. Segundo Pickering et al. [99] a presença de fissuras está associada à fenômenos de cisão de cadeia que ocorre no PEAD devido à foto-oxidação. O processo de cisão de cadeia no PEAD, segundo os autores, criaria zonas altamente cristalinas que poderiam vir a sofrer rachaduras ou a se contrair entre a superfície e as camadas internas do PEAD. Isso culminaria em um aumento no grau de cristalinidade do PEAD após o período de envelhecimento. Rabello [100] sugere que nos estágios iniciais da fotodegradação, o compósito reforçado se degrada mais rapidamente do que o polímero não-reforçado, porém como essa degradação é apenas superficial, essa tendência é revertida após 12 semanas de exposição.

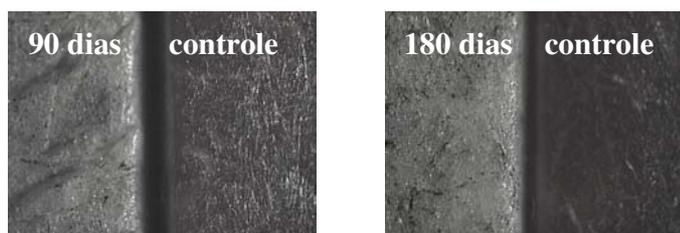


Fig. 61. Microscopia óptica da superfície da amostra 78% PEAD/ 20% FC/ 2% PEAM controle e degradada após 90 e 180 dias de exposição.

A superfície das amostras degradadas também foi analisada por MEV. Neste caso, as diferentes formulações responderam diferentemente ao envelhecimento natural. Pode-se observar que a superfície do PEAD puro, Fig. 62a, b e c não sofreu alteração após 180 dias de exposição. Já na superfície do PEAD com 2% de PEAM, Fig. 62d, e e f, nota-se a presença de algumas fissuras na amostra envelhecida em 180 dias. Para o compósito reforçado com 20% FC e compatibilizado com 2% PEAM, Fig. 62g, h e i, nota-se que houve degradação superficial a partir de 90 dias de exposição pois nesta amostra a presença de fissuras já é evidente. Como já foi discutido anteriormente, a presença de fissuras está associada ao surgimento de zonas altamente cristalinas no PEAD devido à cisão de cadeia do polímero. Neste caso é compreensível que o compósito tenha apresentado fissuras a um menor tempo de exposição, pois como já foi evidenciado através das medidas de DSC, as fibras atuam aumentando a cristalinidade do polímero através do fenômeno de transcristalinidade.

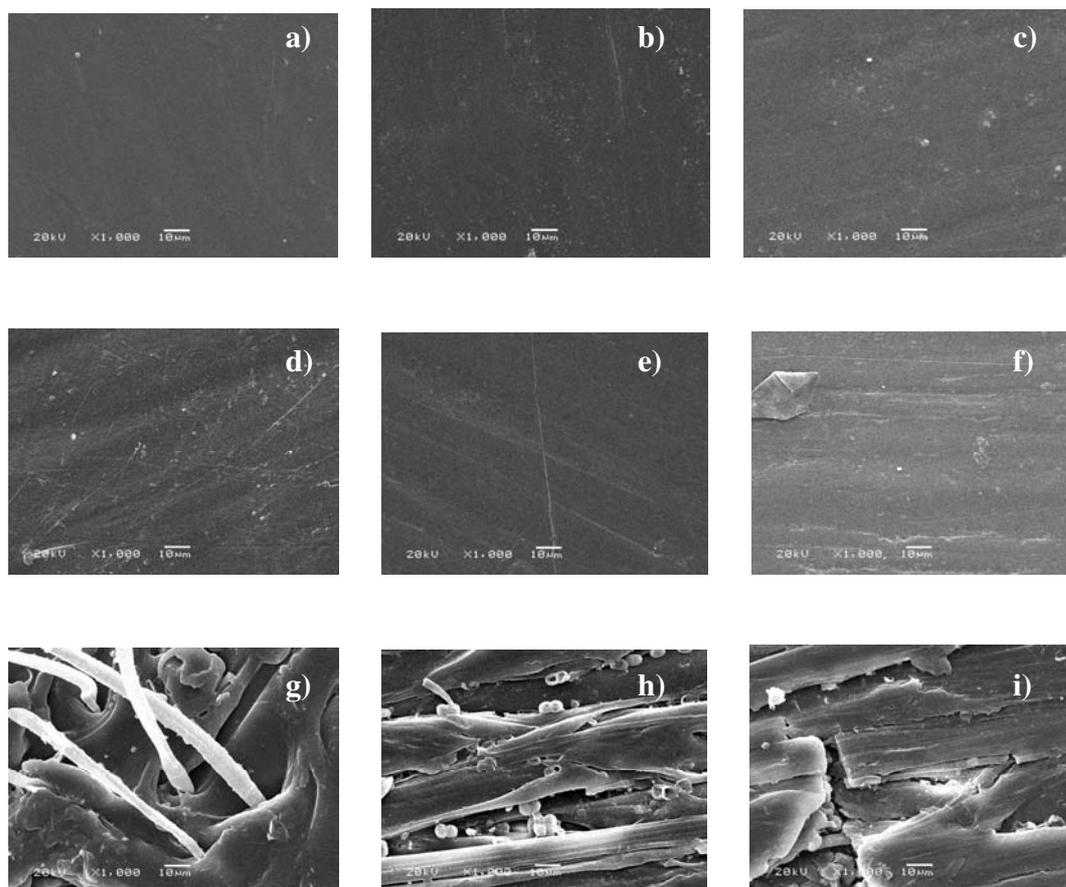


Fig. 62. Microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras de: PEAD (a,b,c), PEAD/2PEAM (d,e,f); PEAD/ 20FC/ 2PEAM (g,h,i).

Analisando as micrografias, obtidas através de MEV, das fraturas criogênicas dos compósitos compatibilizados com PEAM degradados em diferentes tempos de exposição, Fig. 63, observa-se o destacamento das fibras de Curauá da matriz polimérica, o que indica que o envelhecimento diminuiu a adesão interfacial. Rabello *et al.* [101] observaram comportamento semelhante nos compósitos de PEAD reforçados com fibras de sisal e compatibilizados com anidrido maleico. Segundo Rabello, a perda de adesão entre as fibras e a matriz polimérica após o envelhecimento provavelmente ocorre devido à difusão de água na região de interface do compósito o que diminui a área de contato fibra-matriz. Isto é muito plausível de ter ocorrido, pois as amostras ficaram expostas constantemente à ciclos de precipitações durante o envelhecimento.

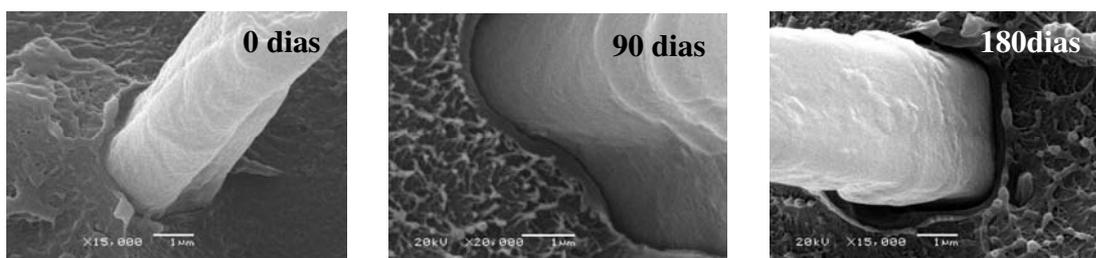


Fig. 63. Micrografias por MEV (fratura criogênica) das amostras controle e das amostras degradadas da formulação 78 % PEAD/ 20 % FC/ 2 % PEAM₂ após 90 e 180 dias de exposição.

O monitoramento das propriedades mecânicas é um aspecto importante a considerar quando se está estudando a degradação de um material polimérico. As propriedades mecânicas das amostras preparadas na etapa 1 estão mostradas na Fig. 64. Analisando o gráfico pode-se observar que o compósito apresentou uma pequena queda na resistência à tração (RT), Fig. 64a, após 90 dias de exposição e esta se manteve constante após este período. Já o PEAD compatibilizado com PEAM apresentou tendência similar ao PEAD puro até 90 dias de exposição, onde ambos apresentaram um pequeno aumento na RT. Após este período, o PEAD compatibilizado com PEAM apresentou uma queda em RT enquanto que o puro teve um aumento em RT. Em relação módulo de Young, Fig. 64b, não houve variação significativa nos valores dos compósitos e do PEAD puro e compatibilizado com PEAM nos diferentes tempos de exposição. Neste ponto, vale a pena lembrar que o mecanismo de degradação do PEAD envolve dois processos que competem entre si: cisão de cadeia e cisão de cadeia seguida de reticulação. Um processo eleva o módulo e o outro diminui.

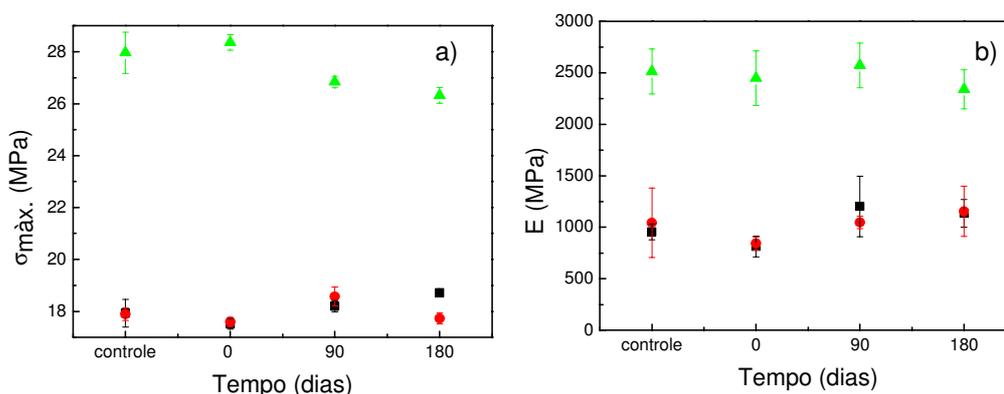


Fig. 64. (a) Resistência à tração; (b) Módulo de Young para: (▲) PEAD/20FC/2PEAM, (■) PEAD e (●) PEAD/2PEAM, todos envelhecidos por 180 dias.

No caso das poliolefinas, a quebra da ligação química que ocorrerá na cadeia principal corresponde a ligação simples carbono-carbono e provoca redução da massa molar [77]. Nestas reações que ocorrem através da foto-oxidação, assume-se que o oxigênio presente na atmosfera seja o iniciador reagindo com o polímero e formando um hidroperóxido, Fig. 65. Os hidroperóxidos podem se decompor, podem abstrair um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, podem se adicionar à grupos insaturados ou participar de outras reações. Os radicais alquílicos que são formados a partir da abstração de um átomo de hidrogênio, também são muito reativos e podem se decompor formando compostos insaturados ou podem reagir com outro radical alquílico por desproporcionamento, gerando grupos vinílicos. Uma das reações mais importantes é a adição dos radicais alquila á grupos vinílicos insaturados, gerando longas cadeias ramificadas, entretanto se o oxigênio estiver presente a reação preferencial será com ele [102].

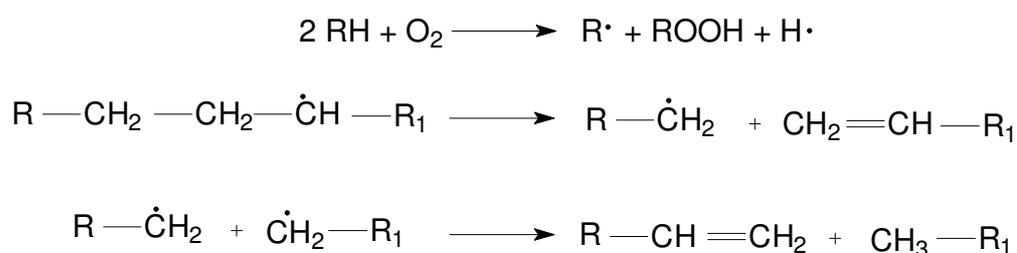


Fig. 65. Esquema reacional da degradação oxidativa de uma poliolefina [102].

Os radicais livres formados podem propagar-se ou pode haver recombinação intra ou intermolecular. No caso da recombinação intra-molecular ocorrerá a ciclização da cadeia polimérica e na recombinação intermolecular teremos a reticulação. O processo de reticulação, Fig. 66a, é mais comumente observado do que a ciclização, Fig. 66b e envolve um aumento da massa molar média do polímero.

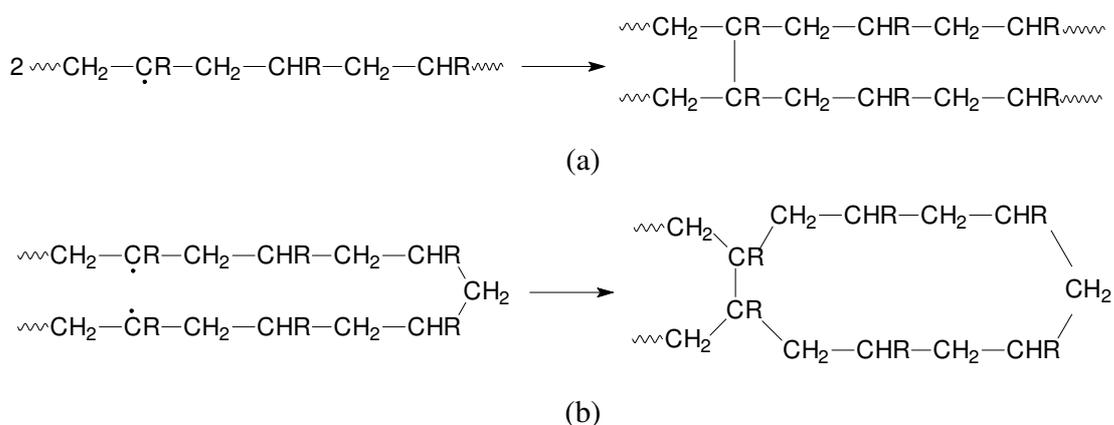


Fig. 66. Representação esquemática da reação de reticulação (a) e de ciclização (b) (para PEAD, R = H).

Analisando tais resultados de acompanhamento da degradação dos compósitos, pôde-se observar que os compósitos e o PEAD compatibilizados com PEAM apresentaram indícios de degradação em menos tempo do que o PEAD processado sem nenhum tratamento. Como já era esperado o PEAM atua como um pró-degradante na matriz polimérica e para remediar esta condição foram processadas amostras onde se incorporou aditivos estabilizantes.

IV.II.I.II. *Etapa 2: efeito dos aditivos estabilizantes*

Na etapa 2 foram preparadas amostras de compósito contendo 20 % em massa de fibra de Curauá em duas formulações distintas: uma contendo aditivos e agente de acoplamento que foram incorporados no compósito através de um

masterbatch, e uma sem nenhum aditivo ou agente de acoplamento. O PEAD também foi preparado em duas formulações distintas: um puro e um com o mesmo *masterbatch* preparado para os compósitos, contendo aditivos e agente de acoplamento.

As amostras aditivadas degradadas após 180 dias não mostraram o mesmo embranquecimento que as amostras não aditivadas. As amostras aditivadas e tratadas com PEAM após 180 dias de exposição apresentaram aparência semelhante ao compósito não-compatibilizado com PEAM O que indica que os aditivos utilizados foram capazes de suprimir o efeito pró-degradante do PEAM, Fig. 67.

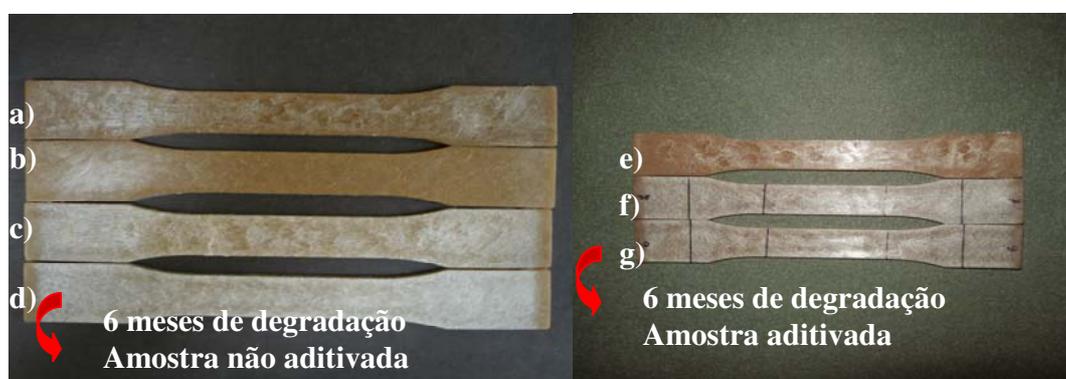


Fig. 67. Amostras expostas ao envelhecimento ambiental, sendo compostas PEAD/20FC/2PEAM nos períodos de **a)** controle, **b)** 0 dias, **c)** 90 dias, **d)** 180 dias; PEAD/20 FC em **e)** controle, **f)** 180 dias; e PEAD/20FC/2PEAM/aditivos em **g)** 180 dias.

Os índices de carbonila e vinila foram calculados a partir dos espectros de infravermelho, Fig. 68, a fim de avaliar a variação da concentração dos produtos de degradação após os 12 meses de exposição ambiental, Fig. 69. A nomenclatura utilizada para cada formulação está descrita na Tab. 14. A concentração relativa de todos os produtos de degradação apresenta um máximo e a concentração relativa dos grupos vinílicos e carbonílicos foi mais intensa. Nota-se na Fig. 69 que o IV apresentou um máximo em 3 meses de exposição para todas as formulações estudadas, exceto para o PEAD onde o máximo no IV ocorreu em 9 meses de exposição ambiental. A formulação contendo agente de

acoplamento foi a formulação que demonstrou maior IV relativo dentre todas, porém no compósito com a adição das fibras e aditivos observou-se um IV inferior, pois os aditivos em conjunto com as fibras protegem a matriz da degradação foto-oxidativa [100].

Tab. 14. Formulações preparadas: teores dos componentes em porcentagem mássica, wt %.

Amostras	Matriz	Fibras	Agente de acoplamento	Estabilizantes*
PEAD	100	0	0	0
PEAD/PEAM/aditivos	98	0	2	0,1
PEAD/20FC	80	20	0	0
PEAD/20FC/2PEAM	78	20	2	0
PEAD/20FC/2PEAM/aditivos	78	20	2	0,1

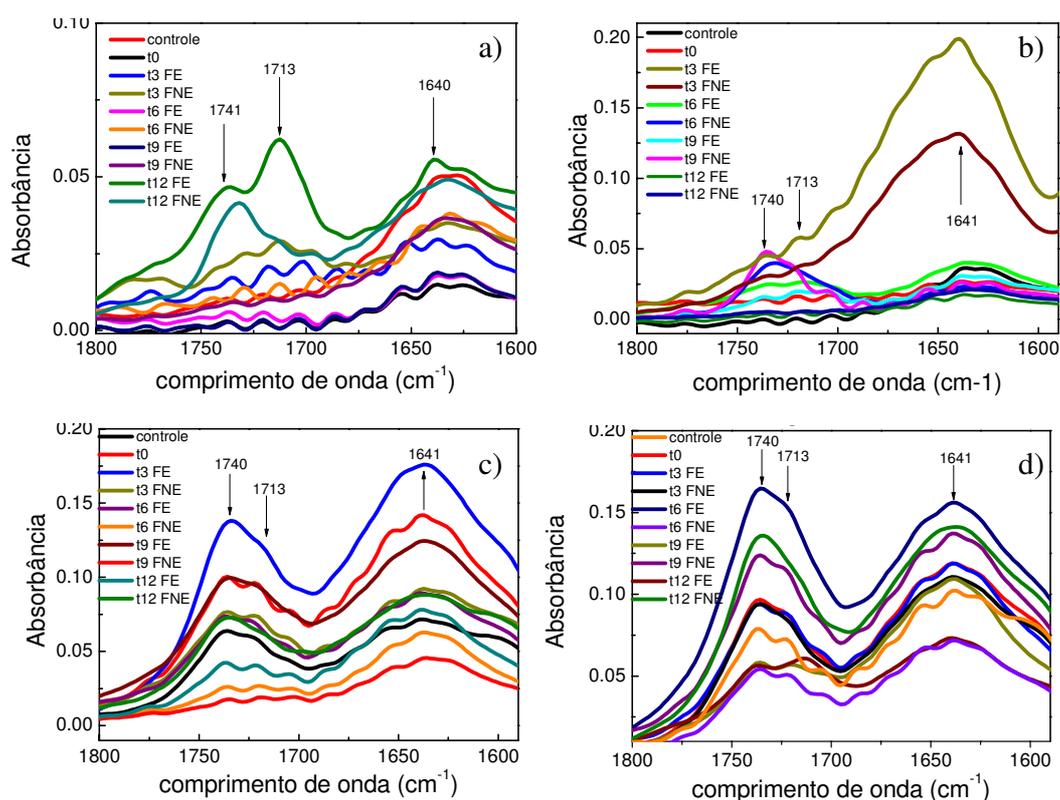


Fig. 68. Espectros de infravermelho ampliados na região entre 1500 e 1800 cm^{-1} da face exposta (FE) e face não exposta (FNE) para: **a)** PEAD, **b)** PEAD/2PEAM/aditivos, **c)** PEAD/20FC, **d)** PEAD/20FC/2PEAM/aditivos.

Os grupos vinílicos terminais gerados podem reagir entre si através de reações de reticulação. A formação de ligações cruzadas no PEAD explica a diminuição do IV após 3 meses de exposição ambiental nas formulações PEAD/2PEAM/aditivos, PEAD/20FC e PEAD/20FC/2PEAM/aditivos e após 9 meses no PEAD puro. A reticulação pode ser evidenciada pela análise das propriedades mecânicas dos materiais, Fig. 70. Pode-se observar a mesma tendência nos gráficos de IV e de resistência à tração na força máxima, ou seja, no momento que há um aumento na concentração de grupos vinílicos no material e conseqüente formação de ligação cruzadas, ocorre um aumento na resistência à tração dos materiais devido ao maior entrelaçamento das cadeias do PEAD.

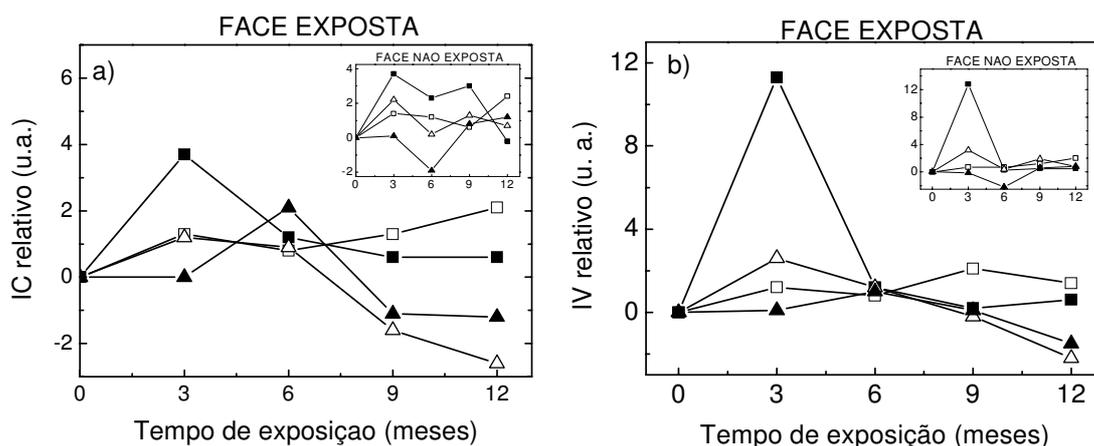


Fig. 69. Comparação do índice de carbonila (a) e do índice de vinila (b) das faces exposta e não exposta dos corpos de prova em função do tempo de exposição: PEAD (□), PEAD/2PEAM/aditivos (■), PEAD/20FC (△), PEAD/20FC/2PEAM/aditivos (▲).

Os índices de carbonila do PEAD puro, aditivado e do compósito sem aditivos, Fig. 69a, apresentaram um aumento inicial em até 3 meses de exposição, já o compósito aditivado apresentou este máximo após 6 meses de exposição. Todas as amostras, exceto o PEAD puro apresentaram uma queda no IC após certo tempo de exposição. O aumento no IC das amostras não aditivadas é esperado devido à formação de grupos carbonilas pela degradação foto-oxidativa explicado pela reação tipo Norrish I. Na amostra do compósito de PEAD aditivado

o índice de carbonila apresentou comportamento similar ao índice de vinila (aumento significativo em 3 meses de exposição), o que também leva a crer que o PEAM atua como pró-degradante e portanto é responsável pela aceleração da formação de produtos de degradação (carbonilas e vinilas). O decréscimo no IC observado após 3 ou 6 meses de exposição pode ser explicado através dos mecanismos de degradação do PEAD. Como o PEAD sofre reticulação, a permeabilidade ao oxigênio diminui com o aumento do número de ligações cruzadas formadas. Enquanto o índice de vinila decaiu pela reticulação dos grupos vinílicos terminais, o índice de carbonilas também decaiu devido á diminuição da permeabilidade ao oxigênio [80].

Para corroborar o efeito do PEAM na degradação do PEAD e do compósito, foi monitorado o envelhecimento dos compósitos e do PEAD com agente de acoplamento e sem estabilizantes, Fig. 70, através das propriedades mecânicas de resistência à tração na força máxima e módulo de elasticidade. O monitoramento das propriedades do compósito com PEAM foi conduzido por um período de seis meses apenas, pois neste período, houve uma perda de 15 % nas propriedades mecânicas de resistência à tração na força máxima. Isto indicou que a amostra de compósito não aditivada contendo PEAM apresenta uma perda em propriedades após 6 meses de exposição. O módulo de Young do PEAD aditivado e com agente de acoplamento aumentou em até 50 % após 9 meses de exposição ambiental o que está associado ao aumento de rigidez sofrida pela matriz devido à reticulação. O módulo de elasticidade dos compósitos não mostrou alteração significativa, considerando que os valores estão dentro do erro experimental. A não variação do módulo dos compósitos sugere que a degradação foto-oxidativa ocorre majoritariamente na superfície do material, não tendo, portanto influência significativa na rigidez dos compósitos.

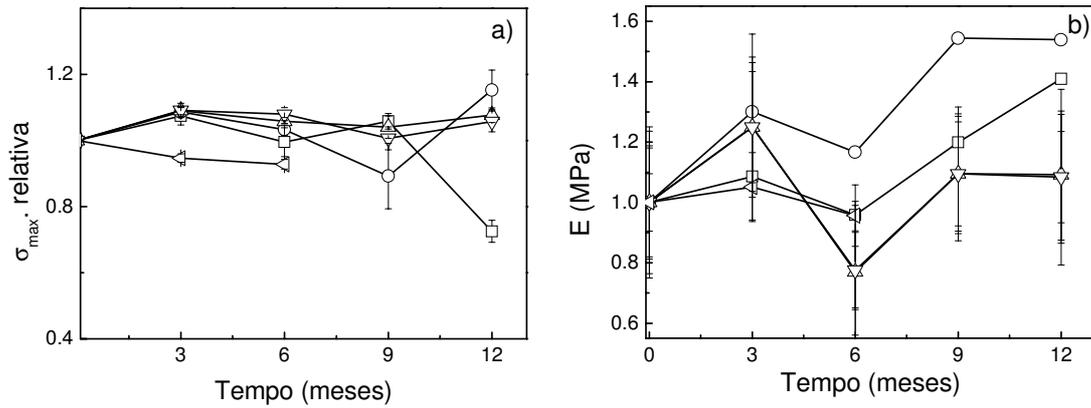


Fig. 70. Variação das propriedades mecânicas em função do tempo de exposição: resistência à tração (a) e módulo sob tração (b) das amostras de (■) PEAD, (●)PEAD/2PEAM/aditivos, (▲) PEAD/20FC, (▼)PEAD/20FC/2PEAM e (◄)PEAD/20FC/2PEAM/aditivos.

As micrografias das superfícies dos compósitos, Fig. 71a e b, mostraram que na degradação das amostras aditivadas também ocorrem rachaduras com o destacamento das fibras presentes na superfície, assim como foi observado nas amostras preparadas durante a etapa 1. Da mesma maneira, as micrografias das regiões de criofatura das amostras aditivadas, mostraram que ocorreu a perda de adesão entre as fibras e matriz polimérica devido à difusão de água na região de interface, Fig. 71c e d .

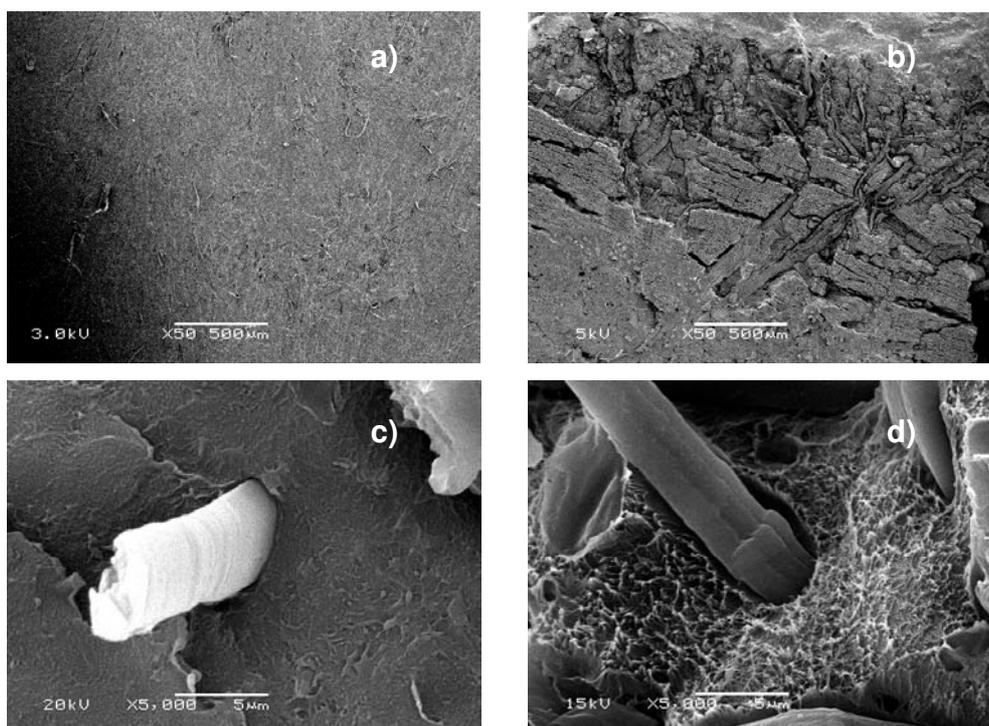


Fig. 71. Micrografias das regiões de superfície e fratura da amostra PEAD/20FC/2PEAM/aditivos: (a) e (c) sem exposição, (b) e (d) após 12 meses de exposição ambiental.

A espectroscopia de refletância na região do UV-visível foi feita comparando-se as formulações de polietileno reforçado com fibra de curauá na presença ou não de aditivos e de agente de acoplamento, Fig. 72. A presença dos estabilizantes compensa a degradação mais acelerada promovida pelo agente de acoplamento, o que pode ser evidenciado comparando-se a intensidade relativa de reflectância no UV-visível da amostra de compósito com PEAM e aditivos, Fig. 72c, e a amostra de compósitos com PEAM sem aditivos, Fig. 72b. Observa-se que, em 6 meses de exposição o compósito com agente de acoplamento apresentou o dobro da reflectância relativa do compósito sem aditivos, Fig. 72a. O compósito com PEAM e aditivos apresentou reflectância relativa inferior ao compósito apenas com PEAM, o que confirma que os aditivos estão retardando o efeito do PEAM.

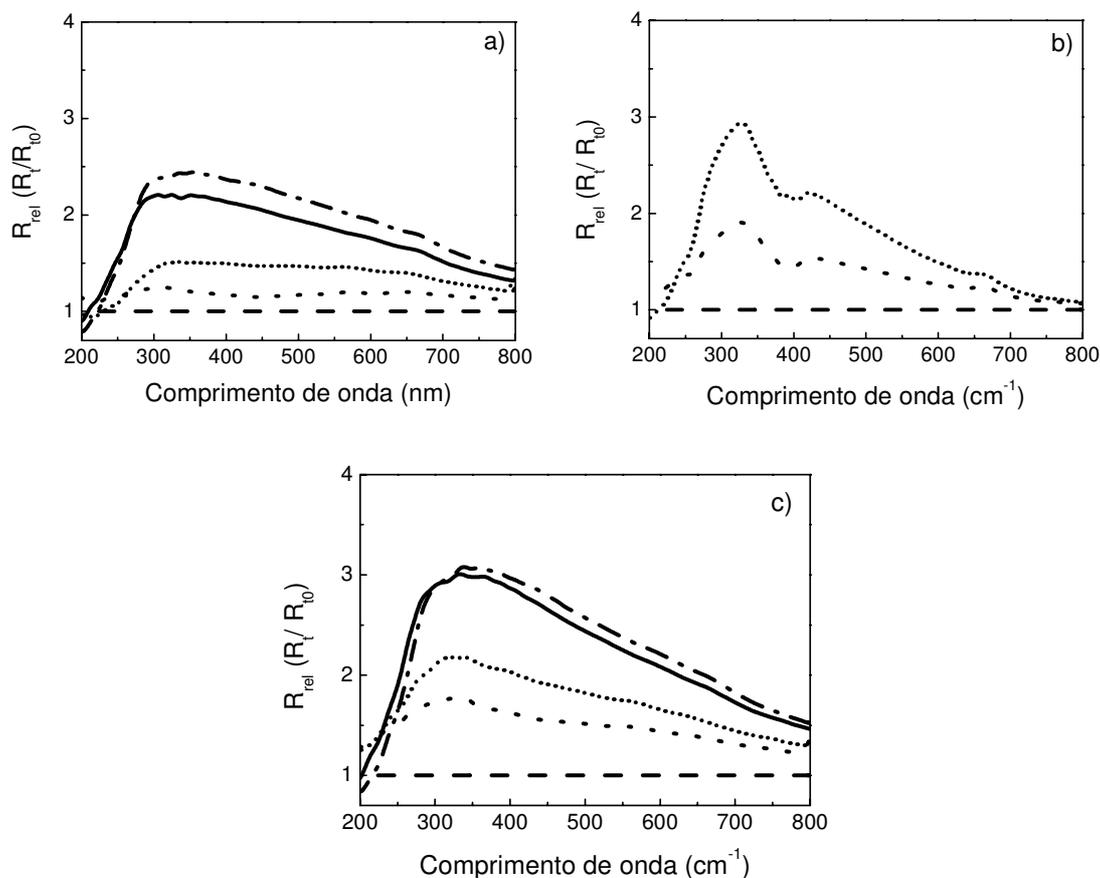


Fig. 72. Espectros de reflectância relativa na região do UV-visível referente ao compósito não degradado (---) e exposto à radiação solar por 3 (···), 6 (— · —) e 9 (—) e 12 (— · —) meses: face exposta das amostras de a) PEAD/20FC, b) PEAD/20FC/2PEAM, c) PEAD/20FC/2PEAM/aditivos .

O aumento da reflectância relativa é evidência de maior embranquecimento ou de maior rugosidade da superfície da amostra degradada. O agente de acoplamento absorve no UV, Fig. 73, e acelera as reações de foto-degradação. Isto significa que há formação de estados eletrônicos excitados que podem reagir produzindo a quebra das ligações químicas do agente de acoplamento e fazendo com que este se degrade rapidamente. Isto também contribui para a degradação mais acelerada da matriz.

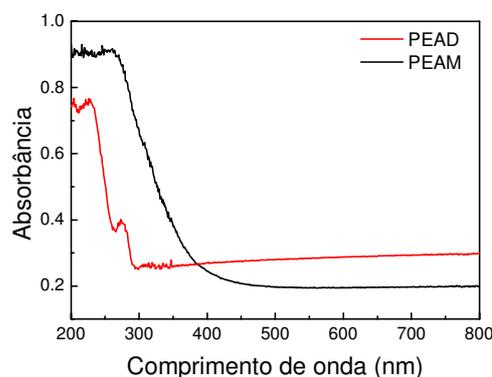


Fig. 73. Espectro de absorção no UV-visível para o PEAD e PEAM.

IV.II.II. Ensaio de envelhecimento acelerado

Os ensaios de envelhecimento acelerado foram acompanhados monitorando-se as amostras a cada semana. Na Fig. 74 estão mostradas as fotografias das amostras recolhidas após sete semanas de exposição artificial das amostras processadas na etapa 1.



Fig. 74. Amostras expostas ao envelhecimento acelerado, sendo compostas de: **(a)** PEAD, **(b)** PEAD/2PEAM, **(c)** PEAD/20FC (0 semanas), **(d)** PEAD/20FC, **(e)** PEAD/20FC/2PEAM; todas em 6 semanas de exposição exceto a letra c.

Nota-se que a amostra PEAD/20FC/2PEAM, Fig. 74e, apresentou fortes indícios de degradação em sete semanas (49 dias) de exposição enquanto que a amostra PEAD/20FC sem PEAM não mostrou o mesmo comportamento. Visualmente, a amostra de PEAD/2PEAM também mostrou estar mais opaca que a amostra de PEAD puro. Tais resultados são semelhantes aos obtidos nos

ensaios de envelhecimento ambiental, porém, os sinais de degradação no envelhecimento artificial se manifestaram em um período de tempo muito inferior. Tal embranquecimento pode ser quantificado pela espectroscopia de absorção no UV-visível assim como foi feito para as amostras no envelhecimento ambiental, Fig. 75 e Fig. 76. Observando os espectros de UV-vis para as formulações de polietileno na presença ou não de aditivos, nota-se que praticamente não houve alteração na intensidade relativa de reflectância das amostras de polietileno e polietileno com aditivos (~ 1), enquanto que a amostra contendo polietileno e PEAM mostrou um pequeno aumento na intensidade relativa após 6 semanas de exposição artificial ($\sim 1,2$).

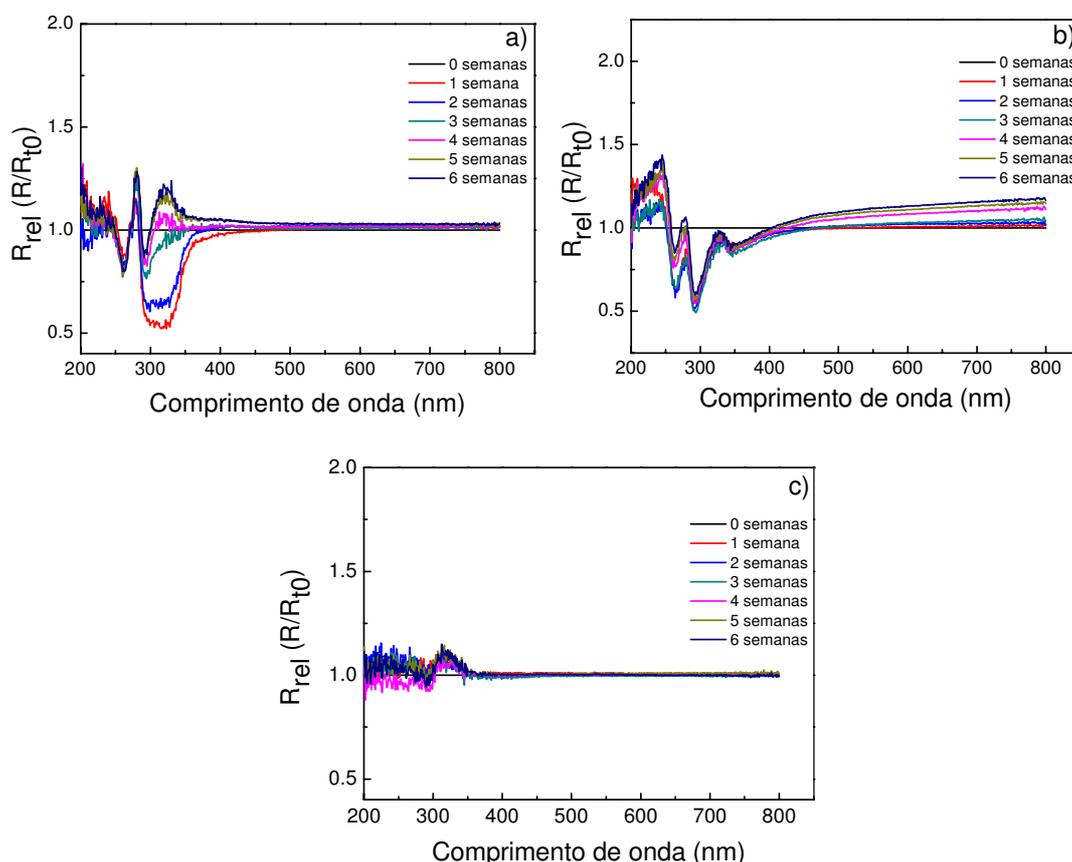


Fig. 75. Espectroscopia de absorção no UV-visível para as amostras: (a) PEAD, (b) PEAD/2PEAM, (c) PEAD/2PEAM/aditivos em 6 semanas de exposição artificial.

As amostras contendo polietileno reforçado com fibras apresentaram um aumento significativo na intensidade relativa de reflectância na região do UV-visível em relação ao polímero puro (~ 3), Fig. 76. As amostras envelhecidas de PEAD/20FC, Fig. 76a, e PEAD/20FC/2PEAM, Fig. 76b, mostraram um aumento significativo e crescente a partir da segunda semana de exposição artificial, enquanto que na amostra PEAD/20FC/2PEAM/aditivos, Fig. 76c, apenas houve um pequeno aumento por volta da 4ª semana de exposição artificial (~ 1.5). Essa grande diminuição na intensidade relativa de reflectância no UV-visível está relacionada á ação dos aditivos foto-estabilizantes e seu mecanismo de atuação será discutido no item a seguir.

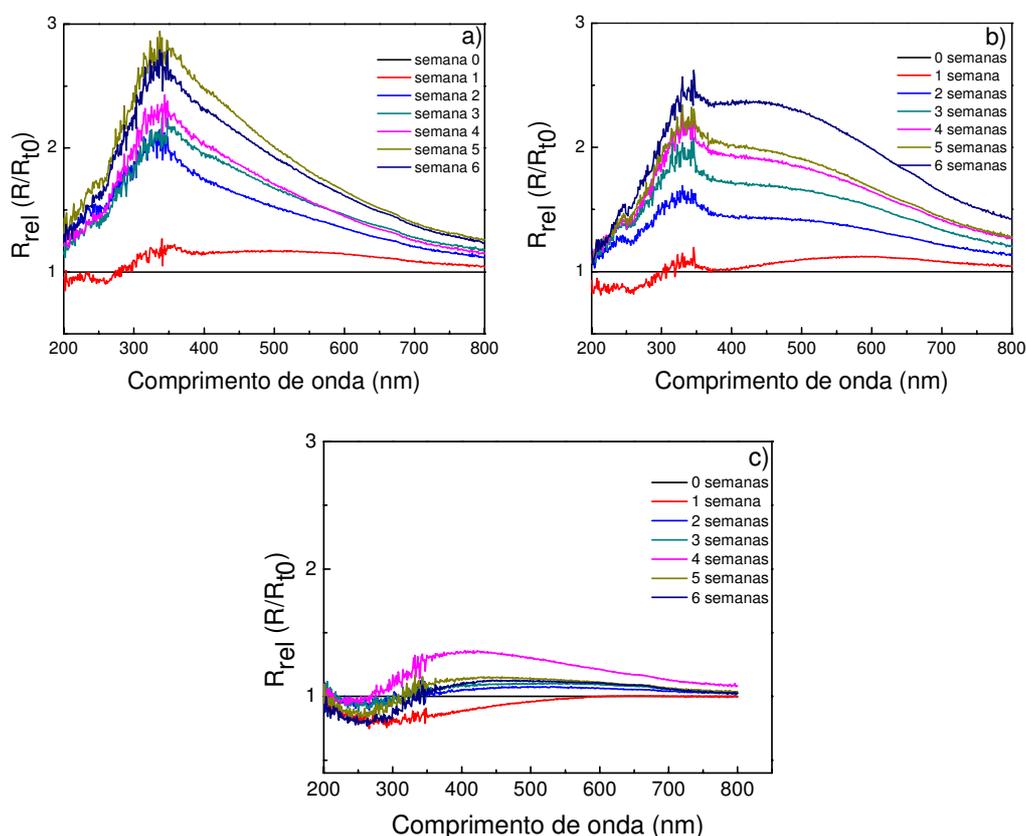


Fig. 76. Espectroscopia de reflectância no UV-visível para as amostras: **(a)** PEAD/20FC, **(b)** PEAD/20FC/2PEAM, **(c)** PEAD/20FC/2PEAM/aditivos, em 6 semanas de exposição artificial.

As amostras aditivadas expostas ao envelhecimento acelerado apresentaram baixa concentração de grupos carbonilas e vinilas devido á atuação dos fotoestabilizantes.

IV.II.III. Mecanismo de ação dos fotoestabilizantes

Estabilizantes contra luz tipo HALS ("hindered amine light stabilizers" ou estabilizantes contra luz tipo aminas com impedimento estérico) representaram o maior avanço na área de estabilização de polímeros contra os efeitos da irradiação UV. Estes estabilizantes começaram a ser estudados por volta de 1985 e passaram a ser largamente usados [77]. A estrutura de alguns HALS mais conhecidos e usados é mostrada na Fig. 77. Praticamente todos os HALS disponíveis no mercado de estabilizantes são moléculas de alta massa molar, ou seja, com baixo coeficiente de difusão na massa polimérica. O impedimento estérico sobre a função amina é exercido pelos quatro grupos metila nos carbonos adjacentes a ela.

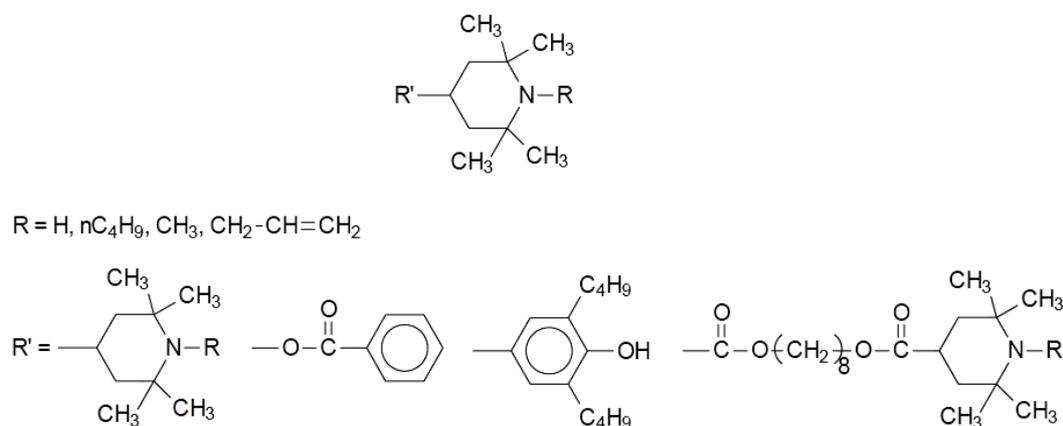


Fig. 77. Estrutura de alguns HALS mais usados [77].

Na verdade esses foto-estabilizantes agem por supressão de radicais livres como os anti-oxidantes. No entanto, a espécie ativa é gerada pela ação da luz e é regenerada em cada ciclo de reação. Uma das propostas para o seu mecanismo de ação é mostrada na Fig. 78. Nesta proposta de mecanismo a nitroxila se forma

pela ação da luz na presença de oxigênio e esta nitroxila é regenerada pela reação do produto final com radicais peroxila. Da mesma forma que nos fenóis, é o impedimento estérico exercido pelos grupos metila que proporciona a estabilidade ao radical nitroxila formado durante o ciclo de desativação dos macrorradicais alquila ou peroxila. No entanto, ainda há muita controvérsia sobre o mecanismo de atuação destes foto-estabilizantes.

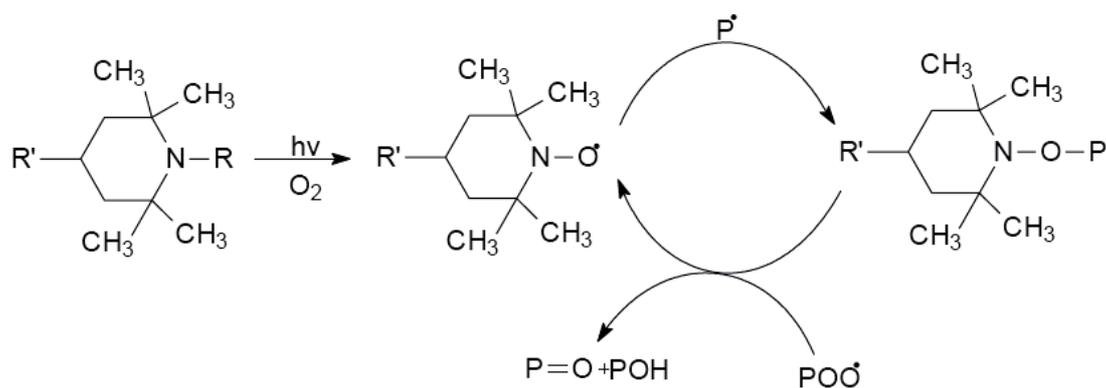


Fig. 78. Mecanismo sugerido para a ação estabilizante dos HALS [77].

Capítulo V - Considerações Finais e Conclusões

V- Considerações finais

V-I. Compósitos de matriz PEAD: fibra de curauá x fibra de vidro

Neste ponto, é importante que se faça uma comparação entre as propriedades do compósito de PEAD reforçado com fibra de curauá, obtidas neste trabalho, e o compósito reforçado com fibra de vidro produzido industrialmente, Tabela 15. Os dados do compósito de PEAD reforçado com 30 % de fibra de vidro são da Omnexus [90].

Tabela 15. Comparação de algumas propriedades do compósito reforçado com fibra de curauá e o compósito reforçado com fibra de vidro.

Reforço	Densidade compósito (g cm ⁻³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo sob tração (GPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo sob flexão (GPa)	Resistência ao Impacto** (J/m)	Razão de Aspecto
30 wt% FV	1,30	57,5 (46)*	5,6 (4,5)*	2 (1,6)*	5,2 (4,2)*	70 (56)*	7
30 wt% FC	0,99	30 (31)*	2,7 (2,8)*	3,2 (3,2)*	1,9 (2,0)*	65 (66)*	11-55

* *propriedades específicas: grandeza dividida pela densidade dos compósitos (fibra de curauá 1,4 e fibra de vidro 2,5 g cm⁻³); **Izod com entalhe.*

O compósito reforçado com fibra de curauá obtido nesse trabalho apresentou propriedades equivalentes ao compósito reforçado com fibra de vidro, com a vantagem de ter menor densidade e menor custo. Com relação a resistência à tração e módulo de flexão que a primeira vista parecem inferiores, se considerarmos em relação à densidade (propriedades específicas), o compósito com a fibra de curauá apresenta valores que são, em média, 80 % dos valores para o compósito reforçado com a fibra de vidro.

V-II. Conclusões

A fibra de curauá pode ser utilizada como reforço em compósitos com a matriz de polietileno de alta densidade, com propriedades comparáveis ao compósito da mesma matriz com fibra de vidro. A incorporação da fibra de curauá como reforço, aumentou a resistência mecânica assim como o seu módulo de elasticidade. Ficou claro que o efeito de reforço tem uma porcentagem crítica, acima da qual, ocorre a fragilização do material.

O aumento da adesão interfacial entre a matriz e o reforço foi atingido com a incorporação de um agente de acoplamento com grupos ácidos em sua estrutura, o PEAM₂, em um teor de 2 %. Em teores maiores, o agente de acoplamento causa perda em propriedades devido à sua migração para a região de interface, levando à aglomeração das fibras.

A substituição da fibra de vidro pela fibra de curauá se mostra viável em relação à razão de aspecto, pois com a fibrilação que ocorre durante a extrusão, sua razão de aspecto final é melhor do que a da fibra de vidro.

A incorporação de fibras mostrou não causar perdas na estabilidade térmica do material e provocou um aumento na cristalinidade, como se a fibra atuasse como um agente nucleante.

Em relação ao comportamento frente à degradação, os compósitos contendo PEAM como agente de acoplamento necessitam da incorporação de um pacote de estabilizantes, contendo supressores de radicais livres e de hidroperóxidos, para combater o efeito pró-degradante dos resíduos de iniciador utilizados no processo de enxertia do anidrido maleico no polietileno.

Os compósitos reforçados com fibra de Curauá apresentam perspectivas interessantes de crescimento e desenvolvimento, pois sua obtenção é simples e possuem boas propriedades, especialmente nos quesitos peso e resistência mecânica, quando comparados a outros compósitos processados com fibras naturais ou sintéticas.

Capítulo VI - Referências

VI. Referências

- ¹ Satyanarayana KG, Guimarães JL, Wypych F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Compos. Part A* **38** (2007) 1694-1709.
- ² Kumar AP, Singh RP, Sarwade BD. Degradability of composites, prepared from ethylene-propylene copolymer and jute fiber under accelerated aging and biotic environments. *Mater. Chem. Phys.* **92** (2005) 458-469.
- ³ Santos PA, Spinacé MAS, Feroselli KKG, De Paoli M-A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molded. *Compos. Part. A* **38** (2007) 2404-2411.
- ⁴ Sgriccia N, Hawley MC. Thermal, morphological and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. *Comp. Sci. Technol.* **67** (2007) 1986-1991.
- ⁵ Pracella M, Chionna D, Anguillesi I, Kulinski Z, Piorkowaka E. Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with Hemp fibers. *Compos. Sci. Technol.* **66** (2006) 3306-3315.
- ⁶ Xue YB, Du YC, Elder S. Temperature and loading rate effects on the properties of kenaf bast fiber bundles and composites. *Compos. Part B Eng.* **40** (2009) 189-196.
- ⁷ El-Sabbagh A, Steuernagel L, Ziegman G. Processing and modeling of the mechanical behaviour of natural fiber thermoplastic composites: flax/polypropylene composites. *Polymer Composites* **30** (2009) 510-519.
- ⁸ Mohanty S, Nayak SK. Interfacial, Dynamic Mechanical, and Thermal Fiber Reinforced Behavior of MAPE Treated Sisal Fiber Reinforced PEAD Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **102** (2006) 3306-3315.
- ⁹ Kumar R, Zhang L. Aligned ramie fiber reinforced arylated soy protein composites with improved properties. *Comp. Sci. Technol.* **69** (2009) 555-560.
- ¹⁰ Jonh MJ, Thomas S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* **71** (2008) 343-364.

-
- ¹¹ Tomczak F, Sydenstrycker THD, Satyanarayana KG. Studies on lignocellulosics fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Compos. Part A* **38** (2007) 1710-1721.
- ¹² Zah R, Hischier R, Leão AL, Braun I. Curauá fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. *Journal of Cleaner Production* **15** (2007) 1032-1040.
- ¹³ Tasdemir M, Biltekin H, Caneba GT. Preparation and characterization of LDPE and PP-wood fiber composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **112** (2009) 3095-3102.
- ¹⁴ Nourbakhsh A, Ashori A. Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled high density polyethylene. *J. Compos. Mater.* **43** (2009) 877-883.
- ¹⁵ Jones R. “Guide to short fiber reinforced plastics”. Hanser/Gardner Publications, Ohio, **1998**.
- ¹⁶ Canevarollo SV. “Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros”. Artiliber, São Paulo, **2004**.
- ¹⁷ Mattoso LHC, Pereira N, Souza ML, Agnelli JAM. Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos. PA/3 CNPDIA - Embrapa, Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária **3** (1996) 1-4.
- ¹⁸ <http://www.cnpat.embrapa.br/home/portfolio/tecnologia.php?id=10>, acessado em 11/01/2008 às 11h e 30min.
- ¹⁹ <http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/25112004lspa.shtm>, acessado em 11/01/2008 às 13h e 5min.
- ²⁰ <http://sistemadeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Abacaxi/CultivodoAbacaxiRO>, acessado em 11/01/2008 às 14h e 0min.
- ²¹ <http://www.cosibra.com.br/1101.html>, acessado em 12/01/2008 às 11h e 55min.
- ²² Kroschwitz JI. “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering” 2^aed., vol. 6. Toronto, Canada: John Wiley & Sons, **1985**, p.647-753.
- ²³ Silva R, Aquino EMF. Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **27** (2008) 101-112.
- ²⁴ Trindade WG, Hoareau W, Meggiato JD, Razera IAT, Castellan A, Frollini E, “Chemically modified sugarcane bagasse and curaua fibers as reinforcement of phenolic matrices”, in: Proceedings of fifth internacional symposium on natural polymers and composites, São Pedro, 2004, 249-52.

-
- ²⁵ <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10790/>, acessado em 12/01/2008 às 16h e 27min.
- ²⁶ Behrens D. “Curauá-Fäsereine Pflanzenfäser als Konstruktions – werkstoff ?” Verlag Dr. Köster, Berlin, **1999**.
- ²⁷ Leão A, Frollini E, Razera IAT, Trindade WG, In “Anais do 4º International Symposium of Polymers and Composites”, São Pedro, Brasil, 2002, p.507.
- ²⁸ Kroschwitz JI, “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2ª ed., vol.4(284-298), 6(664-681), 14(463-471), John Wiley & Sons: Toronto, 1985.
- ²⁹ Feroselli KKG, Spinacé MAS, Lambert CS, De Paoli M-A. Tratamento superficial de fibras de Curauá para reforço de compósitos com polímeros 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003, Anais pág. 220 – 221.
- ³⁰ Feroselli KKG, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Tratamento superficial da fibra de Curauá 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2003, Resumo QM-133.
- ³¹ Spinacé MAS, Feroselli KKG, De Paoli M-A. Effect of coupling agent in composites of post-consumed polypropylene reinforced with Curauá fiber, *PPS Americas Regional Meeting*, Florianópolis, 2004, PPS-01-034.
- ³² Spinacé MAS, Feroselli KKG, De Paoli M-A. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* (2009) no prelo.
- ³³ Santos PA, Spinacé MAS, Feroselli KKG, De Paoli M-A. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de Curauá nas propriedades de compósitos de PA-6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **19** (2009) 31-39.
- ³⁴ De Paoli M-A, Feroselli KKG, Spinacé MAS, “Processo de confecção de compósitos de poliamidas com fibras naturais e compósitos de poliamidas com fibras naturais”, protocolada no INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL (INPI), em 25.05.06, sob nº 018060052184 (Patente requerida).
- ³⁵ De Paoli M-A, Spinacé MAS, Pedroso AG, “Compósitos de termoplásticos reciclados com fibras de bromeliáceas”, protocolada no INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL (INPI), em 20.03.02, sob nº 201.054-2(Patente requerida).

-
- ³⁶ Andrade CT, Coutinho FMB, Dias ML, Lucas EF, Oliveira CMF, Tabak D. “Dicionário de polímeros” , Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001, p. 29.
- ³⁷ Hull D. “An introduction to composite materials”. Cambridge University Press, New York, **1981**.
- ³⁸ Rabello M. “ *Aditivação de Polímeros*” .Artliber: São Paulo, SP, **2000**, p. 180-181.
- ³⁹ Keener TJ, Stuart RK, Brown TK. Maleated coupling agents for natural fiber composites. *Compos. Part A* **35** (2004) 357-362.
- ⁴⁰ Panthapulakkal S, Sain M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. *Compos. Part A* **38** (2007) 1445-1454.
- ⁴¹ Bengtsson M, Baillif ML, Oksman K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. *Compos. Part A* **38** (2007) 1922-1931.
- ⁴² Doan T, Gao S, Mäder E. Jute / polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Compos. Sci. Tech.* **66** (2006) 952-963.
- ⁴³ Xantos M. Functional Fillers for Plastics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, **2005**.
- ⁴⁴ Robert H. Olley in <http://www.personal.rdg.ac.uk/~spsolley/pe.html>, acessado em 15/01/2008 às 23h e 35 min.
- ⁴⁵ http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/g4_05.pdf, acessado em 15/01/2008 às 23h e 50min.
- ⁴⁶ Coutinho FMB, Mello IL. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13** (2003) 1-13.
- ⁴⁷ Jones FR. “*Handbook of Polymer-Fibre Composites*”. Longman Scientific & Technical, Harlow, **1994**.
- ⁴⁸ Araujo JR, Waldman WR, De Paoli M-A. Thermal properties of high density reinforced with natural fibres: effect of the coupling agent. *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 1770-1775.
- ⁴⁹ Corrêa CA. Apostila “Caracterização mecânica de materiais poliméricos: tração e impacto” São Carlos, 1998.

-
- ⁵⁰ Choudhury A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/PEAD composites. *Mater. Sci. Eng. A* **498** (2008) 492-500.
- ⁵¹ Fabiyi JS, Mcdonald AG, Wolcott MP, Griffiths PR. Wood plastic composites weathering : Visual appearance and chemical changes. *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 1405-1414.
- ⁵² Alvarez V, Iannoni A, Kenny JM, Vazquez A. Influence of Twin-Screw Processing Conditions on the Mechanical Properties of Biocomposites. *J. Compos. Mater.* **39** (2005) 2023-2038.
- ⁵³ Mohanty S, Verma SK, Nayak SK. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/PEAD composites. *Compos. Sci. Technol.* **66** (2006) 538-547.
- ⁵⁴ Lei Y, WU Q, Yao F, XU Y. Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composite. *Compos. Part A* **38** (2007) 1664-1674.
- ⁵⁵ Facca AG, Kortschot MT, Yan N. Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics. *Compos. Sci. Technol.* **67** (2007) 2454-2466.
- ⁵⁶ Yang H-S, Wolcott MP, Kim HS, Kim S, Kim H-J. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composites Structures* **79** (2007) 369-375.
- ⁵⁷ Gomes A, Matsuo T, Goda K, Ohgi J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. *Compos. Part A* **38** (2007) 1811-1820.
- ⁵⁸ Gomes A, Goda K, Ohgi J. Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites. *JSME International Journal* **47** (2004) 541-546.
- ⁵⁹ Tomezak F, Satyanarayana KG, Sydenstricker T. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Compos. Part A* **38** (2007) 2227-2236.
- ⁶⁰ The Dow Chemical Company, disponível em: <http://www.dow.com/polyolefins/na/process/castfilmprocess.htm> Acessado em 19/11/2004 , 20:00h

-
- ⁶¹ Martelli F. *Twin-screw extruders*, Van Norstrand, New York, **1983**, p.7.
- ⁶² Manrich S. *Processamento de Termoplásticos*, Artliber, S. Paulo, **2005**, p.109 e p.287.
- ⁶³ Blass A. *Processamento de polímeros*, Ed. UFSC, Florianópolis, 1988, p.153.
- ⁶⁴ Instituto nacional de prevenção aos acidentes em máquinas e equipamentos (INPAME), disponível em: <http://www.inpame.org.br/images/areas.jpg>, acessado em 19/11/2004.
- ⁶⁵ Mano B, Araújo JR, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Polyolefin composites with curaua fibers: effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions. *Comp Sci Technol.*, aceito.
- ⁶⁶ Yang R, Liu Y, Yu J, Wang K. Thermal oxidation products and kinetics of polyethylene composites. *Polym Degrad Stab* **91** (2006) 1651-1657.
- ⁶⁷ Maia DRJ, De Paoli M-A. Embranquecimento de peças de polipropileno isotático injetado contendo TiO₂ como pigmento. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **10** (2000) 209-217.
- ⁶⁸ http://www.polymar.com.br/quitosana/quito_des.htm, acessado em 07/08/2005.
- ⁶⁹ Botev A, Bechev H, Bikiaris D, Panayiotou C. Mechanical properties and viscolastic behaviour of basalt fiber- reinforced polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci* **74** (1999) 523.
- ⁷⁰ Zhang G, Thompson MR. Reduced fibre breakage in a glass-fibre reinforced thermoplastic through foaming. *Compos. Sci. Technol.* **65** (2005) 2240-2249.
- ⁷¹ Puglia D, Terenzi A, Barbosa SE, Kenny JM. Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties. *Composite Interfaces* **15** (2008) 111-129.
- ⁷² Baiardo M, Zini E, Scandola M. Flax fibre-polyester composites. *Compos. Part A* **35** (2004) 703-710.
- ⁷³ Von Turkovich R, Erwin L. Fiber Fracture in Reinforced Thermoplastic Processing. *Polym. Eng. Sci.* **23** (1983) 743-749.

-
- ⁷⁴ Iannace S, Ali R, Nicolais L. Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **79** (2001) 1084-1091.
- ⁷⁵ Iwamoto S, Nakagaito AN, Yano H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl. Phys.* **89** (2007) 461-466.
- ⁷⁶ Lutz JT. Polymer modifiers and additives, Marcel Dekker, New York, 2001.
- ⁷⁷ De Paoli M-A. “Degradação e Estabilização de Polímeros”. Editora Artliber, São Paulo, **2009**.
- ⁷⁸ Hernandez JP, Raush T, Rios A, Strauss S, Oswald A. Analysis of fiber damage mechanisms during processing of reinforced polymer melts. *Engineering Analysis with Boundary Elements* **26** (2002) 621-628.
- ⁷⁹ Mutjé P, Lopez A, Vallejos ME, López JP, Vilaseca F. Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials. *Compos. Part A* **38** (2007) 369-377.
- ⁸⁰ Pinheiro LA, Chinelatto MA, Canevarolo SV. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **86** (2004) 445-453.
- ⁸¹ Canevarolo SV. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. *Polym. Degrad. Stab.* **709** (2000) 71-76.
- ⁸² Sanadi AR. “Low Environment Impact Polymers”. N. Tucker & M. Johnson, eds Rapra Technology, Shawbury, 2004, p. 105-140.
- ⁸³ Gassan J, Bledzki AK. Effect of cyclic moisture absorption desorption on the mechanical properties of silanized jute-epoxy composites. *Polym. Compos.* **20** (1999) 62.
- ⁸⁴ Sanadi AR, Caulfield DF, Jacobson RE, Rowell RM. Instrumented impact testing of kenaf fiber reinforced polypropylene composites: effects of temperature and composition. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **26** (2007) 1587-1602.
- ⁸⁵ Sánchez-Soto M, Martínez AB, Lladó D, Briz A, López-Vera D. Estudio de mezclas de poliestireno y microesferas de vidrio: comportamiento al impacto y predicción del inicio del fallo” *An. Mec. Fract.* **19** (2002) 245-250.

- ⁸⁶ Jiménez O, Sánchez-Soto M, Gámez R, Martínez AB. Indentación por impacto de baja energía” *An. Mec. Fract.* **19** (2002) 543-548.
- ⁸⁷ Gamez J, Muñoz P, Velasco JI, Martínez AB, MasPOCH ML. Determination of essential work of fracture in EPBC sheets obtained by different transformation processes. *J. Mat. Sci.*, **40** (2005) 1967-1974.
- ⁸⁸ Dányádi L, Renner K, Szabó Z, Nagy G, Móczó J, Pukánszky B. Wood flour filled PP composites: adhesion, deformation, failure. *Polym. Adv. Technol.* **17** (2006) 967-974.
- ⁸⁹ Hage Jr. E in “Caracterização de Polímeros”, SJ Canevarollo ed. Artliber. São Paulo, **2004**, p. 361-384.
- ⁹⁰ PE 30 % GF – Polyethylene 30 % Glass Fiber ®, disponível em http://www.omnexus.com/tc/polymer_profile.aspx?id=214&tab=3&us=0, Omnexus, United States, 2007.
- ⁹¹ Krishnaswamy RK. Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (HDPE) pipes. *Polymer* **46** (2005) 11664-11672.
- ⁹² Griffith AA. “The Phenomena of Rupture and Flow in Solids”. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A-221, p. 163-198.
- ⁹³ Peres FM, Schön CG. Application of the essential work of fracture method in ranking the performance in service of high-density polyethylene resins employed in pressure pipes. *J. Mat. Sci.* **43** (2008) 1844-1850.
- ⁹⁴ Palaniyandi V, Simonsen J. Effect of compatibilizers on the crystallization, kinetics of cellulose-filled high density polyethylene. *Composite Interfaces* **14** (2007) 73-83.
- ⁹⁵ Villar MA, Marcovich NE. Thermal and Mechanical Characterization of Linear Low-Density Polyethylene/Wood Flour Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **90** (2003) 2775-2784.
- ⁹⁶ Bledsky A, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* **24** (1999) 221-274.
- ⁹⁷ Doan T, Gao S, Mäder E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Compos. Sci. Tech.* **66** (2006) 952-963.

-
- ⁹⁸ Araújo JR, Vallim MR, Spinacé MAS, De Paoli M-A. Use of Postconsumer Polyethylene in Blends with Polyamide 6: Effect of the Extrusion Method and the Compatibilizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **110** (2008) 130-1317.
- ⁹⁹ Beg MDH, Pickering KL. Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 1939-1946.
- ¹⁰⁰ Rabello MS, White JR. Photodegradation of talc-filled polypropylene. *Polym. Compos.* **17** (1996) 691-704.
- ¹⁰¹ Joseph PV, Rabello MS, Mattoso LHC, Joseph K, Thomas S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **62** (2002) 1357-1372.
- ¹⁰² Kriston I, Földes E, Staniek P, Pukánszky B. Dominating reactions in the degradation of HDPE during long term ageing in water. *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 1715-1722.