

Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6

Paulo A. Santos
Sabic Innovative Plastics, Campinas/SP

Márcia A. S. Spinacé, Karen K. G. Fermoselli, Marco-A. De Paoli
Instituto de Química, UNICAMP

Resumo: O interesse pela utilização de fibras vegetais como reforço para polímeros tem aumentado recentemente devido às suas vantagens ambientais e tecnológicas. Este trabalho avaliou o uso de fibras de Curauá para substituir a fibra de vidro em compósitos de poliamida-6. Teores de fibra de 0, 20, 30 ou 40 wt% e comprimento de 0,1 ou 10 mm foram analisados. Parte das fibras foi tratada com plasma de N₂ ou lavadas com solução de NaOH, para melhorar a adesão fibra/matriz. Compósitos com 20 wt% de fibra curta ou longa, sem ou com pré-tratamento, foram preparados em misturador interno e em duas extrusoras duplas, co-rotantes, interpenetrantes. Corpos de prova destas amostras moldados por injeção foram submetidos a testes de propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) e térmicas (HDT). Observou-se que para as amostras com fibras sem tratamento processadas em extrusora, a não-secagem das matérias-primas melhorou a adesão interfacial fibra/matriz e que as propriedades mecânicas destes compósitos são melhores que a da PA-6 sem reforço, mas ainda não superam a PA-6 reforçada com fibra de vidro. Entretanto, sua menor densidade, sua resistência ao impacto, temperatura de deflexão térmica e contração de moldagem, comparáveis às da PA-6 reforçada com fibra de vidro, podem viabilizar a substituição desta em aplicações específicas. Este foi o primeiro trabalho a estudar o uso de fibra de curauá como reforço de um termoplástico de engenharia como a poliamida-6.

Palavras-chave: *Compósitos com fibra natural, poliamida-6, fibra de Curauá, extrusão e injeção.*

Effect of the Processing Method and Curauá Fiber Treatment on the Properties of Polyamide-6 Composites

Abstract: The interest for the use of vegetal fibers as polymer reinforcement has recently increased because of their unique environmental and technological advantages. This work evaluated the use of Curauá fibers in polyamide-6 composites, aiming at glass fiber replacement. Fiber contents of 0, 20, 30 and 40 wt% and fiber lengths of 0.1 or 10 mm were analyzed. Part of short fibers were treated with N₂ plasma, or washed with NaOH solution, to improve their adhesion to the PA-6 matrix. Samples with 20 wt% of short or long fiber, with or without pre-treatment, were compounded in an internal mixer and in two different co-rotating inter-meshing twin-screw extruders. Test specimens molded from these samples were submitted to mechanical (tensile, flexural and impact) and thermal (HDT) tests. In summary, for the samples with non-treated fiber compounded in the extruder, moist raw materials improved fiber/matrix interfacial adhesion. Tensile and flexural properties of this composite are better than unfilled PA-6, but lower than glass fiber reinforced PA-6. However, its impact resistance and heat deflection temperature, similar to the glass fiber reinforced PA-6, and its lower density, enable it to replace the latter in specific, non-critical applications.

Keywords: *Natural fiber, polyamide-6, Curauá fiber, extrusion and injection molding.*

Introdução

O uso de matérias-primas de fontes renováveis vem sendo objeto de muitos estudos e pesquisas recentes, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. Por serem materiais considerados “ecologicamente corretos” compósitos com fibras vegetais tem-se mostrado uma alternativa viável em muitas aplicações na substituição de polímeros reforçados com fibra de vidro e outras cargas. Um fator importante que favorece o emprego de fibras vegetais como insumos renováveis é o crescente significado

que vem assumindo a perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e reaproveitamento de materiais no final do ciclo de vida do produto^[1].

Além disso, diversas fibras vegetais são produzidas em praticamente todos os países e agregam um caráter social no seu cultivo. No Brasil, especialmente, a produção de fibras de coco, sisal e curauá são feitas por comunidades nos estados do Norte e Nordeste. Por ser um país com recursos naturais disponíveis, grandes áreas para plantio e variadas espécies

Autor para correspondência: Marco A. De Paoli, Instituto de Química, UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP: 13083-970, Campinas, SP, Brasil.
E-mail: mdepaoli@iqm.unicamp.br

de plantas, o Brasil pode assumir a liderança no desenvolvimento destes materiais. Há vários projetos em andamento na região amazônica que cultivam essas plantas, levando em consideração a sustentabilidade ambiental e econômica^[2,3].

Assim, podem-se destacar as principais vantagens do uso de fibras vegetais nos polímeros: elas são provenientes de fontes renováveis o que, em princípio, corresponde a uma fonte inesgotável; são produtos bio-degradáveis, característica crucial para componentes que após esgotar a sua vida útil devem ser descartados; são materiais recicláveis, pois podem ser facilmente convertidos em energia térmica através da combustão em fornos ou caldeiras sem deixar resíduos, com menos poluição e com adicional crédito de carbono; representam uma nova fonte de renda para a população rural; e trazem economia de energia por meio da redução do peso dos componentes (menor densidade).

Dentre as fibras vegetais com potencial de aplicação na área de polímeros reforçados destaca-se o Curauá, que, por suas propriedades mecânicas, tem recebido atenção especial dos pesquisadores. O Curauá é uma planta da família das bromeliáceas, cultivada na região Amazônica, particularmente no Estado do Pará. Suas folhas, que chegam a 1,5 m de comprimento e 4 cm de largura, são duras, eretas e planas. A fibra extraída de suas folhas possui resistência mecânica superior a de seus concorrentes tradicionais como o sisal, juta e linho. Sua composição depende do local de plantação, da espécie e do tempo decorrido depois da extração das folhas. A composição mássica média das fibras foi determinada por Behrens, em função do local de plantação, tempo de envelhecimento das fibras e tipo de Curauá (roxo ou branco), sendo reportado: 0,6 a 1,2% em cinzas, celulose entre 69,0 e 74,1%, hemicelulose entre 19,0 e 21,1% e lignina entre 1,0 e 2,2%^[4].

Com base na resistência específica (em função da densidade), os compósitos com fibra de Curauá podem apresentar uma redução de peso de até 15% em comparação com os materiais reforçados com fibras de vidro, com a possibilidade de melhorarem ou manterem as propriedades mecânicas^[1]. Do ponto de vista dos materiais poliméricos reforçados, a distribuição da transferência de tensões será mais eficiente quanto mais alta for a razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro da fibra) do reforço. Desse modo, o efeito de reforço com fibras deve ser muito eficiente e será melhorado à medida que se conseguir melhorar este parâmetro, pois o aumento na razão de aspecto aumentará a resistência à tração e o módulo elástico do compósito^[5].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização da fibra de Curauá em compósitos com PA-6 visando a substituição da PA-6 reforçada com fibra de vidro, através de uma metodologia economicamente viável, usando equipamentos de processamento já existentes, para produzir um material de baixo peso específico e de baixo impacto ambiental. Para tanto, a quantidade de fibra de Curauá no compósito foi estabelecida em peso (wt%) e não em volume, para que sua menor densidade, representasse uma importante vantagem na substituição da PA-6 reforçada com fibra de vidro.

Experimental

Tratamento e caracterização das fibras

As fibras com 1 m de comprimento, usadas neste trabalho, foram extraídas de plantas cultivadas no estado do Pará. Após a extração por decorticação, foram lavadas e secas ao ar. Inicialmente, foram moídas em moinho de facas (Rone, NFA1533) equipado com uma malha de orifícios de 7 mm. Em seguida, uma parte das fibras foi novamente moída em outro moinho de facas (Thomas-Wiley Mill, ED-5) equipado com uma malha de orifícios de 0,5 mm. Conforme determinado em trabalhos anteriores, a distribuição de tamanho das fibras após a primeira moagem (fibra longa) é de 0,01 a 100 mm com 30% de frequência em 10 mm e, após a segunda moagem (fibra curta), é de 0,01 a 0,62 mm com 50% de frequência em 0,1 mm^[6,7].

Parte das fibras curtas foi tratada por plasma a frio de N₂ por 15 minutos (13,56 MHz, 30 W, 4 x 10⁻² Torr). Outra parte foi tratada por 30 minutos em solução 10 wt% de NaOH e em seguida lavadas completamente com água destilada até pH = 7 (determinado com papel de pH) e secas em estufa a 100 °C por 2 horas. Outra parte das fibras curtas foi usada sem nenhum tratamento.

Para se estudar a estabilidade térmica da fibra de Curauá, foi feita uma termogravimetria (TGA, TA Instruments, TA2900) em ar sintético (50 mL min⁻¹) usando cerca de 10 mg de amostra, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 30 a 800 °C. Medidas isotérmicas foram tomadas usando-se a mesma técnica, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 30 a 240 °C e 60 minutos a 240 °C.

Preparação dos compósitos

Utilizou-se uma PA-6 com viscosidade intrínseca de 98 mL.g⁻¹ juntamente com uma aditivação composta por um anti-oxidante primário (fenol impedido), um secundário (fosfito orgânico) e um lubrificante interno (estearamida).

Foi feito um planejamento fatorial 4 x 2 para se determinar o melhor comprimento e conteúdo das fibras nos compósitos. Para estes experimentos usou-se um misturador interno com 2 rotores contra-rotantes (Haake, Rheocord 90) com temperatura de 230 °C, rotação de 45 rpm e câmara parcialmente cheia. Amostras com quatro teores (0, 20, 30 ou 40 wt%) e dois comprimentos de fibra (0,1 ou 10 mm) foram preparadas e filmes de 100 x 15 x 0,1 mm foram obtidos a partir das mesmas por compressão a quente (240 °C, 440 kPa, 7 minutos). Destes filmes foram cortados corpos-de-prova que foram submetidos a testes de tração de acordo com a ASTM D638-02.

Com os resultados dos testes acima, um novo grupo de amostras foi produzido usando-se uma extrusora dupla-rosca inter-penetrante, co-rotante (APV-30, D = 30 mm, L/D = 13), com degasagem e perfil de temperatura de 215, 220, 225 e 230 °C da alimentação até a matriz, rotação de 100 rpm, vazão de 1,4 kg.h⁻¹ e torque de 30 Nm. Seis amostras (APV1 a APV6) foram preparadas nas proporções des-

Tabela 1. Compósitos preparados em extrusora dupla-rosca APV-30.

Amostra	PA-6	Fibra curta	Fibra longa	Tratamento da fibra
APV1 (WP1*)	100	0	0	não
APV2* (WP2*)	80	20	0	não
APV3 (WP3*)	80	20	0	não
APV4	80	20	0	Plasma N ₂
APV5	80	20	0	NaOH ½ h
APV6	80	0	20	não

Quantidades em wt% (*amostras sem secagem prévia).

critas na Tabela 1, tendo sido os componentes previamente misturados manualmente e a mistura alimentada no funil da extrusora. Com exceção da amostra APV2, em todas as demais amostras a fibra de Curauá e a PA-6 foram secas por 6 horas a 120 °C em estufa a vácuo.

Para se avaliar a influência do equipamento de processamento, três amostras da Tabela 1 (APV1 = WP1, APV2 = WP2 e APV6 = WP3) foram replicadas em outra extrusora dupla-rosca, inter-penetrante, co-rotante (WP-25, D = 25 mm, L/D = 36), com degasagem e perfil de temperatura de 215, 220, 225, 230 e 230 °C da alimentação até a matriz, rotação de 400 rpm, vazão de 5 kg.h⁻¹, torque de 50 Nm. Neste caso, as matérias-primas sem secagem prévia foram misturadas manualmente e adicionadas ao funil da máquina, enquanto a fibra de Curauá foi adicionada via alimentador lateral no final da extrusora.

Preparação e caracterização dos corpos de prova

Todos os compósitos preparados foram secos por 6 horas a 120 °C em estufa à vácuo e corpos de prova foram obtidos com moldagem por injeção usando-se perfil de temperatura de 220, 230, 235, 240, e 255 °C da alimentação até o bico da injetora, pressão de injeção de 15 MPa, temperatura do molde de 70 °C e tempo de resfriamento de 6 segundos. Plaquetas retangulares de 75 x 50 x 3,2 mm também foram injetadas nas mesmas condições.

Depois de injetados, parte dos corpos de prova foi condicionada por 48 horas em ambiente a 23 (±5) °C e 50 (±5)% de UR. Outra parte foi condicionada por 48 horas a 23 (±5) °C em dessecador com vácuo (amostra seca); uma terceira parte foi imersa em água a 23 °C até atingir 2 wt% de umidade; e uma quarta parte foi colocada em estufa com ar circulante para envelhecimento por 500 horas à 120 °C (norma ASTM D3045).

Foram realizados testes de tração e flexão em máquina de testes universal (EMIC, DL2000), com velocidade de deslocamento de 5 mm min⁻¹ de acordo com normas ASTM D638-02 e ASTM D790-02 respectivamente. Ensaio de impacto Izod com entalhe foram feitos em equipamento TMI de acordo com a norma ASTM D256-02, com martelo de 0,5 J. Medidas de temperatura de deflexão térmica (HDT, Tinius Olsen HD94/398), foram efetuadas empregando-se taxa aquecimento de 2 °C min⁻¹ e tensão de 1,82 ou 0,45 MPa, de acordo com a norma ASTM D648-98. A densidade foi calculada através da norma ASTM D792-00 usando-se corpos

de prova de flexão. A contração de moldagem foi determinada segundo a norma ASTM D955-96 na direção do fluxo, utilizando-se corpos de prova de flexão secos. A absorção de umidade foi determinada de acordo com a norma ASTM D570-98, por diferença de massa e imersão em água a 23 °C, nas plaquetas retangulares até a saturação (massa constante) e, nos corpos de prova, até atingir 2 wt% de umidade. A degradação da PA-6 nos compósitos foi determinada através da variação da viscosidade intrínseca da fase polimérica. Para isso os compósitos foram dissolvidos em ácido fórmico e filtrados à vácuo para separação das fibras. A viscosidade intrínseca do filtrado foi determinada em viscosímetro Ubbelohde de acordo com a norma ISO 307-03.

A adesão interfacial fibra/matriz foi avaliada em corpos de prova injetados, através de medidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Jeol, JSM-6360LV), com 25 kV de aceleração, após fratura criogênica e deposição de uma fina camada de ouro sobre o material.

Resultados e Discussão

Caracterização da fibra de Curauá

A Figura 1 mostra a curva de termogravimetria em ar sintético, indicando a perda de massa da fibra de Curauá em função da temperatura. Além da perda de umidade inicial em

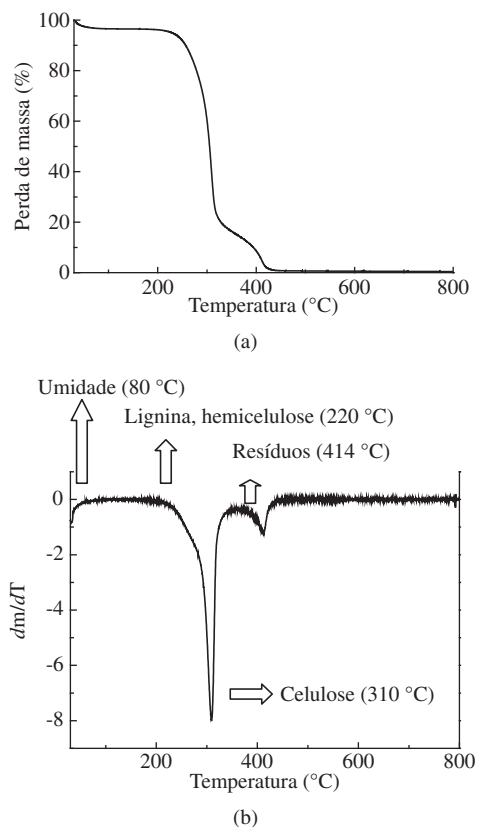


Figura 1. a) Curva de TG da fibra de Curauá não tratada; e b) primeira derivada em relação à temperatura. (em ar-sintético, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 30 a 800 °C).

torno de 80 °C, ocorrem dois processos principais de perda de massa, com máximos em: ~220 °C (inflexão na curva da primeira derivada) relacionado à degradação da lignina e da hemicelulose e a 310 °C (pico principal na curva da primeira derivada) relacionado à degradação da celulose. Observa-se um terceiro processo de perda de massa com máximo em 414 °C (segundo pico na curva da primeira derivada) que é atribuído a termo-oxidação dos resíduos dos processos anteriores^[8].

Caracterização dos compósitos preparados no misturador interno

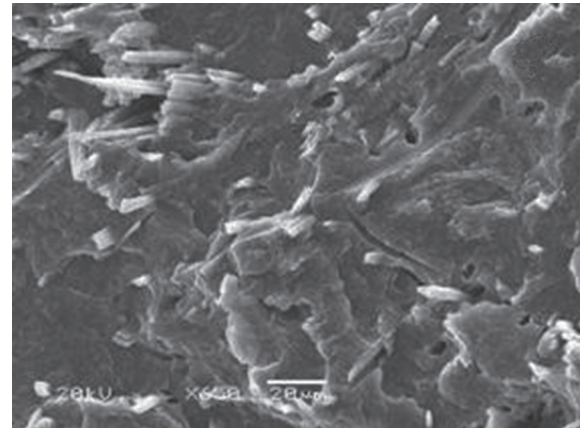
A partir dos valores de tensão e de módulo obtidos do planejamento fatorial com as amostras obtidas no misturador interno, foram calculadas duas equações lineares em função do tamanho e do teor de fibras. As Equações (1) e (2) para resistência à tração, y_t , e módulo de tração, y_m , respectivamente.

$$y_t = 45,5712 - 35,7160 x_1 - 0,3865 x_2 \quad (1)$$

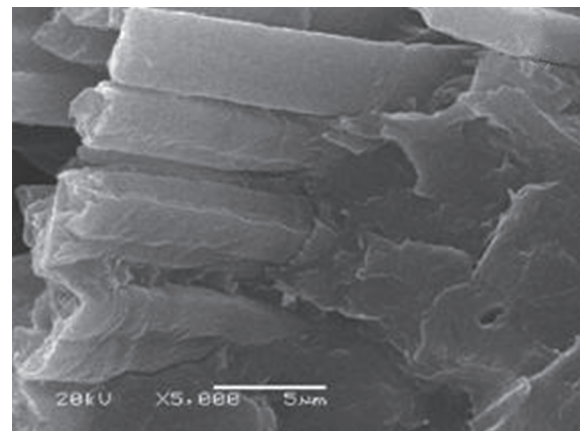
$$y_m = 1,2260 + 3,4450 x_1 - 0,0093 x_2 \quad (2)$$

Nestas equações, x_1 representa o teor de fibras em massa (0, 20, 30 ou 40 wt%) e x_2 representa o comprimento das fibras (0,1 ou 10 mm). A equação 1 indica que, quanto menor o teor de fibras e menor o comprimento das mesmas, maior será o valor da tensão na força máxima e a Equação 2 indica que quanto maior o teor de fibras e menor o comprimento das mesmas, maior o valor do módulo elástico. Portanto, conclui-se que, o menor comprimento de fibra é o mais favorável enquanto que, em relação ao teor de fibras, existe um compromisso entre os valores de tensão e de módulo. Baseado nestes resultados decidiu-se trabalhar com compósitos com 20 wt% de fibra de Curauá, pois essa massa de fibra seria mais fácil de alimentar na extrusora. É bom ressaltar também que, embora as fibras curtas sejam mais desejáveis, há que se considerar o maior tempo de moagem e maior consumo de energia para sua obtenção. Por outro lado, fibras mais curtas poderiam resultar em uma menor razão de aspecto se não ocorrer nenhum processo de fratura das fibras ou fibrilação durante o processamento.

A observação da superfície de fratura criogênica de corpos de prova injetados com esse compósito indica que houve uma boa dispersão das fibras no polímero (Figura 2a); porém as fibras foram apenas parcialmente desfibradas (Figura 2b), pois nota-se a presença de feixes de fibras. Apesar de não termos calculado o valor da razão de aspecto, podemos inferir que ele não será baixo, devido ao diâmetro elevado destes feixes de fibras. Este efeito pode ter sido causado pela baixa taxa de cisalhamento imposta pelos rotores do misturador interno. No entanto, não nos aprofundamos nesta análise porque o objetivo destes experimentos era de determinar somente as condições aproximadas de mistura.



(a)



(b)

Figura 2. Micrografias por MEV da fratura criogênica de corpos de prova injetados com o compósito preparado em misturador interno (PA-6 + 20% FCc sem tratamento): a) menor ampliação mostrando a dispersão das fibras; e b) maior ampliação mostrando que os feixes de microfibrilas não fibrilaram. As barras de escala correspondem a 20 e 5 µm, respectivamente.

Caracterização dos compósitos preparados na extrusora APV-30

Analisando os resultados dos compósitos feitos com a extrusora APV-30 (Tabela 2), podemos observar que os corpos-de-prova injetados com as amostras processadas com e sem secagem das matérias-primas (APV2 e APV3) mostraram resultados similares em termos de resistência à tração, flexão e ao impacto. Isto significa que, opostamente ao esperado com as poliamidas puras, secar os materiais antes da extrusão não teve influência nas propriedades mecânicas dos compósitos. Comparado com o material sem reforço (APV1), ambas amostras mostraram um grande aumento no módulo de tração e flexão, enquanto a resistência à tração e flexão, bem como ao impacto, permaneceram praticamente constantes. Por outro lado, o alongamento à ruptura teve uma grande redução, como normalmente ocorre para polímeros reforçados^[9].

As amostras cujas fibras foram tratadas por plasma de N_2 (APV4) ou solução de NaOH (APV5), apresentaram melhores propriedades mecânicas ou, pelo menos, similares às amostras de fibras não-tratadas, provavelmente devido a uma melhor adesão fibra/matriz. Segundo a literatura, o tratamen-

Tabela 2. Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe; tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração e flexão para as amostras preparadas nas extrusoras APV-30 e WP-25 comparados aos dos produtos PM-1004 (PA-6 com 20 wt% de talco) e PF-1004 (PA-6 com 20 wt% de fibra de vidro).

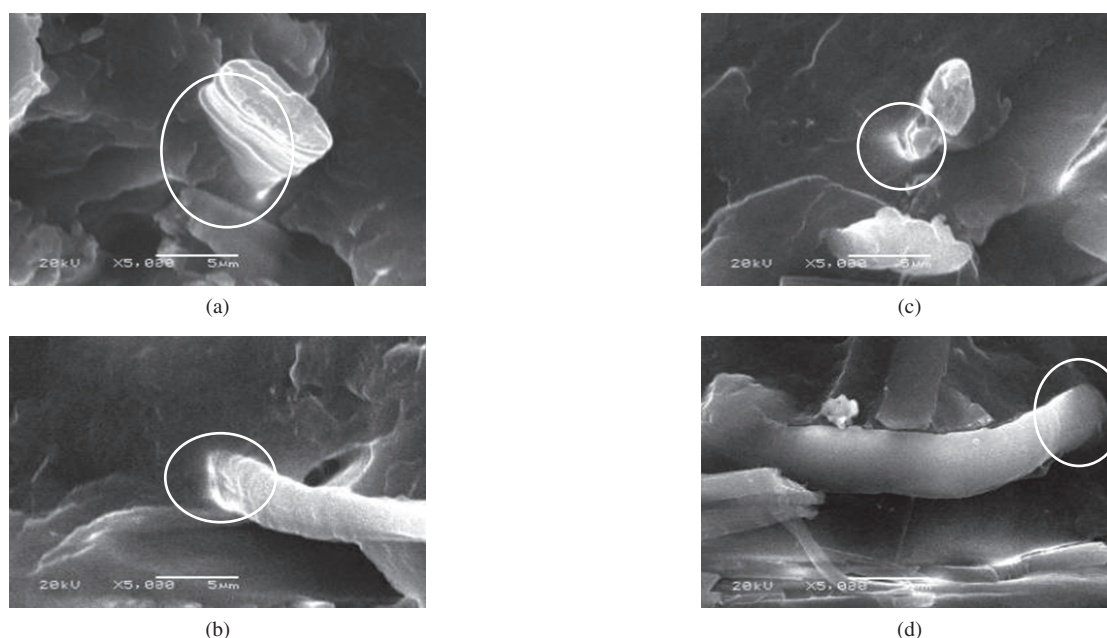
Amostra	Ensaio de tração			Ensaio de flexão		Ensaio de impacto
	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	ϵ_b (%)	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	C/ entalhe (kJ.m ⁻²)
APV1	68 (±1)	1,4 (±0,1)	30 (±12)	100 (±1)	2,4 (±0,1)	10 (±2)
APV2	63 (±9)	3,6 (±0,4)	2,7 (±0,8)	113 (±6)	3,1 (±0,2)	9 (±1)
APV3	67 (±1)	3,8 (±0,7)	2,9 (±0,1)	109 (±4)	3,4 (±0,1)	10 (±4)
APV4	71 (±2)	4,6 (±0,5)	3,2 (±0,5)	110 (±6)	3,5 (±0,2)	9 (±1)
APV5	87 (±5)	5,4 (±0,4)	2,9 (±0,5)	121 (±5)	4,3 (±0,3)	10 (±1)
APV6	73 (±3)	4,3 (±0,4)	2,6 (±0,2)	108 (±4)	3,7 (±0,3)	9 (±2)
WP1	63 (±1)	1,3 (±0,1)	>60	95 (±1)	2,2 (±0,1)	10 (±1)
WP2	80 (±1)	5,5 (±0,4)	3,2 (±0,4)	114 (±4)	3,7 (±0,1)	9 (±4)
WP3	83 (±3)	5,1 (±0,4)	2,5 (±0,3)	116 (±2)	3,7 (±0,1)	9 (±2)
PM-1004	73 (±1)	6,7 (±0,6)	6 (±1)	114 (±2)	4,4 (±0,1)	9 (±2)
PF-1004	101 (±1)	6,5 (±0,5)	3,3 (±0,3)	160 (±5)	5,0 (±0,1)	7 (±1)

to por plasma aumenta a rugosidade e ativa a oxidação superficial das fibras podendo provocar reticulações e a geração de radicais livres^[10], enquanto o tratamento alcalino, deve remover a poeira e o óleo e extrair a lignina e a hemicelulose das fibras vegetais^[11]. O tratamento por plasma melhorou a resistência e módulo em tração do compósito, enquanto o tratamento por soda melhorou a resistência e o módulo tanto em tração quanto em flexão. Assim, este último provou ser o tratamento mais eficiente nestes compósitos, mas é um método que gera resíduos que precisam ser neutralizados posteriormente em tanques de efluentes, implicando em um investimento adicional.

Na amostra APV6, as fibras curtas foram substituídas pelas longas, causando um aumento na resistência e módulo de tração bem como no módulo de flexão, quando comparado à PA-6 sem reforço (APV1), e esses valores foram até superiores

aos obtidos com as fibras curtas (APV3). Destes resultados podemos concluir que a adição de fibra de Curauá à PA-6 provoca um efeito de reforço considerável, sendo que as fibras longas tem um maior efeito, provavelmente por causa de sua maior razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro)^[12]. Isto pode parecer contraditório aos resultados anteriores, mas devemos levar em consideração que a extrusora dupla-rosca provoca mais cisalhamento e tem melhor poder de dispersão que o misturador interno, o que pode ter alterado o resultado das fibras curtas e longas.

A Figura 3 mostra as micrografias eletrônicas de varredura dos corpos de prova injetados das amostras APV2 e APV3 após fratura criogênica em sentido perpendicular ou paralelo ao fluxo de injeção. Nos dois casos observa-se que as fibras apresentam boa adesão com a matriz polimérica (regiões destacadas por círculos), o que evidencia mais uma vez que a

**Figura 3.** Micrografias por MEV x 5000: a) APV2 perpendicular; b) APV2 paralela; c) APV3 perpendicular; e d) APV3 paralela ao fluxo de injeção. A barra de escala corresponde a 5 µm.

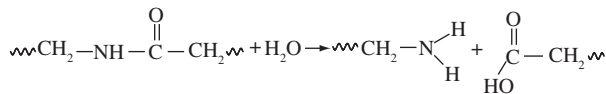


Figura 4. Esquema representando a reação de hidrólise da PA-6^[13].

secagem das fibras não é necessária e até favorece a adesão com a PA-6 nesses compósitos. Outra observação importante é que as fibras foram desfibradas durante o processamento, ocorrendo boa dispersão das microfibrilas no termoplástico.

A desfibrização da fibra em microfibrilas provoca um aumento considerável na razão de aspecto das mesmas, o que pode ser responsável pela melhora das propriedades mecânicas. Além disso, uma possível explicação para os resultados melhores com as matérias-primas sem secagem, é atribuída à reação de hidrólise parcial da PA-6 a altas temperaturas, conforme o esquema mostrado na Figura 4. Esta reação forma grupos terminais de ácido carboxílico que são compatíveis com os grupos -OH da celulose das fibras, ou podem reagir com estes formando ligações éster e ancorando a fibra no polímero.

Caracterização dos compósitos preparados na extrusora WP-25

Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades mecânicas dos corpos-de-prova injetados a partir das amostras preparadas com a extrusora WP-25, que é uma extrusora piloto de maior capacidade. Comparada à amostra produzida na APV-30 (APV2), a mesma formulação (20 wt% de fibras curtas) preparada na WP-25 (WP2) apresentou maior resistência e módulo de tração bem como módulo de flexão. O mesmo comportamento foi observado comparando-se as amostras com 20 wt% de fibras longas produzidas nas duas extrusoras (APV6 x WP3). Destes resultados podemos concluir que houve uma grande influência do equipamento de processamento nestes compósitos, mesmo tratando-se ambos de extrusoras dupla-roscas co-rotantes e inter-penetrantes.

Esses resultados podem ser atribuídos ao fato da configuração da WP-25 ser mais próxima à recomendada pela literatura^[14,15]. Nela, as fibras são adicionadas por um alimentador lateral na parte final da extrusora, o que, por um lado faz a fibra entrar diretamente na etapa em que o polímero está totalmente fundido, diminuindo assim o esforço mecânico sobre ela e, por outro, diminui também o tempo em que a fibra fica exposta à temperatura do processamento, reduzindo sua degradação.

Outro fator importante é a diferença de energia mecânica específica (SME) transmitida ao compósito pelas duas extrusoras^[16]. No caso da APV-30, a SME calculada é de 13,4 kWh.kg⁻¹ enquanto para a WP-25 a SME é de 25,1 kWh.kg⁻¹, o que sugere que a capacidade de dispersão e distribuição das fibras na WP-25 é bem maior que a da APV-30 em função do maior cisalhamento imposto ao material.

Os compósitos com 20 wt% de fibra de Curauá curta ou longa preparados na WP-25 mostraram resultados semelhan-

tes e um aumento significativo nas propriedades de tração e flexão comparados à PA-6 sem reforço (WP1), comprovando o efeito de reforço das mesmas, como previamente demonstrado com os outros dois equipamentos (misturador interno e extrusora APV-30). Isto confirma também que o tamanho da fibra não alterou muito as propriedades do compósito e, assim, a moagem mais fina não é necessária. Na realidade, o processo de cisalhamento proporcionado pela extrusora se incumbem de reduzir o tamanho da fibra a um valor comum e, ao mesmo tempo, provoca o desfibramento das fibras em microfibrilas.

Comparação das propriedades do compósito com PA-6 reforçada com fibra de vidro ou talco

A Tabela 2 mostra também uma comparação, das amostras reforçadas com fibras de Curauá com compósitos de PA-6 contendo 20 wt% de fibra de vidro (PF-1004) ou talco (PM-1004) em termos de propriedades mecânicas^[17]. Esses produtos são fabricados pela Sabic Innovative Plastics usando equipamentos de processamento similares aos usados neste trabalho. Os compósitos com 20 wt% de Curauá apresentaram propriedades mecânicas próximas aos com 20 wt% de talco, com maior resistência à tração e menores módulos de tração e flexão. Estes resultados possibilitam a substituição do talco por fibra de Curauá nos compósitos com PA-6, em aplicações onde a resistência mecânica seja mais importante que a rigidez.

Comparando os compósitos com fibra vegetal com compósitos com 20 wt% de fibra de vidro, as amostras reforçadas com 20 wt% de fibra de Curauá apresentaram propriedades de tração e flexão 18 a 27% inferiores, mas com resistência ao impacto ligeiramente superior. Levando-se em consideração os valores específicos (Tabela 3), que representam a razão dos valores de tensão e flexão da Tabela 2 pelas respectivas densidades dos materiais (Tabela 4), podemos concluir que as propriedades específicas de tração e flexão das amostras com Curauá chegam muito mais próximas às da PA-6 reforçada com fibra de vidro. Isto também possibilita o uso das fibras de Curauá em substituição às de vidro em aplicações menos críticas.

Na Tabela 4 pode-se observar que o compósito com 20 wt% de fibras de Curauá na PA-6, tem uma alta HDT em comparação à PA-6 sem reforço, especialmente na tensão mais alta (1,82 MPa). Comparado aos outros materiais reforçados, o HDT do compósito com Curauá foi maior que o com

Tabela 3. Valores específicos (divididos pela densidade) de tensão na força máxima e módulo elástico em tração e flexão para a amostra com 20 wt% de fibra de Curauá longa produzida na extrusora WP-25, comparados aos dos produtos PM-1004 e PF-1004^[11].

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

talco e muito próximo ao com fibra de vidro, nas duas tensões. Estes resultados mostram que a fibra de Curauá aumenta a estabilidade dimensional da PA-6 em temperaturas mais altas, da mesma forma como ocorre com a adição da fibra de vidro^[18], o que possibilita o uso do compósito com 20 wt% de fibra de Curauá em ambientes com temperaturas elevadas (até ~180 °C) sem ocorrer distorção térmica da peça.

Em termos de densidade, a Tabela 4 mostra que amostras com 20 wt% de fibras de Curauá são mais leves que os compósitos com talco ou fibra de vidro. Essa menor densidade possibilita uma redução de peso no produto final, que é atualmente fundamental, principalmente em componentes automotivos, visando reduzir o consumo de combustível do veículo^[1]. Outro ponto importante é que a contração de moldagem foi bem semelhante à do compósito com fibra de vidro, o que possibilita a utilização do mesmo molde de injeção para ambos os materiais, sem alteração do dimensional da peça.

A Tabela 4 apresenta os valores de viscosidade intrínseca da PA-6 sem fibra e da amostra com 20 wt% de fibras longas de Curauá. Como a viscosidade intrínseca tem uma relação direta com a massa molar da poliamida^[19], os resultados mostram que este método não detectou degradação da PA-6 no compósito, que poderia ter sido causada pelo processamento sem secagem, ou pela própria adição da fibra de Curauá.

A Tabela 5 contém os resultados dos testes de envelhecimento em estufa para os compósitos com 20 wt% de fibras

longas de Curauá com fibra de vidro. Como se pode notar, praticamente não houve variação das propriedades avaliadas para ambos, o que indica que a fibra de Curauá, assim como a de vidro, não induziram degradação na condição de envelhecimento utilizada.

Na Tabela 6 pode-se observar o comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos secos e os com teor de umidade de 2 wt%, que é o equilíbrio estimado para peças feitas com PA-6 reforçada com 20 wt% de fibra de vidro expostas a 23 °C em ambiente com 50% de umidade relativa, UR^[20]. Constata-se aqui que houve uma redução nas propriedades de tração e flexão (entre 25 e 35%) e um aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe (~60%), tanto para o compósito com fibra de Curauá longa como para com fibra de vidro, conforme previsto pela literatura sobre PA-6^[18,20]. Esses resultados são importantes porque indicam que ambos os compósitos tem o mesmo comportamento frente a umidade, pelo menos para teores de até 2 wt%, que é o equilíbrio encontrado em muitas aplicações práticas de PA-6 reforçada com fibra de vidro.

A Figura 5 mostra a curva de absorção de água por imersão até peso constante, comparativa entre os compósitos com 20 wt% de fibra longa de Curauá ou de vidro. A saturação ocorre em aproximadamente 40 dias para o compósito com Curauá e 50 dias com fibra de vidro. Além disso, o primeiro absorve 50% mais água, devido ao caráter mais hidrofílico da fibra de Curauá comparada à de vidro. Estes resultados

Tabela 4. Temperatura de deflexão térmica com tensão de 1,82 ou 0,45 MPa, densidade, contração de moldagem na direção do fluxo e viscosidade intrínseca para as amostras da extrusora WP-25 comparadas ao dos produtos PM-1004 e PF-1004^[11].

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

Tabela 5. Resultados de resistência ao impacto Izod, HDT, tensão na força máxima, módulo elástico e alongamento na ruptura em tração e flexão para os compósitos com 20 wt% de fibra de Curauá longa ou fibra de vidro (PF-1004) sem ou com envelhecimento em estufa por 500 horas à 120 °C.

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

Tabela 6. Resultados dos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe, tensão na força máxima, módulo elástico sob tração e flexão para os compósitos com 20 wt% de fibra de Curauá longa ou fibra de vidro (PF-1004), secos ou imersos em água até atingir 2 wt% de umidade.

Amostra	Teor de Umidade (wt%)	Ensaio de tração		Ensaio de flexão		Ensaio de Impacto C/ entalhe (kJ.m ⁻²)
		$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	$\sigma_{\text{força máx.}}$ (MPa)	E (GPa)	
WP3 seca	0	80 (±4)	4,9 (±0,5)	113 (±4)	3,4 (±0,1)	9 (±3)
WP3 imersa	2	52 (±2)	3,5 (±0,3)	70 (±4)	2,2 (±0,1)	15 (±5)
PF-1004 seca	0	104 (±1)	6,2 (±0,6)	158 (±4)	5,3 (±0,1)	7 (±2)
PF-1004 imersa	2	65 (±2)	4,6 (±0,4)	104 (±5)	3,5 (±0,1)	11 (±3)

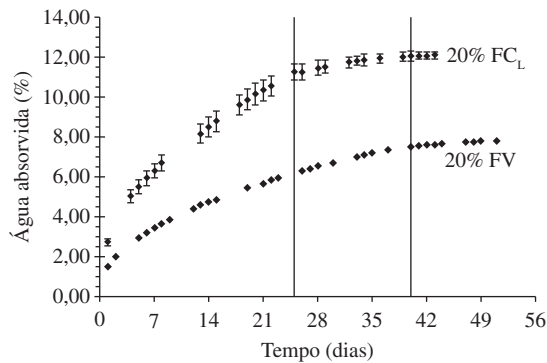


Figura 5. Curva de absorção de umidade por imersão em água a 23 °C, de plaquetas retangulares injetadas dos compósitos com 20 wt% de fibra de Curauá longa ou com 20 wt% de fibra de vidro (PF-1004).

devem ser levados em conta quando do projeto da peça, pois a absorção de umidade pode causar um aumento de suas dimensões^[21].

Conclusões

Este trabalho demonstrou que é possível preparar compósitos de PA-6 com 20 wt% de fibra de Curauá com desempenho comparável à PA-6 reforçada com talco ou fibra de vidro, desde que seja usado o equipamento e condições de processamento adequados. A melhor configuração foi a da extrusora dupla-rosca, co-rotante, interpenetrante, onde as fibras foram adicionadas via alimentador lateral perto da matriz e sofreram desfibramento formando microfibrilas. Neste caso, fibras de Curauá longas ou curtas produziram resultados muito semelhantes porque o processamento levou a uma razão de aspecto semelhante.

A não secagem da PA-6 e da fibra de Curauá antes da extrusão não afetou as propriedades mecânicas do compósito, pelo contrário favoreceu a adesão fibra/matriz. Isso possibilita a eliminação da etapa de secagem, sem comprometer a qualidade do produto final.

O pré-tratamento da fibra de Curauá com solução de NaOH levou a melhores resultados em termos de tração e flexão, em comparação ao pré-tratamento por plasma de N₂. Contudo, estes tratamentos aumentam os custos do processo produtivo e, no caso do NaOH, geram efluentes.

O teor de umidade tem grande influência sobre as propriedades mecânicas do compósito, semelhantemente ao que acontece com a PA-6 reforçada com fibra de vidro, levando a uma redução nas propriedades de tração e flexão e um aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe. Além disso, para atingir o equilíbrio em imersão em água, o compósito com 20 wt% de fibra de Curauá absorve mais umidade e em menos tempo que a PA-6 com 20 wt% de fibra de vidro, o que deve ser levado em conta no projeto de uma peça.

Os resultados mostraram que a fibra de Curauá desfibrada provoca um efeito de reforço considerável, mas as propriedades mecânicas do compósito com 20 wt% de fibra ainda ficam aquém da PA-6 reforçada com 20 wt% de fibra de vi-

dro. Entretanto, sua menor densidade e sua resistência ao impacto Izod, temperatura de deflexão térmica e contração de moldagem comparáveis às da PA-6 reforçada com fibra de vidro, podem viabilizar a substituição desta em aplicações específicas, desde que sejam avaliadas também as condições ambientais a que a peça ficará sujeita.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Sabic Innovative Plastics South America pelo suporte neste trabalho. KKGf agradece à FAPESP por uma bolsa de IC e MAP agradece o CNPq pela bolsa de pesquisador e à FAPESP pelo apoio financeiro (2004/15084-6).

Referências Bibliográficas

1. Kleba, I. & Zabold, J - "Poliuretano com fibras naturais ganha espaço na indústria automotiva", *Plástico Industrial*, p.88-99, (11/2004).
2. Marinelli, A. L. et al. - "Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **18**, p. 92-99 (2008).
3. Clima Aquecido - "Número de projetos inscritos na área de meio ambiente dá um salto e mostra preocupação com o aquecimento global" – *Revista Update* – Nov/2007.
4. Behrens, D. - "Curauá-faser-eine Pflansenfaser als Konstruktionswerkstoff?", Verlag Dr. Köster, Berlin, p.159-178 (1999).
5. Rabello, M. - "Aditivação de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo, p.185 (2000).
6. Spinacé, M. A. S.; Fermoselli, K. K. G. & De Paoli, M-A. - "Effect of coupling agent in composites of post-consumed PP reinforced with Curauá fiber", *Anais Polymer Processing Symposium -Americas Regional Meeting*, p.48-49, Florianópolis-SC (2004).
7. Spinacé, M. A. S.; Mano, B.; Araujo, J. R.; Santos, P. A.; Fermoselli, K. K. G. & De Paoli, M-A - "Injection moulded thermoplastic composites reinforced with curauá fibre", *Anais 4th International Conference on Science and Technology of Composites Materials*, pp. 13, Rio de Janeiro-RJ (2007).
8. Mothe, C. G. & Araujo, C. R. - "Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, p. 274-278 (2004).
9. Elias, H. G. - "Macromolecules", Huthig e Wepf eds., Basel (1971), p.360.
10. Yuan, X.; Jayaraman, K. & Bhattacharyya, D. - "Plasma treatment of sisal fibres and its effects on tensile

- strength and interfacial bonding”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16**, p.703-727 (2002).
11. Gomes, A.; Goda, K. & Ohgi, J. - “Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites”, *JSME International Journal Series A*, **47**, p. 541-546 (2004).
 12. Titow, W. V. & Lanham, B. J. - “Reinforced Thermoplastics”, Applied Science Publishers, London (1975).
 13. Mark, H. F. - “Encyclopedia of polymer science and engineering”, John Wiley e Sons ed., 2nd ed, p.669, New York (1985).
 14. Frisk, H. & Schwendemann, D. - “Compounding wood fibres with plastics”, *Kunststoffe Plast Europe*, **4**, p.76-80 (2004).
 15. Cutillo, R. & Jackson, S. - “Como fabricar pisos de polímero com madeira em uma única linha de produção”, *Plástico Industrial*, p. 32-38 (set/2006).
 16. Jin, Z.; Hsieh F. & Huff, H. E. - “Extrusion cooking of corn meal with soy fiber, salt and sugar”, *Cereal Chem*, **71**, p.227-234 (1994).
 17. LNP.com, “Thermocomp PM-1004 and Thermocomp PF-1004”, <http://www.lnp.com/Plastics/servlet/Product-AndServices/Product/series?sltPrdline=LNP%20Thermocomp&sltPolymer=PA%206&search=Search#searchresults> (10/11/2004).
 18. Wiebeck, H. & Harada, J. - “Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações”, Artliber Editora, São Paulo (2004).
 19. International Standard 307 - “Polyamides-determination of viscosity number” (2003).
 20. Brydson, J. - “Plastics materials”, Butterworth-Heinemann ed., p.492-496, Woburn (1999).
 21. Kohan, M. I. - “Nylon Plastic Handbook”, Hanser/Gardner Publication, New York (1995).

Enviado: 11/04/08

Reenviado: 02/09/08

Aceito: 16/09/08