

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO REAPROVEITAMENTO DE ALTOS
TEORES DE FIBRAS DE POLI(PARA-ARAMIDA) COMO REFORÇO MECÂNICO
EM POLIAMIDA 66

Thômas Scarassati Bello

São Carlos
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO REAPROVEITAMENTO DE ALTOS
TEORES DE FIBRAS DE POLI(PARA-ARAMIDA) COMO REFORÇO MECÂNICO
EM POLIAMIDA 66

Thômas Scarassati Bello

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Helena Prado Bettini

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Lidiane Cristina Costa

Agência Financiadora: CAPES/CNPq – Processo: 130203/2017-3

São Carlos

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares, professores e amigos, pelo apoio e incentivo, e à memória de minhas avós, Flora e Maria Ruth.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

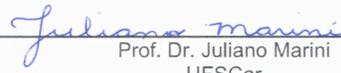
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thômas Scarassati Bello, realizada em 26/10/2018:



Prof. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar



Prof. Dr. Juliano Marini
UFSCar



Prof. Dr. Henrique Finocchio
AFINKO

AGRADECIMENTOS

A Deus

À minha família, em especial aos meus pais, Antonio Roberto e Sônia, meu irmão, Robson, e meus padrinhos, Sérgio e Sueli, por serem meus modelos de vida e me inspirarem em todos os momentos.

Às minhas orientadoras, e amigas, prof^a. Dr^a. Silvia e prof^a. Dr^a. Lidiane, pela orientação, apoio e motivação, fundamentais para o desenvolvimento do projeto e crescimento pessoal.

Aos meus companheiros de laboratório, Talita, Guilherme, Lívia, Larissa, Joice, Luiza, Marcio, Victor, Julia Florez, Julia Emy, pela intensa amizade construída, repleta de momentos de diversão, companheirismo, aprendizado, e, que sem dúvida, levarei para o resto da vida.

Aos meus amigos, Antonio Lourenço, Artur, André Henrique, André Vidilli, André Marcomini, André Shintaku, Barbara, Carlos, Felipe, Jhonata, Murilo, Olavo, Gabriel, Estefani, Marielli, Lucas Castro, Lucas Staffa, Rafael, João, Dante, Bruno, Pedro, Thiago, Fernando, Eduardo, César, Nicolle, Jéssica e Rafaela, pelo apoio.

À UFSCar, em especial ao DEMa e CCDM, pela utilização da infraestrutura.

Aos técnicos Osvaldo, Osvaldinho, Fernando, Lourival, pela ajuda e disponibilidade.

Ao prof. Dr. Juliano e prof. Dr. Donato pelas discussões e sugestões no exame de Qualificação.

À toda secretaria do PPGCEM.

À DuPont, pela doação dos materiais necessários para o projeto, em especial ao Lucas Loureiro, por estar sempre interessado e disponível para me ajudar.

À CAPES e CNPq pelas bolsas concedidas e apoio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Responsáveis por uma demanda anual de mais de 70 milhões de toneladas, as fibras de poli(para-aramida) são utilizadas em diversos campos, devido as suas propriedades mecânicas, químicas e térmicas atrativas, sendo principalmente utilizadas nas indústrias de segurança, automobilística, aeronáutica e petrolífera. Entretanto, estas fibras não podem ser recicladas por métodos convencionais e, por isso, devem ser incineradas ou descartadas em aterros específicos. Dessa forma, buscando novas alternativas para os resíduos industriais e seus impactos, este projeto teve como objetivo estudar a viabilidade técnica da reutilização de fibras de poli(para-aramida) como reforço mecânico em Poliamida 66. Para isso, foram processados, via extrusão, compósitos com 10 e 20%, em massa, de fibra, variando-se a velocidade de rotação da rosca e o ponto de alimentação das fibras. Além disso, como as fibras geralmente apresentam baixa adesão com a matriz, podendo ser prejudicada pela presença de revestimentos, provenientes da etapa de tecelagem das fibras, utilizou-se, como uma das variáveis de composição, a remoção ou não desse revestimento. As análises da extrusão apontaram que a obtenção de um processamento contínuo e estável é dificultada, principalmente, pelo elevado volume específico das fibras. A remoção do revestimento mostrou-se ser prejudicial ao processo por aumentar o atrito entre as fibras e não teve efeito significativo na adesão. Os resultados obtidos mostraram que as variáveis de composição e de processo não influenciaram no nível de quebra das fibras, mantendo-se acima do crítico. Por outro lado, apresentaram efeitos significativos na degradação da PA66, a qual foi determinante para as propriedades finais. Em relação às propriedades mecânicas, foi possível obter melhorias consideráveis, atingindo, para determinadas condições, valores superiores ao compósito comercial de PA66 contendo 20%, em massa, de fibras de poli(para-aramida). Assim, este estudo mostrou que a reutilização de altos teores de fibras de poli(para-aramida) em poliamida 66 pode ser viável tecnicamente.

Palavras-chaves: compósito; poli(para-aramida); processamento; degradação;

ABSTRACT

STUDY OF TECHNICAL FEASIBILITY IN THE REUSE OF HIGH CONTENT OF POLY(PARA-ARAMIDE) FIBERS AS MECHANICAL REINFORCEMENT IN POLYAMIDE 66

Responsible for an annual demand higher than 70 millions of tons, the poly(para-aramide) fibers are being widely used in the safety, automobilist, aeronautic, and petroleum industries, due to their attractive mechanical, chemical, and thermal properties. However, these fibers cannot be recycled by conventional processes and have to be incinerated or discarded in specific landfills. In order to achieve new applications for their industrial wastes, this project had as main goal the study of technical feasibility in the reuse of high content of poly(para-aramide) fibers as mechanical reinforcement in polyamide 66. The composites were produced by twin-screw extrusion in contents of 10 and 20%, and the screw speed and fiber feed zone were also modified. In addition, the poly(para-aramide) fibers have low adhesion with polymers, and can be even lower with finishing substances from industrial processes. For this reason, the removal of these substances was another condition studied in this work. According to the analyses, a continuous and stable processing is hampered by the high fiber specific volume. The finishing substances removal had a detrimental effect in the process due to increasing on fiber-fiber friction and did not affect the PA66-fiber adhesion. The results have shown that composition and processing conditions did not affect fiber length, which was above the critical length. At the same time, these variables effects were significant on PA66 degradation, which were determinant on composite final properties. It was possible to increase the mechanical properties, and, under certain conditions, it was higher than the commercial composites of PA66/poly(para-aramide).

Keywords: composite; poly(para-aramide); processing; degradation;

PUBLICAÇÕES

Bello, Thômas Scarassati; Costa, Lidiane Cristina; Bettini, Silvia Helena Prado. TRATAMENTOS SUPERFICIAIS EM FIBRAS DE POLI(P-ARAMIDA) ORIUNDAS DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS. In: *14º CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros*.

Bello, Thômas Scarassati; Costa, Lidiane Cristina; Bettini, Silvia Helena Prado. SURFACE TREATMENTS OF POLY(PARA-ARAMID) FIBERS FROM INDUSTRIAL WASTE. In: *Macromolecular Symposia*. Submetido.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	3
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 Poliamida	5
3.1.1 Poliamida 66 (PA66)	7
3.2 Fibras de Aramida.....	10
3.2.1 Fibras de poli(para-aramida) (Kevlar®).....	11
3.3 Compósitos	20
3.3.1 Previsão das Propriedades Mecânicas dos Compósitos	21
3.3.2 Compósitos reforçados com fibras de poli(para-aramida)	29
3.4 Processos de Mistura e Conformação	36
3.4.1 Extrusão	36
3.4.2 Moldagem por Injeção.....	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1 Materiais.....	49
4.2 Métodos	51
4.2.1 Caracterização das matérias-primas	53
4.2.1.1 Poliamida 66	53
4.2.1.2 Fibras de poli(para-aramida).....	53
4.2.2 Métodos de Remoção do Revestimento Superficial das Fibras	55

4.2.3	Preparação dos materiais para extrusão	56
4.2.4	Processamento via extrusão	57
4.2.5	Análise da eficácia do processo de extrusão	60
4.2.6	Processamento via injeção	62
4.2.7	Avaliação das propriedades dos compósitos moldados por injeção.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1	Caracterização das Matérias-primas	65
5.1.1	Poliamida 66 (Zytel® 101 NC010)	65
5.1.2	Fibras de poli(para-aramida) oriundas de resíduo industrial.....	66
5.2	Avaliação dos Métodos de Remoção dos Revestimentos Superficiais das Fibras	72
5.3	Avaliação das condições de processo de extrusão	74
5.4	Avaliação da eficácia do processo de extrusão	78
5.5	Avaliação do processo de moldagem por injeção.....	90
5.6	Avaliação das propriedades dos compósitos moldados por injeção.....	93
6	CONCLUSÕES	131
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	137

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Propriedades gerais da PA66 (Zytel® 101NC010) [20].	9
Tabela 3.2 - Comparação entre as propriedades de diversos tipos de fibras [23,27].	18
Tabela 4.1 - Propriedades gerais da poliamida 66 (Zytel® 101NC010) [20].	50
Tabela 4.2 - Propriedades gerais do compósito comercial (Zytel® 70K20HSL NC010) [79].	51
Tabela 4.3 - Descrição dos métodos de remoção do revestimento superficial das fibras de poli(para-aramida) utilizados.	56
Tabela 4.4 - Condições de processo na extrusão dos compósitos de PA66/fibra de poli(para-aramida).	59
Tabela 4.5 - Condições de injeção.	63
Tabela 5.1 - Concentração de revestimento superficial e redução dessa concentração em relação a concentração inicial (IN) para cada um dos tratamentos superficiais.	73
Tabela 5.2 - Média do torque exigido pela extrusora, em porcentagem relativa ao limite, para cada uma das condições estudadas à 8 kg/h.	77
Tabela 5.3 - Concentração real de fibras, em porcentagem de massa, nas respectivas condições de processamento.	80
Tabela 5.4 - Massas molares viscosimétricas médias (\bar{M}_v) das poliamida66 para cada uma das condições estudadas.	81
Tabela 5.5 - Comprimento médio das fibras dos compósitos pós extrusão.	88
Tabela 5.6 - Teste de Tukey para os comprimentos médios das fibras após processamento por extrusão.	89
Tabela 5.7 - Massas molares viscosimétricas médias das amostras pós extrusão e pós injeção e suas respectivas variações.	94
Tabela 5.8 - Grau de cristalinidade X_c e de super-resfriamento das PA66 e dos compósitos de PA66/Poli(para-aramida).	95

Tabela 5.9 - Comprimento médio das fibras de poli(para-aramida) dos compósitos de PA66/poli(para-aramida) e do compósito comercial antes e após a moldagem por injeção.	97
Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios mecânicos.....	103
Tabela 5.11 - Equações da resistência à tração de compósitos de acordo com os modelos propostos na seção 3.3.1.....	106
Tabela 5.12 - Resistências à tração real e teórico dos compósitos de PA66/fibra de poli(para-aramida).	107
Tabela 5.13 - Classificação estatística de acordo com o teste de teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação à resistência à tração.....	110
Tabela 5.14 - Classificação estatística de acordo com o teste de teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação à deformação na ruptura.	116
Tabela 5.15 - Teste de correlação de Spearman entre as variáveis de deformação na ruptura e massa molar viscosimétrica média para as concentrações de 10 e 20% de fibra de polipara-aramida).	118
Tabela 5.16 - Classificação estatística de acordo com o teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação ao módulo de elasticidade.....	121
Tabela 5.17 - Classificação estatística de acordo com o teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação à resistência ao impacto.	125
Tabela 5.18 - Teste de correlação de Spearman entre as variáveis de resistência ao impacto e massa molar viscosimétrica média para as concentrações de 10 e 20% de fibra de polipara-aramida).	127

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias de poliamida.	6
Figura 3.2 - Reação de polimerização da Poliamida 66. Adaptado de [17].	8
Figura 3.3 - Mero da para-aramida. Adaptado de [23].	10
Figura 3.4 - Reação de polimerização do para-fenileno teraftalamida. Adaptado de [17].	12
Figura 3.5 - Presença de ligações de hidrogênio (indicado por H) ao longo do eixo da fibra e ausência na direção transversal. Adaptado de [27].	12
Figura 3.6 - Modelo da estrutura pele-núcleo das fibras de poli(para-aramida). Adaptado de [23].	13
Figura 3.7 - Estrutura fibrilar das fibras de poli(para-aramida). Adaptado de [23].	14
Figura 3.8 - Representação esquemática da estrutura supramolecular da fibra de poli(para-aramida). Adaptado de [27].	16
Figura 3.9 - Modelo de fratura por tração da fibra de poli(para-aramida). Adaptado de [23].	17
Figura 3.10 - Reação de hidrólise da poli(para-aramida). Adaptado de [23].	19
Figura 3.11 - Variação da tensão de tração na fibra e de tensão de cisalhamento na interface. Adaptado de [22].	22
Figura 3.12 - Resistência à tração de um compósito unidirecional em função da concentração de fibra [40].	23
Figura 3.13 - Resistência mecânica do compósito em função de diversos fatores [17].	27
Figura 3.14 - Tipos de misturas: (a) má distribuição e dispersão; (b) boa distribuição e má dispersão; (c) má distribuição e boa dispersão; e (d) boa distribuição e dispersão. Adaptado de [43].	29

Figura 3.15 - Distribuição dos tempos de residência de cada partícula ($E(t)$) em função da (a) taxa de alimentação e da (b) velocidade de rotação da rosca. Adaptado de [43].	38
Figura 3.16 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos compósitos estudados por Antunes [76].	43
Figura 3.17 - Perfis de velocidade da região do fluxo plenamente desenvolvido e representação esquemática da região de entrada e da frente de fluxo. Adaptado de [78].	44
Figura 4.1 - Fibras de para-aramida oriundas de resíduo industrial, como foram disponibilizadas.	49
Figura 4.2 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.	52
Figura 4.3 - Sistema utilizado para a lavagem com detergente das fibras.	57
Figura 4.4 - Perfil de rosca utilizado na extrusão.	58
Figura 5.1 - Análise de DSC da Poliamida 66 após o primeiro aquecimento.	65
Figura 5.2 - Comportamento reológico da poliamida 66 em função da taxa de cisalhamento.	66
Figura 5.3 - Histograma dos comprimentos das fibras após o processo de moagem.	67
Figura 5.4 - Curvas de DSC e TGA da fibra de poli(para-aramida) oriunda de resíduo industrial.	69
Figura 5.5 - Espectro de transmitância do revestimento superficial extraído das fibras de poli(para-aramida).	70
Figura 5.6 - Curvas de termogravimetria derivada, obtida por TGA em atmosfera inerte e ar sintético, do revestimento superficial extraído das fibras de poli(para-aramida) oriundas de resíduos industriais.	71
Figura 5.7 - Diagrama de Pareto da massa molar viscosimétrica média (M_V) para as variáveis estudadas, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação da fibra.	84

Figura 5.8 - Efeitos individuais das condições estudadas na massa molar viscosimétrica média da PA66.....	86
Figura 5.9 - Distribuição dos comprimentos das fibras de poli(para-aramida, após o processo de extrusão, dos compósitos estudados e do comercial.	87
Figura 5.10 - Grãos da condição 2A.2.5 extrudados (esquerda) e do compósito comercial Zytel® 70K20HSL NC010 (direita).	91
Figura 5.11 – Pressão de injeção máxima exigida e massas molares viscosimétricas médias, após extrusão, para as PA66 puras e compósitos de PA6/fibras de poli(para-aramida).	92
Figura 5.12- Distribuição dos comprimentos das fibras, antes e após o processo de moldagem por injeção, do compósito comercial e das amostras 2A.2.5, 2B.2.5, 2A.2.8 e 2B.2.8.	97
Figura 5.13 - Imagens obtidas no MEV das superfícies crio-fraturadas das amostras (a) 2A.2.5, (b) 2A.3.5, (c) 2B.2.5 e (d) 2B.3.5, (e) 2A.2.8, (f) 2A.3.8.	99
Figura 5.14 - Imagens obtidas no MEV das superfícies crio-fraturadas das amostras (g) 2B.2.8, (h) 2B.3.8 e (i) Compósito comercial.....	100
Figura 5.15 - Imagens de MEV das superfícies crio-fraturadas das amostras: (a) 2A.2.5, (b) 2B.2.5 e (c) Compósito comercial.....	102
Figura 5.16 - Resistência à tração e massa molar viscosimétrica média das PA66 puras e dos compósitos de PA66/fibras de poli(para-aramida).	105
Figura 5.17 - Curvas da distribuição dos comprimentos das fibras de poli(para-aramida) do amostra 2A.2.5 e do compósito comercial.	108
Figura 5.18 - Diagrama de Pareto da resistência à tração para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação das fibras.	111
Figura 5.19 - Efeitos individuais das condições de extrusão na resistência à tração dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).	113

Figura 5.20 - Deformações na ruptura e massas molares viscosimétricas médias para as PA66 puras e compósitos de PA66/fibras de poli(para-aramida).	115
Figura 5.21 - Diagrama de Pareto da deformação na ruptura para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação da fibra.	117
Figura 5.22 - Efeitos individuais das condições de extrusão na deformação na ruptura dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).	118
Figura 5.23 - Módulo de elasticidade das PA66 puras e dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).	120
Figura 5.24 - Diagrama de Pareto do módulo de elasticidade para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação das fibras.	122
Figura 5.25 - Efeitos individuais das condições de extrusão no módulo de elasticidade dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).	123
Figura 5.26 – Resistência ao impacto das PA66 puras e dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).	124
Figura 5.27 - Diagrama de Pareto da resistência ao impacto para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação das fibras.	128
Figura 5.28 - Efeitos individuais das condições de extrusão na resistência ao impacto dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).	129

1 INTRODUÇÃO

Conhecidas comercialmente como Kevlar®, as fibras de poli(para-aramida) são fibras sintéticas flexíveis que apresentam propriedades de elevada resistência à tração, alto módulo, além de alta resistência térmica, inércia química, baixa condutividade elétrica e baixa densidade, quando comparadas com outras fibras sintéticas [1]. Essas propriedades as tornam atrativas, tanto em suas aplicações originais quanto no reforço mecânico em compósitos poliméricos. Suas principais aplicações estão nos setores industriais de segurança, como luvas de proteção, cordas, coletes à prova de bala; petrolífera, como reforços de cabos submersos; automotiva, como blindagem; e aeroespacial, nos revestimentos e nos pneus das aeronaves; dentre muitas outras [2].

Devido as suas inúmeras aplicações, a indústria das fibras de Aramida tem crescido cada vez mais. Em 2017, o mercado mundial de poli(aramida) foi avaliado em 4,2 bilhões de dólares, previsto para atingir 4,8 bilhões até final de 2025 [3]. Em relação à demanda das fibras, para e meta orientadas, a estimativa foi de 75 milhões de toneladas em 2014, com projeção de crescimento para 110 milhões de toneladas até 2020 [4]. Essa elevada produção faz com que a distribuição e, principalmente, o descarte sejam assuntos de suma importância na logística desse material.

O grande problema relativo ao descarte dessas fibras se deve ao fato destas não serem recicladas mecanicamente como a maioria dos termoplásticos, uma vez que sua temperatura de fusão, em torno de 540° C, é considerada elevada, além de ser próxima à temperatura de degradação. Assim, seu destino, quando não recicladas, é geralmente a incineração, o que acarreta diversos problemas ambientais, além de custos adicionais [5]. Como consequência, têm surgido iniciativas para o reaproveitamento dessas fibras.

Dentre as possíveis alternativas para o reaproveitamento das fibras de poli(para-aramida), hoje, a DuPont apresenta, dentro de seu portfólio de produtos, as polpas de Kevlar®. Estas polpas são fibras picadas altamente desfibriladas e são utilizadas principalmente como aditivos de alta performance para reforçar

pastilhas de freio automotivo, juntas e painéis de transmissão automática [6]. Outra alternativa para o reaproveitamento das fibras seria a aplicação como material de reforço mecânico em resinas poliméricas, originando um compósito polimérico. Nesse caso, existem inúmeros desafios que devem ser superados para que seu potencial de reforço mecânico seja eficiente. Um dos maiores desafios é a alimentação constante, além da distribuição e dispersão das fibras durante o processamento, pois para que sejam utilizadas como fibras curtas, passam por um processo de moagem que resulta em um aspecto semelhante à de um algodão, dificultando sua dosagem e mistura devido ao elevado volume específico. Além das dificuldades de incorporação, tem-se também como fator crítico a adesão da fibra na matriz, devido à superfície da fibra ser altamente cristalina, lisa e com disponibilidade de poucos grupos funcionais reativos. Ademais, a heterogeneidade da matéria-prima e presença de impurezas, por ser proveniente de diferentes resíduos industriais, devem ser consideradas. Outro fator extremamente relevante para a utilização dessas fibras como reforço em matriz polimérica é a presença de substâncias lubrificantes na superfície da fibra, oriundas da etapa de tecelagem, que podem influenciar tanto na incorporação da fibra durante o processamento quanto na adesão interfacial do compósito.

Assim, este projeto teve como motivação superar os desafios encontrados na reutilização das fibras de poli(para-aramida), oriundas de resíduos industriais, sem comprometer o potencial de reforço mecânico, agregando valor ao produto, além de minimizar os impactos ambientais e econômicos que poderiam ser gerados com seu descarte.

2 OBJETIVO

Este projeto teve como objetivo o reaproveitamento de fibras curtas de poli(para-aramida) em poliamida 66 (PA66), em concentrações de até 20%, em massa, por processos de extrusão, seguido da moldagem por injeção. Devido aos desafios impostos ao processamento de tais compósitos, condições de composição (concentração e lavagem das fibras) e variáveis de processamento em extrusão (rotação da rosca e ponto de alimentação das fibras) foram avaliadas. Para tal, utilizou-se de análises térmicas, mecânicas, morfológicas e estruturais.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Poliamida

As poliamidas (PA), também conhecidas como Nylon®, são importantes termoplásticos de engenharia, cuja produção em 2015 foi na ordem de 7 milhões de toneladas [7], apresentando, em 2016, uma estimativa de valor de mercado global superior à 24 bilhões de dólares [8]. O desenvolvimento se iniciou por volta de 1928 através de uma pesquisa de polimerização por condensação realizada pelo engenheiro da empresa DuPont, Wallace Home Carothers. Essa pesquisa deu origem ao primeiro termoplástico de engenharia comercial, o poli(hexametileno adipamida). Em 1935, a DuPont registrou esse polímero como Nylon 66, o qual se tratava de um polímero de alta massa molar. Em 1938, a comercialização desse material começou com a produção de monofilamentos utilizados em escovas de dente e, somente em 1940, a poliamida foi comercializada em *grades* para moldagem de peças [9].

A cadeia da poliamida é constituída por uma sequência etilênica $-(CH_2)_n-$ entre grupos amida $-(NHCO)-$. A nomenclatura da poliamida está relacionada com o número de carbonos totais, na qual são adicionados 2 números à palavra “nylon” (ou poliamida), sendo o primeiro número referente ao número de carbonos contidos no segmento diamina e o segundo referente ao número no segmento diacila. Assim, a PA46, por exemplo, possui em sua estrutura química segmentos diamina e diacila contendo quatro e seis átomos de carbono, respectivamente [10]. Existe, hoje, uma grande variedade de poliamidas (PA) comerciais, tais como a PA6, PA46, PA66, PA610, PA10, PA12, sendo as PA6 e PA66 responsáveis pela maior parte da produção mundial de poliamidas devido a sua elevada gama de aplicações na indústria automobilística [7,8,11].

Os grupos flexíveis de carbono atribuem às poliamidas baixas viscosidades do fundido, facilitando seu processamento. Por outro lado, a presença dos grupos amidas, permite ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio e o oxigênio da carbonila, como ilustrado na Figura 3.1. Essas ligações de hidrogênio geram uma maior atração entre as cadeias,

resultando nos aumentos das temperaturas de fusão das poliamidas e de suas propriedades mecânicas, além da possibilidade de atribuir uma boa adesão da poliamida com diferentes materiais polares.

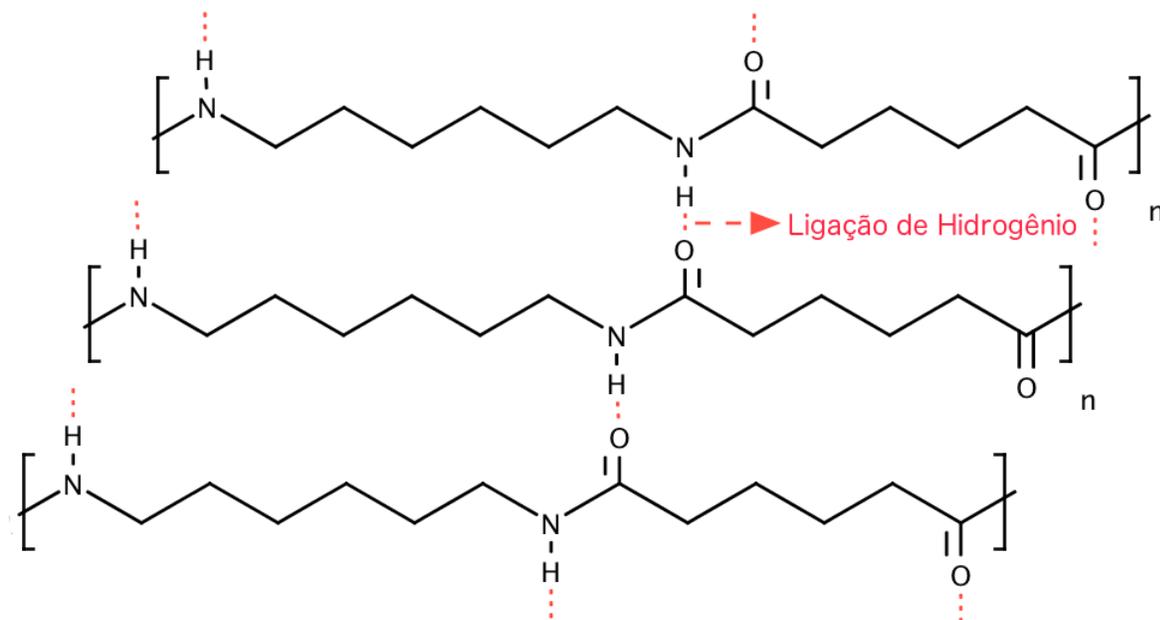


Figura 3.1 - Ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio entre as cadeias de poliamida.

Devido a esses grupos polares, as poliamidas são relativamente inertes a solventes apolares, entretanto, podem ser afetados por solventes polares, como a água. Quanto menor for o espaçamento entre os grupos amida, maior será a concentração de ligações de hidrogênio presentes entre as cadeias da poliamida e, conseqüentemente, menor será a resistência à absorção de água. A umidade pode resultar em variações nas dimensões geométricas e reduções nas propriedades, como resistência à tração e módulo de elasticidade, principalmente em elevadas temperaturas. Assim, a presença de umidade deve ser considerada em qualquer aplicação na qual utilizam-se as poliamidas.

Além disso, as propriedades mecânicas, como resistência à tração e ao impacto, módulo de elasticidade, deformação na ruptura, e físicas, como

densidade, e temperatura de fusão, das poliamidas são influenciadas pelo seu grau de cristalinidade, o qual pode ser controlado pelas condições de processamento [12]. Peças submetidas às taxas de resfriamento menores apresentarão maiores graus de cristalinidade (50 a 60%), enquanto que aquelas resfriadas às taxas maiores, cristalizarão menos (possivelmente menor que 10%). O aumento do grau de cristalinidade poderá resultar em maiores resistências à tração, módulo de elasticidade e dureza [13,14]. Não somente o grau de cristalinidade pode ser controlado, como também o tamanho dos cristais. Materiais submetidos às taxas de resfriamento menores apresentarão cristais maiores do que os submetidos às taxas maiores. Em peças moldadas por injeção, nas quais a superfície é resfriada mais rapidamente do que seu núcleo, os cristais poderão apresentar um gradiente de tamanho entre a superfície e as camadas internas. Além disso, os agentes nucleantes também pode ser utilizado para se obter esferulitos menores, resultando em materiais com resistência ao impacto maiores [12,15]. O grau de cristalinidade também irá afetar a absorção de umidade pois quanto menor a cristalinidade, mais propício à absorção de umidade [12].

Devido as propriedades em geral das poliamidas, como elevadas resistências à fadiga, ao impacto, química, à abrasão, à tração, à flexão, baixo coeficiente de atrito e fácil processabilidade, esses termoplásticos de engenharia são amplamente utilizados nas indústrias automobilísticas, de embalagens, elétrica e eletrônicas, entre outras [12,16,17].

3.1.1 Poliamida 66 (PA66)

As sínteses das poliamidas podem ocorrer por diferentes métodos como, por exemplo, pela reação entre um diácido e uma diamina ou pela abertura de anel. No caso da PA66, a síntese ocorre por policondensação a partir da reação entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina, como representado na Figura 3.2 [11,17].

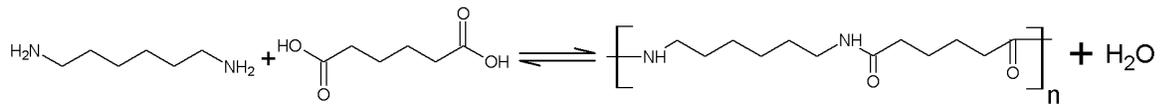


Figura 3.2 - Reação de polimerização da Poliamida 66. Adaptado de [17].

Além disso, a poliamida 66 apresenta conformação zig-zag planar, estrutura cristalina do tipo triclínica, cristalinidade na faixa de 40 a 60%, massa molar numérica média em torno de 18000 g/mol e polidispersividade entre 1,7 e 2,1 [18].

A grande vantagem de se utilizar a PA66 está no balanço de suas propriedades, tais como, alta resistência à tração, tenacidade, rigidez, estabilidade dimensional sob aquecimento, propriedades tribológicas favoráveis, resistência a óleos, isolamento elétrico e facilidade de moldagem [17–19], além de apresentar altas temperatura de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g) em relação às demais poliamidas alifáticas [19]. A Tabela 3.1 apresenta as principais propriedades da PA66 de um *grade* de uso comum [19,20].

Tabela 3.1 - Propriedades gerais da PA66 (Zytel® 101NC010) [20].

Propriedade	Unidade	Valor
Taxa de fluxo do fundido	cm ³ /10min	24
Módulo de elasticidade	MPa	3100
Resistência à tração	MPa	82
Módulo de flexão	MPa	280
Resistência ao impacto	kJ/m ²	5,5
T _m , 10° C/min	° C	262
T _g , 10° C/min	° C	70
Absorção de umidade, 2 mm	%	2,6
Absorção de água, 2 mm	%	8,5
Densidade	kg/m ³	1140
Densidade do fundido	kg/m ³	980

Devido à elevada densidade de ligações de hidrogênio entre suas cadeias, a PA66 apresenta elevada polaridade e, portanto, grande absorção de umidade. Desta forma, torna-se necessário sua secagem para evitar a degradação via hidrólise durante o processamento. Porém, após sua conformação, peças de PA66 são submersas em água para evitar instabilidade dimensional das peças conformadas. As moléculas de água irão reduzir as interações intermoleculares, pois se inserem entre as ligações de hidrogênio, agindo com um plastificante. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é variável em função da concentração de umidade relativa absorvida, sendo aproximadamente 78° C, quando seca, e 35° C, com 50% de umidade relativa. A temperatura de fusão varia entre 250° C e 265° C, segundo a literatura [19,20].

Em relação as suas aplicações, a PA66 pode ser usada como fibras ou peças extrudadas ou injetadas [21]. As principais aplicações como fibras são para a produção de carpetes, cordão de pneu ou em reforços de mangueiras, cintos e

airbags. Em peças plásticas, pode-se utilizar a PA66 na produção de capacetes, engrenagens, rolamentos, tubos, peças elétricas e eletrônicas e, principalmente, em componentes automobilísticos em peças do interior do carro ou componentes do motor [19,21].

3.2 Fibras de Aramida

Segundo a “US Federal Trade Commission”, a palavra “aramida” é um termo genérico para “uma fibra manufaturada cuja substância formadora é uma poliamida sintética de cadeia longa na qual 85% das amidas estão ligadas diretamente a dois anéis aromáticos”. A alta concentração de anéis aromáticos são responsáveis pela elevada rigidez desse material [22]. As fibras de aramida possuem meros de meta-aramida e meros de para-aramida, podendo suas concentrações serem controladas durante sua síntese. O mero da para-aramida é ilustrado na Figura 3.3 [23].

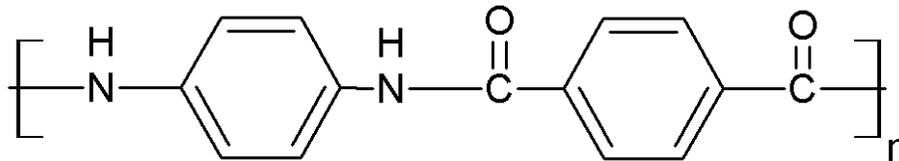


Figura 3.3 - Mero da para-aramida. Adaptado de [23].

O grande atrativo das tecnologias relacionadas às fibras de aramida se deve às suas aplicações e adequações às novas demandas e desafios nas áreas de segurança, proteção, transporte e redução de consumo de energia e recursos [24].

O descobrimento da fibra Kevlar® ocorreu em 1965 quando a cientista da empresa DuPont, Stephanie Louise Kwolek, sintetizou uma série de poliamidas aromáticas para-orientadas. Em 1970, Blades, outro cientista da DuPont, descobriu que o processo de fiação úmida gerava produtos com elevada resistência, com elevada produtividade, ou seja, as fibras obtidas por este

processo eram cerca de duas vezes mais resistentes que aquelas desenvolvidas pelos métodos mais antigos, com velocidades de estiramento quatro vezes maiores, possibilitando à empresa DuPont comercializar a fibra de aramida [23]. Novas fibras de aramida similares ao Kevlar® foram desenvolvidas posteriormente, como, por exemplo a Twaron® e a Technora®, produzidas pela empresa Teijin [24].

3.2.1 Fibras de poli(para-aramida) (Kevlar®)

O interesse pela utilização das fibras de poli(para-aramida) está nas suas propriedades únicas, tais como elevadas resistências mecânicas (tração), menores densidades, alta flexibilidade, quando comparadas com outras fibras sintéticas [25]. As aplicações mais populares dessas fibras estão relacionadas com a crescente utilização no setor industrial, tecnológico e de segurança, em artigos de vestuário, acessórios e equipamentos seguros e resistentes a cortes [2]. Alguns exemplos são a sua utilização em coletes resistentes a balas e armas perfurantes, capacetes balísticos, luvas de segurança, reforços pneumáticos, equipamentos esportivos, entre outros [2,25].

A síntese das fibras de poli(para-aramida) é baseada no para-fenileno tereftalamida (PPTA), uma das poliamidas aromáticas para-orientadas sintetizadas por Kwolek em 1965. O método clássico de síntese envolve policondensação do p-fenilenodiamina (PPD) e do ácido tereftálico à baixa temperatura, como ilustrado na Figura 3.4. O polímero produzido é solubilizado em ácido sulfúrico, formando fibras através do processo de fiação úmida, desenvolvido por Blades. Os filamentos da fibra são lavados com solução de carbonato de cálcio para neutralização e remoção do ácido residual [17,23,26].

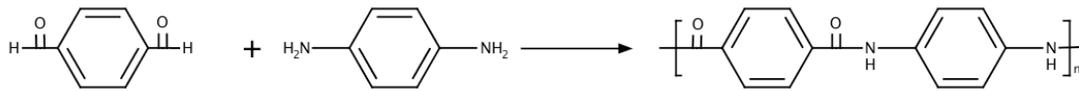


Figura 3.4 - Reação de polimerização do para-fenileno teraftalamida. Adaptado de [17].

Como resultado desse processo, obtém-se uma fibra flexível com cadeias altamente orientadas ao longo do eixo da fibra. Essas fibras apresentam uma estrutura altamente cristalina com anéis aromáticos *para* orientados, acarretando um elevado grau de empacotamento [17,23,25,27]. O elevado número de ligações de hidrogênio na direção da fibra e, em contrapartida, baixo número destas ligações na direção transversal, como ilustrado na Figura 3.5, reflete em propriedades altamente anisotrópicas [17,25,27].

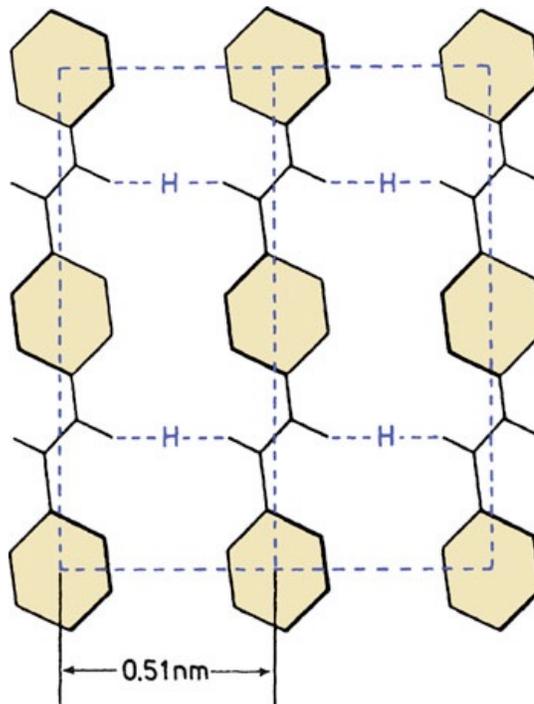


Figura 3.5 - Presença de ligações de hidrogênio (indicado por H) ao longo do eixo da fibra e ausência na direção transversal. Adaptado de [27].

A estrutura das fibras de poli(para-aramida) formada é relativamente complexa. Para compreender melhor a sua organização, deve-se destacar que essas fibras são formadas por conjunto de fibrilas e apresentam uma estrutura do tipo pele-núcleo, cujas camadas se diferenciam em relação a densidade, porosidade e orientação fibrilar. A Figura 3.6 apresenta o modelo proposto para tal estrutura, na qual as camadas da superfície são compostas por fibrilas uniformes e orientadas axialmente, enquanto que o núcleo apresenta fibrilas pobremente ordenadas e compactadas [23].

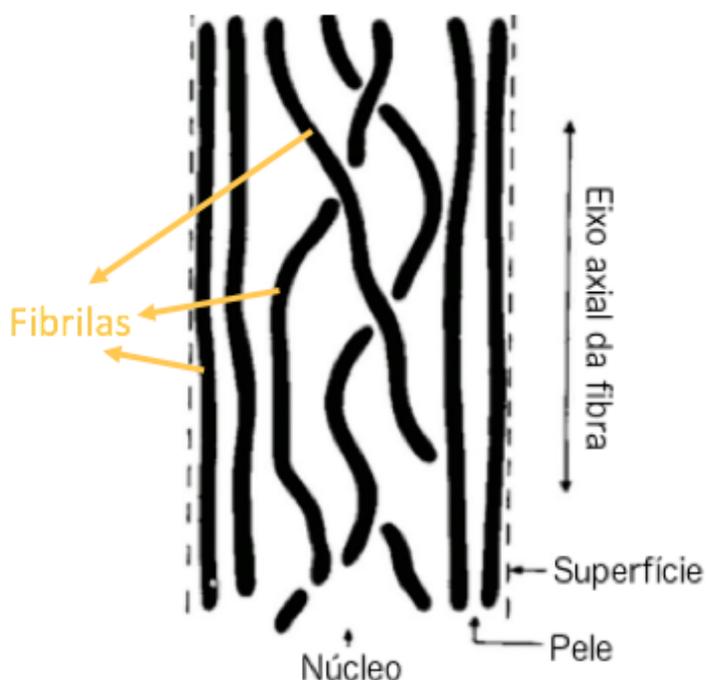


Figura 3.6 - Modelo da estrutura pele-núcleo das fibras de poli(para-aramida). Adaptado de [23].

As fibrilas são estruturas que apresentam espessura em torno de 600 nm, comprimento na ordem de centímetros e são interligadas por pontes formadas por outras cadeias de poli(para-aramida) alinhadas. Tais pontes possuem ligações relativamente fracas, o que explica o fato das fibras se desfibrilarem quando

submetidas à abrasão. Essas fibrilas, cuja organização é apresentada na Figura 3.7 (a), são formadas por diversas lamelas ordenadas e alinhadas na direção axial à fibra que, por sua vez, são estruturadas por um conjunto de cristalitos individuais com comprimento de 200-250 nm e espessura de 60 nm. As estruturas das lamelas e dos cristalitos são apresentados na Figura 3.7 (b) e (c), respectivamente. Esses cristalitos apresentam uma distribuição de defeitos diferente das encontradas nas fibras convencionais. Enquanto que esses defeitos apresentam intervalos entre si de 10 nm nas fibras de PA e são considerados os fracos na estrutura axial, nas fibras de poli(para-aramida) tais defeitos apresentam uma periodicidade de 30 a 40 nm e são conectados com eficiência, como ilustrado na Figura 3.7 (d), atribuindo o alto módulo e alta resistência mecânica, em comparação com outras fibras convencionais [17,23,28].

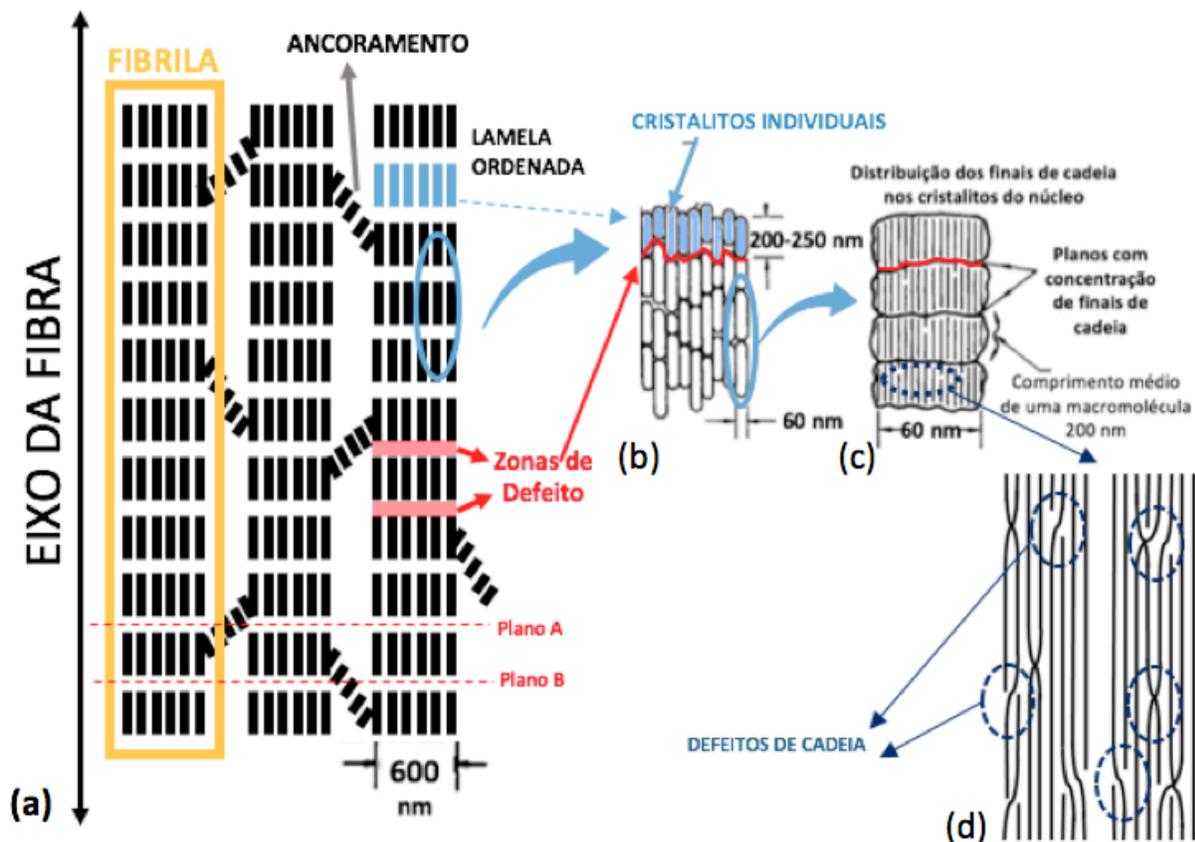


Figura 3.7 - Estrutura fibrilar das fibras de poli(para-aramida). Adaptado de [23].

Além disso, nota-se que os comprimentos desses cristalitos são limitados pelos finais de cadeia das moléculas de poli(para-aramida), originando zonas de defeitos com elevada concentração de finais de cadeia, como ilustrado pela Figura 3.7. Essas zonas de defeitos apresentam uma periodicidade de 200-250 nm, correspondente ao comprimento dos cristalitos, originando, assim, uma estrutura em camadas, que podem estar interligadas por alguns cristalitos que fazem parte de mais de uma camada, contribuindo para a resistência à tração da fibra [23,27–29].

Em termos supramoleculares da fibra de poli(para-aramida), acredita-se que essa organização das fibrilas, na qual são intercalados os cristalinos alinhados (ou lamela ordenada) e as zonas de defeitos, dá origem a uma estrutura de folhas plissadas (*pleat sheet structure*), como apresentada na Figura 3.8. A estrutura de uma folha plissada é formada por uma organização regular de dobras cujos componentes são arranjados em ângulos de $\pm 5^\circ$ em relação ao eixo longitudinal da fibra. Observa-se, pelos planos A e B destacados nas Figura 3.7 (a) e Figura 3.8, que essas dobras das folhas acontecem justamente nas zonas de defeitos das fibrilas, enquanto as camadas são formadas pelos cristalitos de diversas fibrilas, os quais são orientados na direção paralela às camadas da folha. A estrutura é composta por diversas folhas plissadas, as quais são espaçadas entre si em 10° em relação ao eixo da fibra e são interligadas por ligações de hidrogênio [23,27–29]. Tal estrutura atribui certa deformação elástica à estrutura da fibra de aramida, o que não ocorre em fibras com cadeias totalmente estendidas [23]. Além disso, a natureza anisotrópica da fibra condiz com essa estrutura de camadas dobradas, apresentando propriedades inferiores na direção transversal em relação a direção longitudinal à fibra, além de baixo módulo de cisalhamento e baixa resistência à compressão [27].

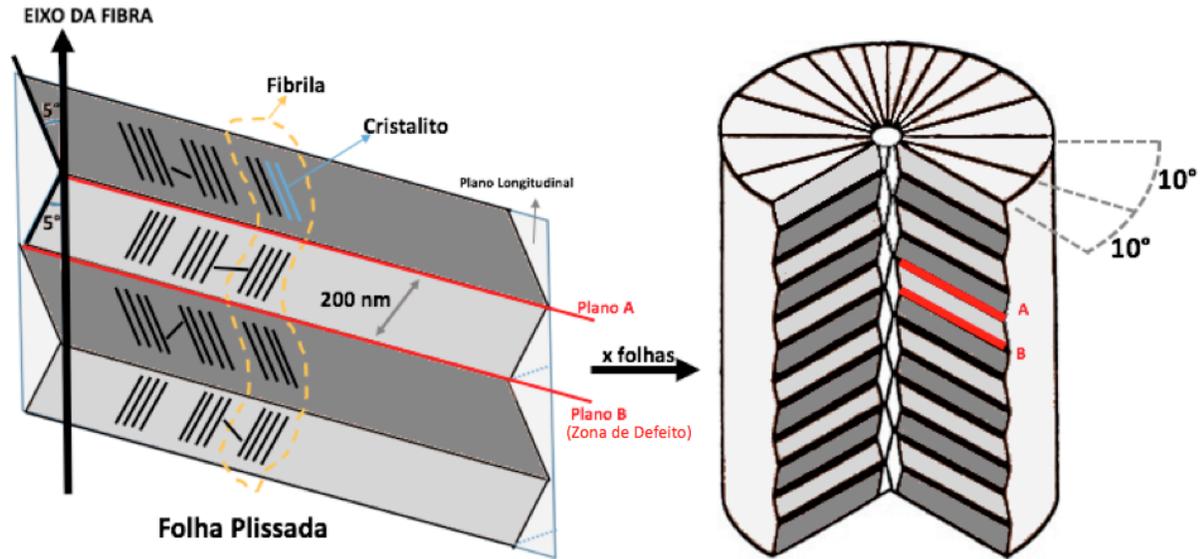


Figura 3.8 - Representação esquemática da estrutura supramolecular da fibra de poli(para-aramida). Adaptado de [27].

Estudos referentes à morfologia de fratura das fibras de poli(para-aramida) corroboram com as estruturas apresentadas pelas Figura 3.7 e Figura 3.8. A partir da fratura frágil de fibras tratadas com ácido clorídrico (HCl), observou-se que o núcleo era formado por planos perpendiculares e espaçados em 200 nm, indicando que o ataque ocorreu preferencialmente nos planos de defeitos dos contornos dos cristalitos. Quando essa fibra foi tensionada por tração na direção longitudinal antes do tratamento, notou-se que a trinca se propagou em planos espaçados em 600-800 nm, correspondendo possivelmente à estrutura de folhas plissadas [28].

Na teoria, acredita-se que a falha por tração se inicia a partir da pele, como consequência da separação de uma estrutura fibrilar altamente ordenada, e se propaga através da fibra por cisalhamento até o núcleo, o qual irá falhar mais facilmente pela propagação transversal da trinca. A Figura 3.9 representa o modelo proposto para a propagação da trinca em uma fibra de poli(para-aramida) [23,30]. Dessa forma, a fibra falha a partir da falha de inúmeras fibrilas, ao contrário do que ocorre nas fibras de vidro e de carbono, que falham fragilmente.

Esse mecanismo único de fratura das fibras de aramida é responsável pela sua alta rigidez e alta tenacidade, apesar deste tipo de fratura influenciar de maneira negativa em sua resistência à compressão [27].

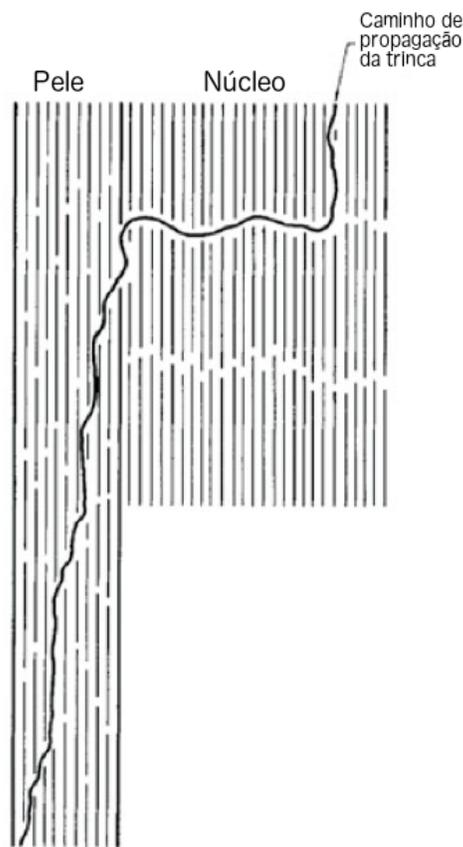


Figura 3.9 - Modelo de fratura por tração da fibra de poli(para-aramida). Adaptado de [23].

As fibras de poli(para-aramida) apresentam elevada estabilidade térmica, sendo sua temperatura de fusão assumida em torno de 537° C, conforme observado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) [23]. Análises por termogravimetria destas fibras garantem que, em temperaturas até 350° C, não há perda de massa significativa devido à decomposição [17,23,26]. A resistência química é justificada pela sua estrutura química e pela sua superfície

extremamente lisa e com baixa quantidade de grupos funcionais reativos disponíveis [25].

Existem diversos *grades* comerciais de Kevlar®, que se diferenciam em relação às concentrações dos meros de meta e para-aramida, ao grau de cristalinidade devido a diferentes condições de processamento e, conseqüentemente, em relação as suas propriedades, principalmente mecânicas [17,23,31]. Exemplo de alguns deles são o Kevlar® 29, que apresenta alta tenacidade, Kevlar® 49, que apresenta alta rigidez, e o Kevlar® 149, de ultra-alta rigidez. Em relação a outras fibras, as fibras de poli(para-aramida) apresentam menores densidades que as fibras de vidro e de carbono, enquanto que suas resistência à tração e a rigidez apresentam valores intermediários entre elas. A Tabela 3.2 compara diversas propriedades entre os diferentes *grades* de Kevlar® e diferentes fibras [23,27].

Tabela 3.2 - Comparação entre as propriedades de diversos tipos de fibras [23,27].

Tipo de fibra	Densidade (g/cm³)	Resistência à tração (GPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Deformação na ruptura (%)
Fibra de Vidro	2,5	3,4	69	4,9
Fibra de Carbono	1,8	4,1	228	1,6
Kevlar® 29	1,4	2,9	70	3,6
Kevlar® 49	1,4	2,9	135	1,5
Kevlar® 149	1,5	2,3	143	2,0
UHMWPE	0,97	2,6	117	3,5
Aço	7,8	1,0	200	30
Alumínio	2,8	0,5	69	20
Titânio	4,5	1,1	172	30

Assim como nas poliamidas convencionais, o controle da concentração de umidade nas fibras de poli(para-aramida) também influencia significativamente suas propriedades, podendo afetar o comportamento interfacial e a estabilidade térmica em ambientes agressivos. A quantidade de umidade absorvida varia de acordo com o *grade*, tendo o Kevlar® 29 uma absorção de 7%, em massa, quando exposta em um ambiente com 55% de umidade à 20° C, enquanto que o Kevlar® 49 e o Kevlar® 149 absorvem 4% e 1%, em massa, respectivamente, sob as mesmas condições. Dependendo das condições, estas fibras podem sofrer hidrólise (Figura 3.10), resultando na quebra das cadeias e, conseqüentemente, na redução da resistência mecânica. Por outro lado, a taxa de degradação por hidrólise é relativamente baixa em condições ambientais típicas, não sendo um problema tão crítico quanto para as poliamidas convencionais [23].

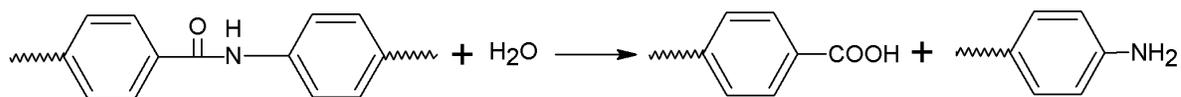


Figura 3.10 - Reação de hidrólise da poli(para-aramida). Adaptado de [23].

Em relação a exposição a raios ultravioletas, as fibras de poli(para-aramida) apresentam grupos cromóforos e são, portanto, sensíveis a este tipo de radiação. Sofrem descoloração, passando de amarelo para marrom, além da queda de suas propriedades mecânicas. Isso ocorre pois, para um determinado comprimento de onda, as cadeias poliméricas absorvem a radiação e ocorre a cisão de ligações químicas, resultando na degradação da fibra [23].

Apesar da relativa estabilidade térmica em comparação com outras fibras, as fibras de poli(para-aramida) também podem sofrer degradações quando submetidas à altas temperaturas. Yue e co-autores [32] estudaram o efeito de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas nas dimensões e propriedades mecânicas de tração dessas fibras. Para isso, as fibras foram submetidas a temperaturas entre 100° C e 300° C, por intervalos de 2 a 4 horas, em atmosfera oxidante ou vácuo. Segundo as análises dos autores, a estabilidade dimensional

das fibras foi mantida em tratamentos térmicos de até 300° C, não apresentando mudanças significativas em seu diâmetro médio. Por outro lado, as propriedades de resistência à tração apresentaram decréscimos de 20 a 30% quando sujeitas a 200 e 300° C, o que indicou que as fibras poderiam se deteriorar durante o processamento de compósitos reforçados com fibras de poli(para-aramida) ou quando sujeitas a temperaturas de uso de até 300° C. Segundo os autores, essa degradação foi decorrente do mecanismo de cisão de cadeia oxidativo que a fibra sofreu durante os experimentos. Por outro lado, os resultados demonstraram que em temperaturas entre 100° C e 200° C, quando submetidos à vácuo, as fibras não sofreram nenhum efeito em até 8 horas de tratamento.

Diante das propriedades atrativas das fibras de poli(para-aramida), têm-se despertado interesse para serem utilizadas, na forma de fibras curtas ou contínuas, como reforços mecânicos em compósitos poliméricos, conforme já mencionado [5,25,31,33,34]. Em relação aos compósitos reforçados com fibras curtas de poli(para-aramida), pouco se encontra na literatura a respeito de estudos em função do processamento desses compósitos [35–37], sendo um amplo e interessante campo de pesquisa ainda a ser explorado. Assim, a compreensão dos fundamentos teóricos a respeito dos compósitos é de suma importância para este projeto.

3.3 Compósitos

Compósitos são materiais constituídos pela combinação de dois ou mais componentes distintos, desde que exista uma interface bem definida entre eles [31]. Os compósitos mais simples são aqueles formados por duas fases: a matriz, que é a fase contínua, e a fase dispersa, que normalmente é envolvida pela matriz [31]. Existem compósitos constituídos por matrizes poliméricas, metálicas ou cerâmicas, mas nesse trabalho será dada ênfase aos compósitos poliméricos. O uso de polímeros, como matriz, é vantajoso pela baixa densidade, fácil processamento, alta produtividade e baixo custo; e quando reforçados oferecem vantagens sobre outros materiais poliméricos convencionais em determinadas

propriedades, como elevada resistência ao desgaste e resistência ao rasgamento, sendo aplicado em diversos campos, inclusive na indústria aeronáutica [38].

As fases dispersas utilizadas em compósitos poliméricos podem ser encontradas em diversas geometrias, tais como partículas esféricas, *flakes*, fibras curtas ou contínuas, entre outras. O uso de compósitos com reforços fibrosos tem sido os mais utilizados por apresentarem maior resistência longitudinal que as demais geometrias [27]. As propriedades mecânicas desses compósitos fibrosos dependem de diversos fatores, tais como, as propriedades individuais da matriz e da fibra, composição, distribuição, dispersão e comprimentos das fibras, orientação da matriz e das fibras, além da adesão interfacial entre a matriz e fibra. Existem alguns modelos matemáticos, os quais serão abordados a seguir, que preveem as propriedades mecânicas para alguns sistemas, desde que sigam as hipóteses consideradas [38,39].

3.3.1 Previsão das Propriedades Mecânicas dos Compósitos

Quando um compósito reforçado com fibras curtas é solicitado mecanicamente, parte da tensão é transferida da matriz para a fibra através de deformações sob cisalhamento na interface fibra-matriz. Dessa forma, o comprimento dessas fibras e a adesão interfacial entre o polímero e a fibra são fatores fundamentais para que o reforço seja eficaz. Essa transferência por cisalhamento ocorre a partir das extremidades da fibra e a tensão solicitada na fibra aumenta ao longo de seu comprimento até que atinja um valor máximo. Essa distribuição de tensões ao longo da fibra, quando esta é tracionada longitudinalmente, é ilustrada na Figura 3.11. Para que essa transferência ocorra de maneira eficiente, ou seja, atinja um máximo, a fibra deve ter a razão de aspecto (l/d – comprimento/diâmetro) superior à crítica (l_c/d_c). A razão de aspecto crítica é definida como a relação entre um comprimento mínimo, para um dado diâmetro, no qual a falha da fibra por tração é mais provável do que a falha na interface, isto é, o comprimento mínimo para que a tensão seja transferida para a

fibra e atinja a tensão de ruptura da fibra. O comprimento crítico é calculado pela Equação de Kelly-Tyson (Equação (3.1)) [22].

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c} \quad (3.1)$$

onde: l_c é comprimento crítico da fibra em um determinado compósito, d e σ_f correspondem ao diâmetro e a resistência da fibra, respectivamente, e τ_c é a resistência ao cisalhamento da matriz ou da interface [22].

Fibras com comprimentos inferiores ao crítico resultam na falha pelo desacoplamento da interface em baixas tensões, enquanto que fibras com comprimento superior ao crítico são tensionadas pela carga transferida, resultando aumento da resistência do compósito.

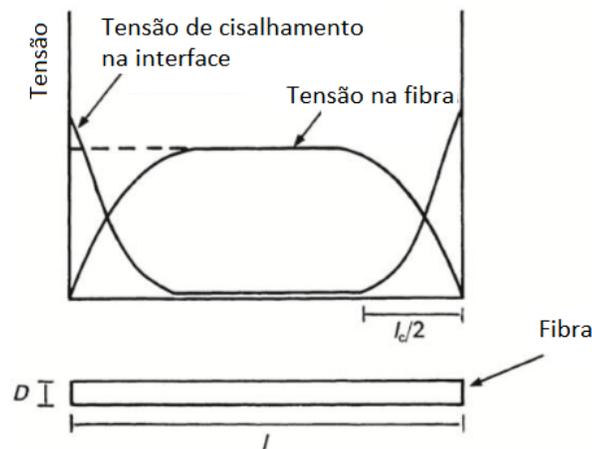


Figura 3.11 - Variação da tensão de tração na fibra e de tensão de cisalhamento na interface. Adaptado de [22].

Em relação à concentração de fibra, as propriedades estão diretamente relacionadas com o teor de reforço, podendo estimar-se, por exemplo, a resistência à tração de um compósito (σ_c) através de uma regra da simples de mistura, apresentada na Equação (3.2), na qual são consideradas apenas as resistências individuais da matriz e da fibra e suas respectivas concentrações.

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m^* (1 - V_f) \quad (3.2)$$

onde σ_c é a resistência do compósito, σ_f e σ_m^* são as resistências à tração da fibra e da matriz na deformação máxima da fibra, respectivamente, e V_f é a concentração volumétrica de fibra.

Como se observa na Equação (3.2), a regra da mistura implica que quanto maior for a concentração de reforço, maior será a eficiência de reforço. Entretanto, o compósito somente apresentará uma contribuição positiva da fibra, em sua resistência à tração em relação à matriz pura, a partir de uma dada concentração mínima, conhecida como volume crítico (V_{crit}), ou seja, a resistência à tração do compósito só será superior à resistência da matriz pura quando a concentração de fibra for maior que o volume crítico. Essa relação pode ser melhor visualizada na Figura 3.12, na qual o comportamento da resistência à tração de um compósito (σ_c) é dado em função da concentração de fibra (V_f), considerando uma interface perfeita.

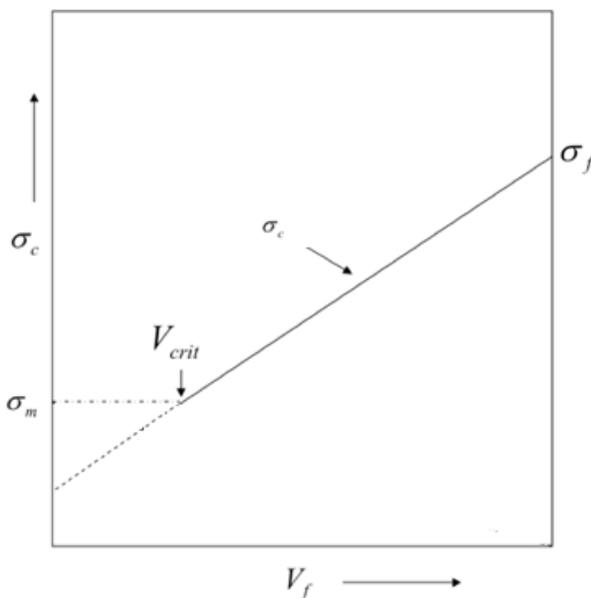


Figura 3.12 - Resistência à tração de um compósito unidirecional em função da concentração de fibra [40].

Nota-se, pela a Figura 3.12, que a resistência à tração do compósito, para pequenas concentrações de fibra ($V < V_{crit}$), apresenta valor inferior à matriz pura (σ_m), pois a fibra atua como concentradora de tensão. A partir de concentrações maiores ($V > V_{crit}$), a concentração de fibra passa a ser suficiente para suportar parte da solicitação e a resistência à tração do compósito é superior à da matriz pura [40]. Assim, quando a concentração de fibra é inferior ao volume crítico, o compósito apresenta valores de resistência iguais ou inferiores à matriz pura, sendo sua falha controlada pela falha da matriz e, acima do volume crítico, a falha do compósito é controlada pela falha da fibra, resultando em resistências superiores à da matriz pura [27,40,41]. Dessa forma, é importante conhecer o volume crítico do referido compósito quando se deseja obter melhorias nas propriedades mecânicas. O valor teórico do volume crítico pode ser calculado pela Equação (3.3), considerando-se as resistências individuais da matriz e da fibra, o comprimento crítico do compósito e o comprimento da fibra. Entretanto, deve-se considerar que os valores teóricos do volume crítico serão diferentes dos reais pois esta equação considera que os compósitos são reforçados com fibras totalmente alinhadas e com interface perfeita.

$$V_{crit} = \frac{\sigma_m - \sigma_m^*}{\sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) - \sigma_m^*} \quad (3.3)$$

onde V_{crit} é o volume crítico, σ_m é a resistência à tração da matriz, σ_m^* é a resistência à tração da matriz na deformação máxima da fibra e σ_f é a resistência à tração da fibra, l é o comprimento da fibra e l_c é comprimento crítico da fibra em uma determinada matriz [27].

Considerando tanto os efeitos da concentração quanto do comprimento das fibras, a resistência à tração de compósitos, que utilizam fibras curtas, pode ser descrita, adaptando-se a regra da mistura, pela Equação (3.4) [27,40].

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (3.4)$$

onde: σ_c é a resistência do compósito, σ_m e V_f correspondem à resistência da matriz e concentração volumétrica da fibra, σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra, l é o comprimento da fibra e l_c é comprimento crítico da fibra em uma determinada matriz [27].

Considerando que existe uma distribuição dos tamanhos de fibra e que a transferência da tensão para a fibra varia de acordo com o comprimento, sendo máxima somente quando esta for igual ou maior ao crítico, a contribuição de cada proporção de fibra, na resistência do compósito, será diferente em função do comprimento da mesma. Assim, a equação da resistência à tração do compósito pode ser descrita de acordo com a Equação (3.5), na qual o primeiro e o segundo termo são referentes às frações volumétricas das fibras com comprimento inferior e superior ao crítico, respectivamente [37].

$$\sigma_c = \sum_{l_i=l_{min}}^{l_i=l_c} \frac{l_i}{2l_c} \sigma_f V_{f,i} + \sum_{l_j=l_c}^{l_j=l_{max}} \left[1 - \frac{l_c}{2l_j}\right] \sigma_f V_{f,j} + \sigma'_m V_m \quad (3.5)$$

A orientação dessas fibras também apresenta um papel fundamental nas propriedades dos compósitos, sendo esta diretamente relacionada com os processamentos aos quais o compósito é submetido. A mudança da orientação da fibra é influenciada por inúmeros fatores, tais como, comportamento viscoelástico do compósito, os parâmetros de processamento, o projeto do molde, no caso de moldagem por injeção, e geometria da peça. Propriedades mecânicas de resistência à tração, ao impacto e de rigidez variam consideravelmente com a orientação dessas fibras, resultando em diferentes valores para diferentes direções de sollicitação, como resultado da anisotropia das propriedades do produto [22]. Diante disso, Bowyer e Bader [42] propuseram uma modificação no modelo de Kelly-Tyson, introduzindo um fator de eficiência da orientação das fibras (f_o) (Equação (3.6)). De maneira simplificada, considera-se $f_o=1$ para a

condição em que as fibras estão perfeitamente alinhadas e são solicitadas na direção paralela à orientação; $f_o = 1/3$, quando estas são aleatórias em um único plano; e $f_o = 1/6$ para as fibras totalmente aleatórias nas 3 direções.

$$\sigma_c = f_o \left(\sum_{l_i=l_{min}}^{l_i=l_c} \frac{l_i}{2l_c} \sigma_f V_{f,i} + \sum_{l_j=l_c}^{l_j=l_{max}} \left[1 - \frac{l_c}{2l_j} \right] \sigma_f V_{f,j} \right) + \sigma'_m V_m \quad (3.6)$$

Além da escolha da matriz polimérica e dos conceitos de razão de aspecto, volume crítico e orientação da fibra, a compreensão qualitativa da interface matriz/fibra, a qual pode ou não apresentar adesão da fibra na matriz, é de extrema importância, sendo ela a principal responsável pela transferência de tensão da matriz para a fibra [11,38]. Além disso, a interface deve apresentar características físicas e químicas adequadas para promover a transferência de tensão da matriz para a fibra [27]. É importante ressaltar que no caso de não haver boa adesão, pode-se utilizar agentes compatibilizantes, porém, seu uso encarece o processamento de um compósito, uma vez que, além de ser um produto adicional à formulação, necessita-se de uma maior atenção durante os processos de mistura [20,38].

A Figura 3.13 apresenta a resistência mecânica do compósito em função do comprimento da fibra e a influência em relação à adesão, concentração e orientação, como discutidos anteriormente, e nota-se que esta tem um formato sigmoidal. A melhoria na adesão entre fibra e matriz desloca a curva para a esquerda e a concentração e orientação para valores superiores de resistência. Assim, a melhoria na adesão, aumento na concentração e aumento da orientação podem resultar nos mesmos valores de resistência mecânica para comprimentos menores de fibra [17].

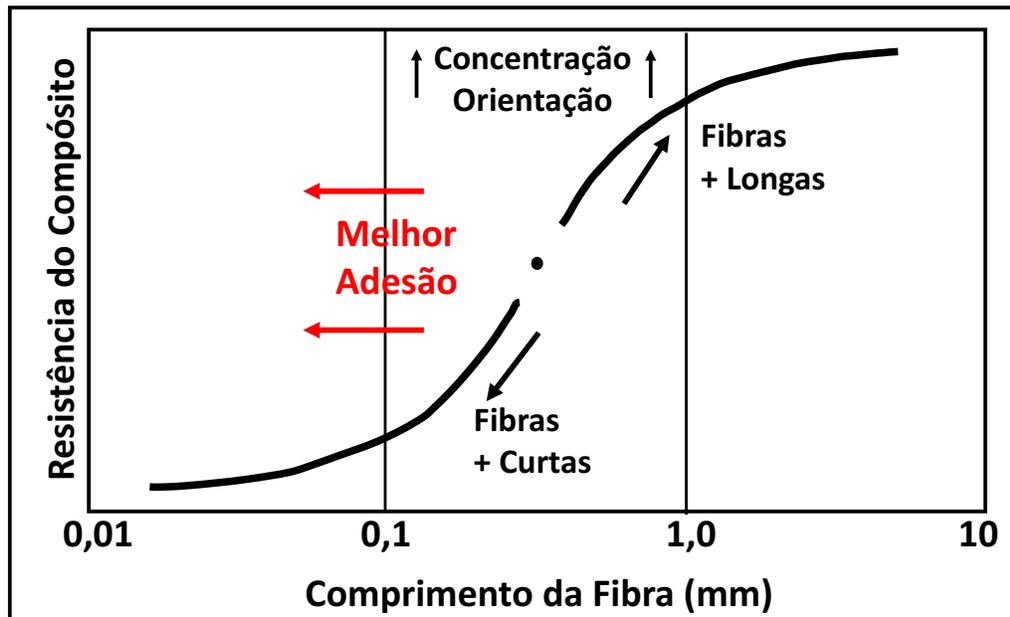


Figura 3.13 - Resistência mecânica do compósito em função de diversos fatores [17].

Em relação às constantes elásticas de um compósito, o módulo de elasticidade pode ser previsto pela Equação (3.7), conhecidas como Equação de Halpin-Tsai. Essa equação tem se mostrado útil para determinar as propriedades dos compósitos que contêm fibras curtas orientadas na direção de solicação [27].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f} \quad (3.7)$$

$$\text{sendo } \eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi}$$

onde E_c correspondem ao módulo elástico do compósito, E_m e E_f aos módulos elásticos da matriz e da fibra, respectivamente, V_f à concentração volumétrica da fibra, ξ é um fator empírico da fibra que depende das condições de contorno (geometria, distribuição e condições de tensionamento). Considera-se ξ igual à

2(l/d) quando a solicitação é de tração na direção da orientação das fibras e 0,5 quando essa direção é transversal [27].

A função η é construída de maneira que, quando $V_f = 0$, o módulo do compósito é igual ao módulo da matriz ($E_c = E_m$) e, quando $V_f = 1$, $E_c = E_f$. Essa relação faz com que o módulo seja escrito de acordo com as Equações (3.8) e (3.9) correspondendo aos limites inferior e superior do compósito, respectivamente [27].

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (3.8)$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (3.9)$$

Diante desses modelos de previsão apresentados para o módulo de elasticidade, é possível estimar as propriedades mecânicas dos compósitos a partir de equações simples. Entretanto, deve-se ter cuidado com esses modelos, pois consideram interfaces perfeitas entre a matriz e as fibras; fibras perfeitamente alinhadas; além de desconsideram efeitos de mudança na integridade das fibras e da matriz durante o processamento, como redução do tamanho e fragilização das fibras ou degradação da matriz; e presença de tensões residuais e imperfeições [27]. Tais considerações resultam em valores teóricos superiores aos encontrados na prática.

Além dos fatores apresentados, outra característica fundamental que influencia as propriedades finais dos compósitos está relacionada com a maneira na qual as fibras estão misturadas dentro de uma matriz polimérica. Dessa forma, os conceitos de mistura distributiva e dispersiva são fundamentais para melhor compreensão dos compósitos poliméricos.

O termo distribuição está relacionado com a forma na qual as fibras ocupam a matriz como um todo. Dessa forma, uma mistura distributiva está associada com as cinéticas de fluxo e tem como função homogeneizar a distribuição espacial dessa fase descontínua dentro da matriz. Já o termo dispersão está relacionado

com o tamanho dos aglomerados de partículas ou fibras, as quais podem ser encontradas como feixe de fibras ou fibras individualizadas. Assim, uma mistura dispersiva tem como objetivo aplicar tensões nas partículas ou aglomerados, quebrando-os e reduzindo seu tamanho. Deve-se destacar que a distribuição e a dispersão são independentes entre si. A Figura 3.14 mostra os tipos possíveis de misturas distributivas e dispersivas de uma fase dispersa na matriz [43].

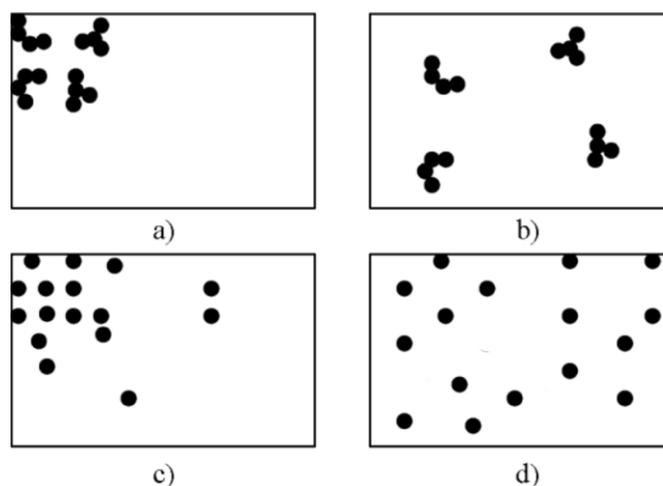


Figura 3.14 - Tipos de misturas: (a) má distribuição e dispersão; (b) boa distribuição e má dispersão; (c) má distribuição e boa dispersão; e (d) boa distribuição e dispersão. Adaptado de [43].

Para os compósitos, desejam-se que as fibras estejam bem distribuídas, a fim de evitar gradientes de concentração e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas; e bem dispersas, evitando a presença de aglomerados, que ajam como concentradores de tensão, mas sem comprometer as dimensões finais da fibra.

3.3.2 Compósitos reforçados com fibras de poli(para-aramida)

Compósitos reforçados com fibras de poli(para-aramida) têm sido frequentemente desenvolvidos para diversas aplicações no campo dos materiais

de engenharia, principalmente no campo aeroespacial, aeronáutico e militar. O crescente interesse por esse tipo de material é decorrente da possibilidade de se obter produtos com elevada resistência à tração, baixa densidade, estáveis termicamente e quimicamente, entre outras propriedades [23].

As fibras de poli(para-aramida) podem ser empregadas em compósitos poliméricos, como fibras contínuas ou curtas, de diversas formas. Os compósitos que utilizam as fibras contínuas, geralmente à base de resinas termofixas, podem ser encontrados na forma de compósitos unidirecionais, malhas ou laminados. Os compósitos com fibras curtas podem ser dos tipos: composto a base de fibra picotada (*chopped fiber molding compound CFMC*), no qual filamentos contínuos de fibras são incorporados em uma resina termoplástica e picotada no comprimento desejado; em massa (*bulk molding compound BMC*), no qual fibras curtas são misturadas com a resina, geralmente poliésteres insaturados, e possíveis cargas, formando um composto pronto para moldagem [23].

Em relação às principais matrizes poliméricas desses compósitos, tanto termoplásticos quanto termofixos têm sido amplamente utilizados. Quando comparados, os compósitos a base de termofixos são mais rígidos e termicamente mais estáveis, enquanto que os termoplásticos apresentam maiores resistência ao impacto, menores custos e são mais fáceis de processar [23]. As matrizes termofixas incluem epóxi, poliuretano, ésteres polivinílicos, poliésteres insaturados, entre outros, sendo o epóxi aquela mais utilizada. A principal desvantagem da utilização dos termofixos como matriz polimérica está no longo tempo de processamento, uma vez que envolvem as etapas de gelificação e de cura, que podem durar horas. No caso dos compósitos termoplásticos, o tempo de processamento é relativamente curto e a resina contendo fibras curtas pode ser extrudada ou injetada diretamente em sua forma final de uso. Os principais termoplásticos utilizados incluem as poliamidas, poliésteres, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), polietilenos, polipropilenos, sendo também utilizado em outros tipos termoplásticos [23].

Recentemente, pesquisas com compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas de poli(para-aramida), principalmente em matrizes de PP [39,44–46] e PA [5,35,47–51], têm se destacado em relação aos demais devido a possibilidade de se obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, em conjunto com a facilidade e reduzido custo de processamento.

Chen e colaboradores [39] estudaram as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras curtas de poli(para-aramida). Para esse estudo, os compósitos foram processados em extrusoras com roscas duplas e injetados em concentrações de 5% a 40%, em massa, de fibra com tamanhos de 3 mm de comprimento. Segundo os resultados, as resistências à tração exibiram elevados acréscimos em comparação à matriz pura, apresentando um aumento máximo de 111,8% para a concentração de 20%. Os autores concluíram que, em concentrações superiores à de 20%, a alta concentração de fibras poderia comprometer a processabilidade, não dispersando homogeneamente, o que resultaria em aglomerados de fibras, agindo como concentradores de tensões e reduzindo a dissipação de energia, acarretando, com isso, no comprometimento da resistência à tração do material. Em relação a resistência ao impacto, os valores aumentam com o incremento da concentração de fibra. O aumento da concentração de fibra também acarretou maiores reduções no comprimento final das fibras. Segundo os autores, apesar da redução em seu comprimento, as fibras poderiam formar uma estrutura em rede, o que aumentaria o comprimento efetivo da fibra. Além de reforçar a matriz diretamente, de acordo com as discussões apresentadas pelos autores, a presença da fibra resultou na formação de esferulitos de PP menores. As análises de TGA mostraram que as fibras poderiam agir como uma camada protetora à matriz, retardando os efeitos do calor e do oxigênio.

Rajabian e coautores [52] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com teores de até 10%, em massa, de fibras curtas de poli(para-aramida). Para isso, os autores utilizaram um misturador Haake a 180° C e 60 rpm por 20 minutos, seguido de

moldagem por compressão a 180° C por 10 minutos. Os autores notaram que para o teor de 10%, em massa, de fibra, houve redução na resistência à tração do compósito devido a má dispersão da fase dispersa. Segundo os autores, a presença de aglomerados de fibra age como concentrador de tensão, resultando na redução da resistência à tração. O mesmo efeito foi observado em relação a resistência ao impacto.

O principal problema dos compósitos constituídos por poliolefinas reforçados com fibras curtas de poli(para-aramida), em geral, se deve ao fato de que a maior parte dos polímeros, apresenta má adesão com as fibras de aramida, que pode gerar baixas resistências ao cisalhamento interfacial e conseqüentemente baixas resistências à tração dos compósitos reforçados com essas fibras. Dessa forma, a escolha da matriz exerce um papel fundamental na qualidade da interface fibra/matriz, de forma que matrizes de poliamida tendem a apresentar melhor adesão, devido a presença de ligações de hidrogênio, do que uma matriz apolar, como o PE [53]. Além disso, a dificuldade em se obter uma boa adesão, entre a fibra de aramida e a maioria das matrizes poliméricas, está relacionada com a presença das cadeias altamente orientadas, superfície lisa, inerte e com poucos grupos funcionais reativos da fibra [27], além de apresentar uma estrutura do tipo pele-núcleo, o qual também apresenta influência sob a qualidade da interface [54]. Em termos comparativos, considerando sistemas na ausência de qualquer tipo de compatibilizante, as resistências interfaciais ao cisalhamento dos compósitos de polipropileno com fibras de aramida [55] são inferiores à metade dos valores dos compósitos polipropileno com fibras de vidro [56]. Dessa forma, diversos tratamentos superficiais das fibras de poli(para-aramida) foram testados para melhorar a sua adesão interfacial com matrizes poliméricas, tais como, hidrólises das fibras com ácidos (HCl, H₂SO₄) ou bases (NaOH); tratamentos a partir de solução aquosa com bromo; tratamentos com agentes químicos reativos; uso de polímeros ligados a isocianato ou agentes de acoplamento a base de silano; ou tratamentos com plasma em vácuo, amônia ou argônio [27].

Yu e coautores [47,48] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de diversas poliamidas (PA6, PA11 e PA66) reforçadas com fibras curtas de poli(para-aramida), processadas através de um misturador do tipo Haake a temperaturas de 20 a 30° C acima da temperatura de fusão da matriz, com velocidade de 80 rpm em tempos de 4 a 8 minutos e moldadas por compressão em seguida. As propriedades mecânicas foram avaliadas para compósitos com concentrações de fibras não tratadas de 1% a 10%, em massa, e para compósitos com 5% de fibras tratadas com NaOH (10% em massa) ou tratadas com ácido clorídrico (5% em massa). Para as fibras não modificadas, assim como esperado, os resultados obtidos indicaram que a resistência e o módulo, em tração, aumentaram com a concentração de fibra, enquanto que seu alongamento na ruptura reduziu. Entretanto, o aumento da resistência à tração com o teor de fibra não foi acentuado. Em relação aos tratamentos superficiais da fibra, os autores obtiveram melhoria na adesão da interface fibra/matriz, o que refletiu em maiores valores de resistência à tração em comparação com os compósitos sem tratamento.

Salehi-Mobarakeh e coautores [57] estudaram as modificações químicas das fibras de poli(para-aramida) através de diferentes métodos de polimerização de PA66 na superfície da fibra após o tratamento por plasma durante 1 minuto em atmosfera de oxigênio. O objetivo do estudo foi aumentar grupos funcionais reativos na superfície da fibra e polimerizar a PA66 na superfície de modo a obter melhor adesão entre as fibras de poli(para-aramida) e a matriz de PA66. O resultado do estudo foi a melhora da adesão interfacial entre a fibra e a matriz pela presença de cadeias de PA66 covalentemente ligadas à superfície da fibra, melhorando com isso a interdifusão entre a matriz de PA66 e as cadeias pendentes anexadas na superfície da fibra. Tal procedimento acarretou aumento das propriedades de resistência à tração, mesmo em pequenas concentrações de fibra, sendo viável para a aplicação em larga escala de produção, segundo os autores.

Em estudos mais recentes, Loureiro e coautores [5,17] estudaram os comportamentos mecânicos, termo-mecânicos e morfológicos de compósitos de PA66 com resíduos industriais de fibras de poli(para-aramida) como reforço mecânico. Como primeira etapa, os autores avaliaram os efeitos físico-químicos de diferentes processos de lavagem, com metanol ou hexano, e tratamentos superficiais, com NaOH em diferentes concentrações e tempos, nas fibras. Nessa etapa, os autores verificaram a presença de um composto químico que revestia a superfície da fibra, oriunda do processo de fiação dos tecidos, o qual poderia afetar a interface fibra/matriz. Tal revestimento foi removido com a utilização de hexano e, por isso, sugeriu tratar-se de um composto químico de natureza apolar, porém não realizaram caracterizações complementares para identificação desse composto. Além disso, os autores sugerem que os tratamentos superficiais podem resultar na fragilização da fibra, facilitando sua quebra tanto na etapa de tratamento quanto nos processamentos posteriores, de extrusão e moldagem por injeção. Segundo os resultados obtidos, para a condição mais agressiva de tratamento químico, a quebra das fibras, apenas com a etapa de tratamento, atingiu reduções superiores à 70% no comprimento médio, sendo esse comprimento ainda menor após o processamento.

Como etapa posterior, os autores avaliaram as propriedades mecânicas dos compósitos de PA66 contendo 5 ou 10%, em massa, de fibra de poli(para-aramida). Para isso, a mistura da PA66 e das fibras foi realizada em um misturador Henshel, seguida de extrusão em dupla-rosca e moldagem por injeção. De acordo com os resultados obtidos nesta etapa, os compósitos apresentaram aumento no módulo elástico para todas as composições, porém, sua resistência à tração aumentou apenas para os compósitos contendo 10%, em massa, de fibra de poli(para-aramida). Segundo os autores, o volume crítico teórico de fibra de poli(para-aramida) para o compósito de PA66/poli(para-aramida) seria de 4%, entretanto, o compósito não apresentou melhoria significativa na sua resistência à tração com 5% de fibra em relação à PA66 pura por estar extremamente próximo ao volume crítico. Além disso, os autores ressaltaram a dificuldade da

homogeneização e alimentação da fibra no processo de extrusão devido a sua baixa densidade aparente e por apresentarem características semelhantes à de um algodão, o que limitou o processo a baixas concentrações. Como consequência do processo, os autores estudaram a variação do tamanho médio da fibra em relação aos tratamentos e ao processamento de extrusão em dupla-rosca e injeção e concluíram que os processamentos resultaram em elevadas reduções do comprimento médio da fibra, chegando a 78% considerando apenas as reduções de comprimento devido ao processamento. Quando consideraram as reduções impostas às fibras como consequência tanto dos tratamentos químicos quanto dos processamentos dos compósitos, essa redução atingiu níveis próximos a 88% do comprimento inicial médio das fibras. Entretanto, os autores notaram que as fibras não tratadas apresentaram maiores níveis de redução do comprimento médio devido ao processamento, resultando em patamares semelhantes às tratadas. Dessa forma, concluíram que a influência do processamento no comprimento médio final da fibra é muito maior do que a dos tratamentos. Além disso, como consequência dessas reduções, obtiveram-se compósitos com tamanhos médios das fibras inferiores ao tamanho crítico teórico (0,265 mm), o que, segundo os autores, comprometeria o desempenho mecânico do compósito. Em suma, o estudo sugeriu que as propriedades poderiam ser melhoradas com o aprimoramento das condições da matéria-prima, tais como maiores comprimentos iniciais da fibra, diferentes condições de tratamentos superficiais e de processamento do compósito, tais como alteração no ponto de alimentação da fibra [5,17].

Assim, além das dificuldades em relação a interface entre as fibras de poli(para-aramida) e as matrizes termoplásticas, outros desafios reportados na literatura se devem à dificuldade de processamento [5,17,39,45–47,52,58]. Essa dificuldade, que se deve principalmente a etapa de alimentação das fibras, pode resultar em processamentos instáveis e, assim, acarretar diversos problemas, tais como, a quebra excessiva das fibras, o que pode comprometer seu potencial de reforço; misturas não homogêneas e dispersão das fibras, principalmente em

elevadas concentrações de fibra, o que pode resultar em gradientes de concentração e aglomerados de fibra e, conseqüentemente, afetar diretamente as propriedades finais do compósito. Dessa forma, este projeto tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica do processamento de compósitos de PA66 reforçados com fibras curtas de poli(para-aramida) oriundas de resíduo industrial, via mistura por extrusora dupla-rosca e moldagem por injeção. Assim, a compreensão de como as variáveis de processo podem influenciar na morfologia final, após conformação dos compósitos, é de suma importância para a escolha das condições de processo impostas nesse estudo.

3.4 Processos de Mistura e Conformação

3.4.1 Extrusão

Em relação ao processamento, os métodos utilizados para a produção dos compósitos poliméricos são derivados dos processos convencionais utilizados para a produção dos materiais poliméricos não reforçados. A escolha do processamento mais adequado geralmente dependerá da combinação entre a matriz e o reforço em questão e da geometria desejada [31,41]. Os compósitos reforçados com fibras curtas, em comparação às fibras contínuas, apresentam vantagens por terem maior flexibilidade de processamento e permitirem maiores velocidades de produção, sendo que os processos mais utilizados são a extrusão e a moldagem por injeção [59].

A extrusão é um processo contínuo que tem como funções principais a plastificação e a mistura de materiais poliméricos, sendo possível obter diferentes conformações, tais como filmes, tubos, chapas, entre outros [31]. Dentre os tipos de extrusora existem as extrusoras de rosca simples e as de dupla-rosca. Em relação à rosca simples, a extrusora de dupla-rosca apresenta padrões de fluxo mais complexos, os quais apresentam diversas vantagens, tais como elevadas capacidades de mistura, de transferência de calor, de fusão, de degasagem e de controle de temperatura e, por isso, é mais utilizada na produção de materiais compósitos. Entretanto, o modelamento da extrusão de dupla-rosca é complexo e

sua teoria não é tão desenvolvida quanto a de rosca simples, o que dificulta a previsão do desempenho em relação à geometria da extrusora, às propriedades dos polímeros e às condições de processamento [60,61].

Os principais parâmetros que controlam o processo de extrusão são: temperatura do barril e da matriz, velocidade de rotação da rosca, perfil da rosca, perfil de pressão, abertura da matriz, taxa de alimentação, entre outros. Dessa forma, o conhecimento dos parâmetros e das influências de suas alterações é necessário para o controle da morfologia, propriedades e características finais do produto [31]. Entretanto, o domínio desses conceitos não é simples devido ao elevado número de interações envolvidas nesse processo, ou seja, a modificação de um único parâmetro como, por exemplo, a velocidade de rotação da rosca, afeta vários outros parâmetros [43].

Para os materiais compósitos, o controle desses parâmetros de processo é de grande importância para se obter a incorporação do reforço, uma boa mistura dispersiva e distributiva, sem que isso acarrete em quebra excessiva do reforço, os quais irão refletir diretamente nas propriedades mecânicas do compósito [62]. A influência dos parâmetros de processo em compósitos reforçados com fibras, como taxa de alimentação e velocidade de rotação da rosca, implica na variação do tempo de residência, taxa de cisalhamento e da viscosidade do fundido, os quais podem refletir tanto na redução do comprimento final das fibras, quanto na qualidade da mistura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos compósitos.

O tempo de residência do material dentro da extrusora é fundamental no processo de extrusão, pois é o tempo no qual o material estará submetido ao efeito da alta temperatura e cisalhamento, sendo a qualidade do produto final afetada diretamente por esse parâmetro. É importante destacar que o tempo de residência não é constante para todas as partículas, resultando em uma distribuição de tempos de residência e em um tempo de residência médio. Esses tempos dependem tanto do perfil da rosca quanto dos parâmetros de processo. Em relação aos parâmetros de processo, que são o foco deste estudo, o tempo de

residência médio (\bar{t}) é afetado, principalmente, pela taxa de alimentação e pela velocidade de rotação da rosca [43].

A Figura 3.15 apresenta um modelo de comportamento dos tempos de residência em função do aumento da taxa de alimentação e da velocidade de rotação da rosca em uma extrusora de dupla-rosca [63]. Nota-se que, tanto para o aumento da taxa de alimentação quanto da velocidade de rotação da rosca, os tempos de residência são deslocados para valores menores, sendo a taxa de alimentação mais influente [43,63,64].

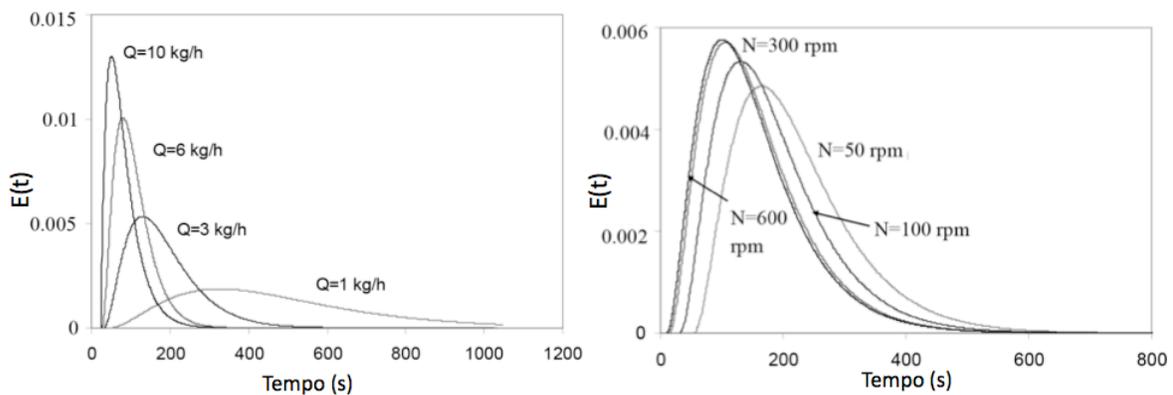


Figura 3.15 - Distribuição dos tempos de residência de cada partícula ($E(t)$) em função da (a) taxa de alimentação e da (b) velocidade de rotação da rosca.

Adaptado de [43].

Para compreender esse comportamento, é necessário entender o tempo gasto pelo material dentro da extrusora. Considerando um fluido Newtoniano e que a extrusora pode ser dividida em duas zonas: parcialmente preenchida e completamente preenchida, o tempo de residência médio é dado pelo modelo matemático apresentado na Equação (3.10) (Adaptado de [43]), na qual os elementos de restrição são responsáveis pela zona completamente preenchida, enquanto que os elementos de condução, pela zona parcialmente preenchida. Uma vez que os tempos consumidos pelo material nos elementos de restrição são muito maiores que quando em elementos de condução, explica-se a maior

influência da taxa de alimentação, em relação a velocidade de rotação da rosca, no tempo de residência médio [43].

$$\bar{t} = \sum_{\substack{\text{elementos} \\ \text{de restrição}}} \frac{V_i}{Q} + \sum_{\substack{\text{elementos} \\ \text{de condução}}} \frac{K_i}{N} \quad (3.10)$$

onde V_i corresponde ao volume ocupado pelo polímero, Q à taxa de alimentação, K depende dos fatores geométricos do elemento e N à velocidade de rotação da rosca. Adaptado de [43].

A taxa de cisalhamento também é um dos parâmetros mais importantes no processamento de compósitos poliméricos, sendo de suma importância para a compreensão do processo de extrusão, e influencia diretamente na viscosidade do fundido. A taxa de cisalhamento se trata da diferença de velocidade por unidade de distância (no plano perpendicular ao fluxo), sendo influenciada principalmente pelo perfil de rosca e pela velocidade de rotação da rosca. Como a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em uma extrusora dupla-rosca se trata de um parâmetro, extremamente complexo, utilizam-se modelos simplificados. Assim, considerando o modelo em que o barril se move em relação a uma rosca estacionária, temos que a taxa de cisalhamento imposta no polímero no canal da rosca é apresentada pela Equação (3.11). Segundo essa equação, nota-se que, para um dado perfil de rosca, o aumento da velocidade de rotação da rosca (N) resulta no aumento da taxa de cisalhamento. [61].

$$\dot{\gamma} \cong \frac{2\pi R_i N}{H} \quad (3.11)$$

onde R e H são fatores geométricos do elemento de rosca e N é a velocidade de rotação da rosca.

Reunindo esses conceitos, temos que a deformação sob cisalhamento (γ) sofrida pelo material, a qual ocorre na direção do fluxo, é dada por uma determinada taxa de cisalhamento imposta por um intervalo de tempo (dt), sendo matematicamente representada pela Equação (3.12) [61]. Assim, conhecendo o

perfil de rosca e os parâmetros utilizados, é possível determinar uma taxa de cisalhamento ($\bar{\dot{\gamma}}$) e um tempo de residência médios (\bar{t}) impostas no material durante a extrusão e, conseqüentemente, obter uma estimativa da deformação total (Γ) sofrida durante esse processo (Equação(3.13)). Substituindo as Equações (3.10) e (3.11) na Equação (3.13), podemos descrever a deformação total (Γ), de maneira simplificada, através da Equação (3.14) [65].

$$\gamma = \int \dot{\gamma} dt \quad (3.12)$$

$$\Gamma = \bar{\dot{\gamma}} \bar{t} \quad (3.13)$$

$$\Gamma = \alpha + \beta \frac{N}{Q} \quad (3.14)$$

onde α e β são parâmetros dependentes da geometria da rosca.

Em termos energéticos, a energia imposta ao material dentro da extrusora também é um parâmetro muito importante por estar relacionada diretamente com as transformações físicas e químicas da mistura. Em uma extrusão convencional as fontes de energia principais são (1) o calor por condução devido ao aquecimento por resistência do barril e (2) a dissipação viscosa da energia mecânica imposta pelo equipamento, sendo esta proporcional ao volume de material e à superfície de contato com o barril. Em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, essa dissipação viscosa é predominante, o que torna o processo energética e economicamente eficiente. O conceito de energia mecânica específica (EME) está relacionado com a quantidade de energia mecânica (trabalho) dissipada para uma dada quantidade de massa, ou seja, o trabalho imposto pelo motor da extrusora para o material extrudado [66]. A EME é dependente das condições de processo, tais como temperatura do barril, perfil e velocidade de rotação da rosca, além da composição e concentração de umidade do material alimentado [66]. O valor da EME, dado pela Equação (3.15) [67], pode ser utilizado para indicar tanto o nível de degradação da matriz [66–68], quanto a

qualidade da mistura de compósitos poliméricos [67,69], durante o processo de extrusão. Geralmente o aumento da EME gera matrizes mais degradadas, além de componentes mais dispersos na mistura.

$$EME = \frac{TN}{Q} \quad (3.15)$$

onde T corresponde ao torque da rosca, N à velocidade de rotação da rosca e Q à taxa de alimentação.

A viscosidade do fundido (η) corresponde a resistência do fundido ao escoamento, sendo fundamental nas características finais de um compósito. Como as taxas de cisalhamento no processo de extrusão geralmente se encontram no intervalo de 1 a 1000 s⁻¹, sabe-se que a maioria dos polímeros fundidos se comportam como fluidos pseudo-plásticos, de forma que o aumento da taxa de cisalhamento resulta na redução da sua viscosidade, de acordo com a lei das potências (Equação (3.16)).

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.16)$$

onde m corresponde à consistência e n ao índice da lei das potências.

O índice da lei das potências (n) é uma medida da “pseudoplasticidade” do polímero. Quando n=1, o fluido se comporta como fluido newtoniano e a viscosidade é constante em função da taxa de cisalhamento; para n>1, o polímero apresenta comportamento dilatante e a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento; e para n<1, o polímero apresenta comportamento pseudo-plástico, no qual a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. No caso dos polímeros pseudo-plásticos, quanto mais n→0 mais afastado do comportamento de um fluido newtoniano e, conseqüentemente, maior a sensibilidade da viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento [70]. Uma larga escala de *commodities*, como polietileno, poliestireno, poli(cloreto de vinila) apresentam índices inferiores a 0,5. Enquanto que muitos outros polímeros, como o policarbonato, poli(tereftalato de etileno), polisulfonas e as poliamidas, apresentam índices relativamente altos [61].

Os efeitos dos parâmetros de processo de extrusoras dupla-rosca no comportamento de compósitos poliméricos reforçados com fibras rígidas têm sido assunto de diversos estudos [59,62,71–74]. O aumento da taxa de alimentação acarreta menor redução no comprimento final e na dispersão da fibra, sendo consequência do menor tempo de residência do compósito na extrusora. Por outro lado, o aumento da velocidade de rotação da rosca resulta em maior redução e dispersividade do reforço, pois o efeito do aumento da taxa de cisalhamento a qual a fibra é submetida prevalece em relação à redução do tempo de residência e à redução da viscosidade da matriz [62,71,73,74]. Ainda, o aumento da intensidade de cisalhamento na zona de mistura, através da modificação do perfil da rosca, e a redução da temperatura do fundido, resultam em maior quebra das fibras [62].

Em relação aos compósitos reforçados com fibras flexíveis, como as fibras de poli(para-aramida), o estudo da influência dos parâmetros de processo no comportamento de sua mistura e integridade das dimensões ainda é escasso. Esse comportamento pode se diferenciar em comparação àqueles aos quais as fibras rígidas são submetidas por não quebrarem tão facilmente quando submetidas a um fluxo. Siatong e co-autores [75] avaliaram a influência da redução da velocidade de rotação da rosca e do aumento da temperatura do barril na mistura de compósitos de polipropileno (PP) com fibras de linho, e concluíram que ambos acarretaram melhor distribuição e dispersão das fibras na matriz polimérica.

Em um estudo mais recente utilizando fibras flexíveis, Antunes [76] estudou o efeito da alteração do ponto de alimentação, em compósitos de PP reforçados com fibras de coco, no comprimento médio e distribuição de comprimento dessas fibras. Para isso, a autora utilizou uma extrusora dupla-rosca segmentada em onze módulos, como ilustrado pela Figura 3.16, na qual as fibras foram alimentadas no 5º e 8º módulo (barril) e concluiu que, apesar das fibras alimentadas no 5º barril sofrerem maior grau de cisalhamento, a diferença no comprimento e na distribuição não foram significativas. Além disso, a autora ressaltou que a quebra das fibras ocorre preferencialmente nas fibras de maior

tamanho, assim, além de resultar em uma redução de 40 a 47% no tamanho médio das fibras, ocorre um estreitamento na distribuição de tamanho para ambos os casos.

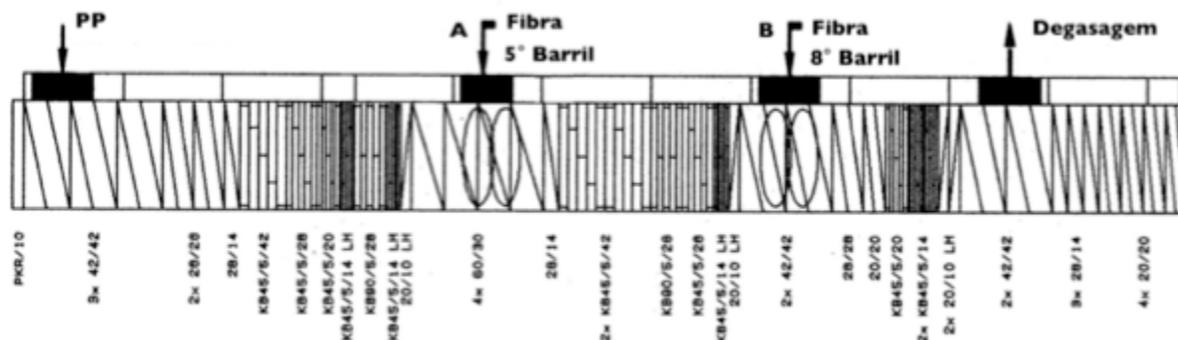


Figura 3.16 - Perfil de rosca utilizado na extrusão dos compósitos estudados por Antunes [76].

3.4.2 Moldagem por Injeção

Em relação ao processo de moldagem por injeção, o preenchimento do molde é um processo complexo e, dessa forma, o entendimento dos tipos de fluxo que ocorrem durante seu processo é fundamental [77]. Diferentes taxas de deformação e taxas de resfriamento ocorrem ao longo do preenchimento do molde e, por esse motivo, ocorrem orientações diferenciadas das estruturas e das morfologias [78]. O preenchimento do molde pode ser dividido em 3 regiões: região de fluxo de entrada da cavidade (próxima ao ponto de injeção), região de fluxo plenamente desenvolvido (escoamento permanente) e região de frente de fluxo (fluxo tipo Fonte), como é ilustrado na Figura 3.17. Na frente de fluxo ocorre o fluxo do tipo fonte, no qual o material passa pelo centro da cavidade com determinada velocidade e perde velocidade, se direcionando para as paredes do molde e solidificando em sequência. O fluxo fonte é muito importante para as propriedades dos materiais, sendo, em compósitos reforçados com fibras, responsável pela elevada orientação das fibras nas superfícies do molde [78]. A morfologia da peça injetada será fortemente afetada pela história térmica e

mecânica desenvolvida pelo polímero nas regiões de fluxo plenamente desenvolvido e de frente de fluxo [77].

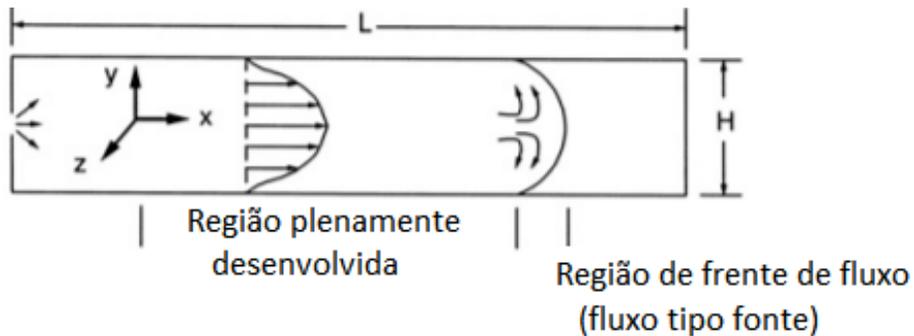


Figura 3.17 - Perfis de velocidade da região do fluxo plenamente desenvolvido e representação esquemática da região de entrada e da frente de fluxo. Adaptado de [78].

Nos compósitos, as propriedades geralmente dependem tanto das técnicas e condições de processamento quanto das propriedades da matriz pura. A orientação da matriz e das fibras são os elementos estruturais mais sensíveis ao processamento e têm sido assunto de diversos estudos morfológicos nos compósitos moldados por injeção [35,50]. O controle dos parâmetros de processo e a geometria do molde são essenciais na qualidade final da peça. Por exemplo, pressões de injeção e tempos de empacotamento maiores tendem a resultar em maiores tensionamentos e orientações, enquanto que cavidades mais espessas e temperaturas do molde superiores tendem a acarretar menores orientações [77]. Além disso, a existência de diferentes morfologias entre a superfície da peça moldada, conhecida como pele, e o interior da peça, conhecida como núcleo, é bem conhecida em termoplásticos injetados. Em relação aos compósitos, a estrutura é dependente dos padrões de orientação das fibras, sendo influenciadas pelas propriedades inerentes da matriz, das condições de processamento e da geometria da peça moldada [35].

Yu e co-autores [35,50] estudaram a influência dos parâmetros de injeção na morfologia das peças de um *grade* comercial de PA66 contendo 35% de fibras

curtas de poli(para-aramida). Para isso, os autores utilizaram um planejamento experimental 2^2 cujas variáveis independentes foram a velocidade de injeção (2,15 e 19,37 m/s) e a temperatura do molde (18 e 85° C). A análise de orientação das fibras e da PA66 foi realizada por WAXD. Em relação a orientação das fibras dos moldados na menor temperatura do molde, em ambos os níveis de velocidade de injeção, as peças apresentaram morfologia de 3 camadas: pele, com as fibras alinhadas perpendicularmente ao fluxo ou levemente inclinadas; sub-pele, na qual as fibras estavam preferencialmente orientadas na direção do fluxo; e núcleo, com morfologia similar à sub-pele, porém, com as fibras menos estendidas. Segundo os autores, tal comportamento de orientação das fibras foi o oposto do que se encontra em um compósito de PP reforçado com fibra de vidro. Entretanto, os autores não discutem os motivos que resultaram em tal comportamento. Já para os moldados injetados na maior temperatura do molde, as peças apresentaram apenas duas camadas, similares à pele e ao núcleo das encontradas anteriormente. Em relação à orientação dos cristais de PA66, esta foi afetada pela presença das fibras de poli(para-aramida) devido majoritariamente à interação entre as moléculas de PA66 e as fibras, com contribuição da mudança dos padrões de fluxo.

Além dessa diferença no padrão das camadas, os autores destacaram que a espessura de cada camada também varia com os parâmetros de injeção. Quando as peças foram submetidas à menor temperatura do molde, as espessuras das camadas externas aumentaram levemente com a redução da velocidade de injeção. Esse comportamento ocorre devido ao aumento no tempo de contato entre a superfície do molde e o polímero, resultando em uma espessa camada congelada. Para a maior temperatura do molde, a diferença de temperatura entre o molde e o fluido plastificado foi menor, acarretando camadas solidificadas finas. Essas camadas geraram um campo de alto cisalhamento na interface sólido-fundido, o que elevou o grau de orientação das fibras na direção do fluxo. Quanto mais espessa a camada, mais estreito o canal de fluxo obtido, o

que acarretou maiores taxas de cisalhamento na interface e, conseqüentemente, maior orientação na direção do fluxo [35,50].

Ademais, o comprimento e a distribuição das fibras também são fatores dependentes do processamento que são de suma importância para as propriedades mecânicas finais de um compósito [27,50]. Nos estudos desenvolvidos por Yu e co-autores [35,50], citados anteriormente, os autores enfatizaram a importância do atrito gerado durante o processamento no comprimento final da fibra, no qual obtiveram reduções no comprimento médio da fibra de 59% para a maior velocidade e 69% para a menor velocidade de injeção. Além disso, o processamento com a menor velocidade de injeção acarretou em menor distribuição no tamanho das fibras, o que implica que a quebra ocorre de maneira mais homogênea. Esse comportamento, em conjunto com a maior redução no comprimento médio das fibras, evidencia o efeito mais intenso e uniforme da taxa de cisalhamento nas fibras quando impõe-se uma menor velocidade de injeção. Os autores também destacaram o comportamento de fratura da fibra de poli(para-aramida) em comparação com a fibras de vidro, quando submetidos ao processo de injeção. Enquanto as fibras de vidro fraturam fragilmente, as fibras de poli(para-aramida) sofrem fratura e desfibrilamento.

Diante dos fundamentos teóricos e da revisão bibliográfica relacionada com os compósitos termoplásticos reforçados com fibras de poli(para-aramida), os quais destacaram os desafios relacionados à interface matriz/fibra e às dificuldades de processamento, notou-se uma escassez na literatura de estudos referentes à influência das condições de processamento desses compósitos. Essa lacuna é ainda mais evidente quando se trata do reaproveitamento dessas fibras oriundas de resíduos industriais como reforço mecânico em compósitos termoplásticos. Assim, propôs-se estudar a reutilização de fibras de poli(para-aramida) oriundas de resíduo industrial como reforço mecânico em matriz de PA66, visando o aprimoramento das condições de processamento, via extrusão em dupla-rosca e moldagem por injeção, além de métodos que promovessem a

remoção do revestimento superficial oriundo do processo de fiação da fibra, evitando a fragilização da mesma.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para o desenvolvimento deste projeto foram poliamida 66 (PA66), sob o código Zytel® 101 NC010, fornecido pela DuPont do Brasil S/A e fibras de poli(para-aramida) (Kevlar®) oriundas de resíduos industriais disponibilizados por uma empresa do setor têxtil.

A fibras foram disponibilizadas a partir de dois lotes distintos de resíduos e, por isso, suas propriedades são desconhecidas. As dimensões das fibras, como diâmetro de 12 μm e comprimento médio de $43,31 \pm 15,38 \mu\text{m}$ foram obtidos pelo autor através das medidas de 100 fibras utilizando uma lupa com câmera acoplada da marca Olympus. Os resíduos das fibras disponibilizados, obtidos pelo corte dos tecidos, são representadas nas Figura 4.1. As propriedades da PA66 são apresentadas na Tabela 4.1.



Figura 4.1 - Fibras de para-aramida oriundas de resíduo industrial, como foram disponibilizadas.

Tabela 4.1 - Propriedades gerais da poliamida 66 (Zytel® 101NC010) [20].

Propriedade	Unidade	Valor
Taxa de fluxo do fundido	cm ³ /10min	24
Módulo de elasticidade	MPa	3100
Resistência à tração	MPa	82
Módulo de flexão	MPa	280
Resistência ao impacto	kJ/m ²	5,5
T _m , 10° C/min	° C	262
T _g , 10° C/min	° C	70
Absorção de umidade, 2 mm	%	2,6
Absorção de água, 2 mm	%	8,5
Densidade	kg/m ³	1140
Densidade do fundido	kg/m ³	980

Também foi utilizado, para efeito comparativo, o *grade* comercial Zytel® 70K20HSL NC010, fornecido pela DuPont. Esse *grade* contém PA66 estabilizada termicamente contendo 20%, em massa, de fibra de poli(para-aramida) [79]. As principais propriedades desse *grade* comercial, na condição de ausência de umidade, são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Propriedades gerais do compósito comercial (Zytel® 70K20HSL NC010) [79].

Propriedade	Unidade	Valor
Módulo de elasticidade	MPa	5300
Resistência à tração	MPa	110
Deformação na ruptura	%	5,2
Módulo de flexão	MPa	4900
Resistência ao impacto (Izod com entalhe)	kJ/m ²	5
T _m , 10° C/min	° C	263
T _g , 10° C/min	° C	80
Absorção de umidade, 2 mm	%	2,7
Absorção de água, 2 mm	%	6,8
Densidade	kg/m ³	1190

Para a extração do revestimento, utilizou-se detergente de uso geral da marca MundClean 7000 PU, fornecido pela Mundial Química, cuja composição é Ácido Sulfônico, Lauril Éter Sulfato de Sódio, sequestrante, neutralizante, aditivo essência e veículo.

4.2 Métodos

A metodologia desse projeto foi dividida em 2 etapas principais: (1) caracterizações das matérias-primas e (2) obtenção e caracterização dos compósitos. A Figura 4.2 exibe um fluxograma, de maneira resumida, do procedimento experimental utilizado neste projeto.

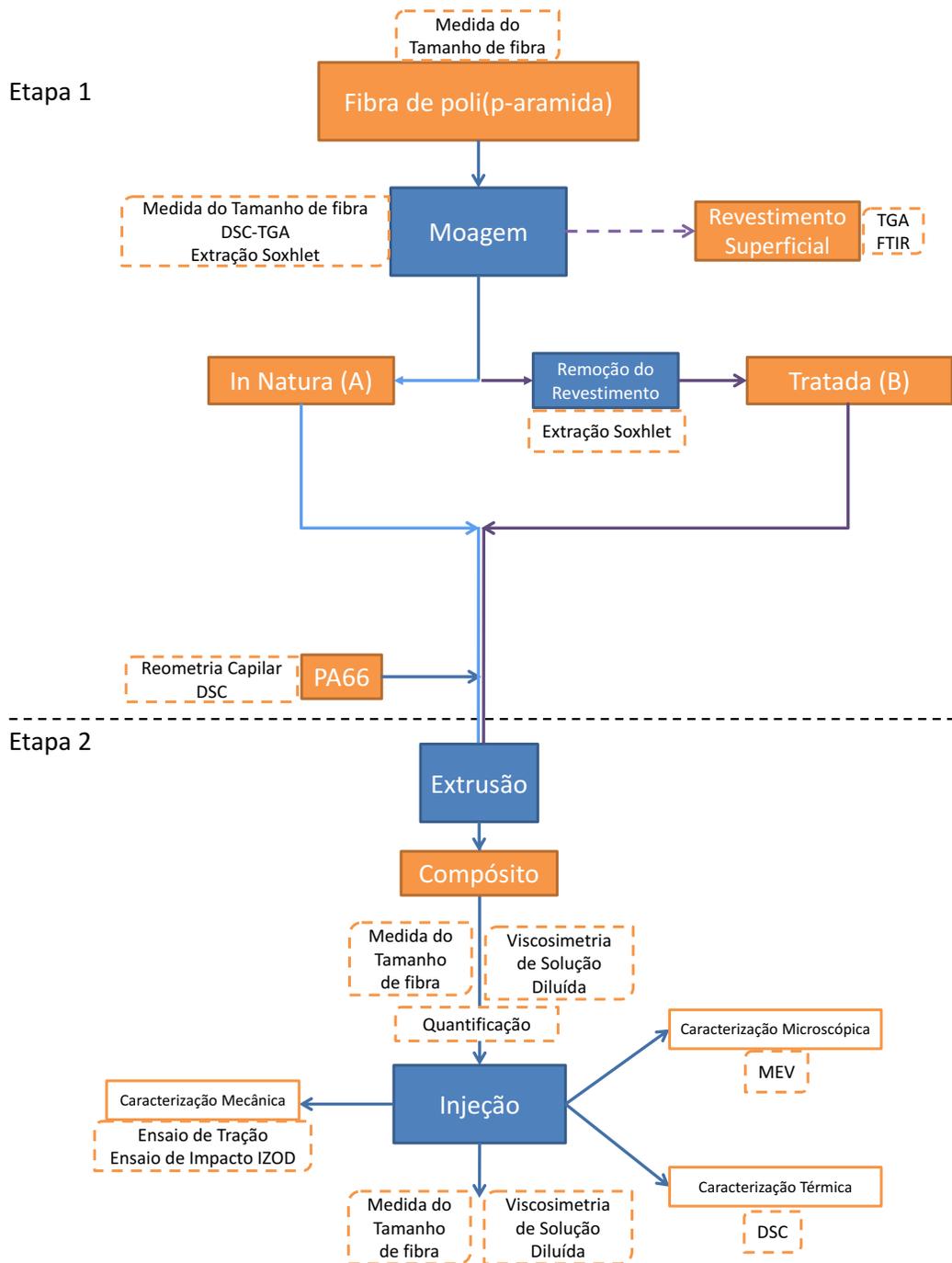


Figura 4.2 - Fluxograma de desenvolvimento do projeto.

4.2.1 Caracterização das matérias-primas

4.2.1.1 Poliamida 66

Na primeira etapa, a PA66 foi caracterizada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e reometria capilar.

A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi conduzida em um equipamento da marca da TA Instrument, modelo Q2000, em atmosfera de nitrogênio, sob a seguinte programação térmica: estabilização térmica a 30° C; aquecimento de 30° C até 300° C a 10° C/min; isoterma de 3 minutos; resfriamento de 300° C até 30° C a 10° C/min; aquecimento de 30° C a 300° C a 10° C/min. A partir da análise de DSC, obteve-se a porcentagem de cristalinidade, através da Equação (4.1) [64].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H_f^\circ * m)} * 100\% \quad (4.1)$$

onde X_c é o grau de cristalinidade da amostra (%), ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (J/g), ΔH_f° é a entalpia de fusão teórica (J/g) para o polímero 100% cristalino (188 g/J [80]) e m é a fração mássica do polímero na amostra.

A reometria capilar foi realizada em um equipamento da marca CEAST SmartRHEO, modelo SR20 - Instron. Para o ensaio, utilizou-se a temperatura do barril de 270° C, capilar com diâmetro de 1 mm e comprimento de 20 mm e faixa de cisalhamento de 50 a 10000 s⁻¹. Devido as dimensões do capilar utilizado, realizou-se apenas a correção de Rabinowitch.

4.2.1.2 Fibras de poli(para-aramida)

Antes de qualquer caracterização, as fibras foram submetidas à etapa de moagem. Para isso, os dois lotes de resíduos de fibras foram misturados manualmente em quantidades iguais e então moídos em um moinho de facas, da marca Primotécnica. O tempo de moagem e o aspecto final da fibra foram

limitados pela presença de uma peneira que restringe a saída do material, evitando que o mesmo passe diretamente sem ser moído.

Os comprimentos médios das fibras moídas foram obtidos com o auxílio de um microscópio ótico da marca Olympus, modelo SZ61, com a câmera Olympus Infinity 1. As medidas foram realizadas com auxílio do software ImageJ, em 2000 fibras escolhidas de forma aleatória.

As fibras de poli(para-aramida) foram caracterizadas a partir do moído obtendo-se pequenas amostras retiradas de maneira aleatória. As caracterizações realizadas foram de calorimetria exploratória diferencial com termogravimetria acoplada (DSC-TGA) e quantificação do revestimento superficial por extração no sistema Soxhlet.

Para a análise de DSC-TGA realizou-se, em um equipamento da Netzsch, modelo STA 409z, uma única etapa de aquecimento de 40° até 800° C a 10° C/min, sob atmosfera de Argônio.

A quantificação do revestimento superficial foi realizada com auxílio do sistema de extração Soxhlet. O solvente utilizado foi o hexano pois, segundo estudos anteriores [17], o revestimento superficial da fibra se trata de um óleo apolar utilizado durante o processo de tecelagem, o qual é solúvel em hexano. Para o procedimento, foi utilizada uma massa de, aproximadamente, 9 gramas de fibra e 250 mL de solvente, em um balão volumétrico de 500 mL. O balão volumétrico vazio foi pesado antes do início do procedimento de extração. Após a extração do revestimento e evaporação do solvente remanescente, a massa do balão volumétrico foi novamente aferida. Assim, a concentração mássica do revestimento da fibra foi calculada através da Equação (4.2). O procedimento foi realizado em triplicata.

$$\phi_r = \frac{(m_r)}{(m_o)} \times 100\% \quad (4.2)$$

onde ϕ_r é a concentração mássica do revestimento na fibra (%), m_r é a massa do revestimento (g) e m_o é a massa da amostra (fibra e revestimento) (g).

O revestimento superficial extraído foi então caracterizado por termogravimetria (TGA) e espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A análise de TGA foi realizada de 30° C até 400° C, sob taxa de aquecimento de 20° C/min, em atmosfera de nitrogênio ou de ar sintético, em um equipamento da TA Instrument, modelo Q50.

Os espectros de FTIR foram obtidos por refletância total atenuada (ATR), em um equipamento da marca ThermoScientific, modelo Nicolet 6700, sob as seguintes condições: 32 varreduras e resolução de 2.

4.2.2 Métodos de Remoção do Revestimento Superficial das Fibras

Nesta etapa do projeto foram realizados 3 métodos diferentes para remoção do revestimento superficial (térmicos e químicos) das fibras de poli(para-aramida) para melhoria da adesão com a PA66.

As amostras TT.200 e TT.250 foram submetidas ao tratamento térmico às temperaturas 200° C e 250° C, respectivamente, em uma estufa por 6 horas. Como alternativa aos tratamentos térmicos, as fibras foram submetidas a uma lavagem com detergente. Para tal, 9 g de fibras foram adicionadas a um balão volumétrico de 500 mL e submersas em 250 mL de solução (50% em volume de detergente MundClean PU), sob agitação, a 70° C por 2 horas. Após a lavagem, as fibras foram enxaguadas com água morna, seguida de água destilada à temperatura ambiente e, por último, secas em estufa de circulação de ar à 80° C por 12 horas. Codificou-se esta amostra como MC(50). A Tabela 4.3 apresenta, de maneira resumida, os métodos para remoção do revestimento superficial das fibras de poli(para-aramida) realizados.

Tabela 4.3 - Descrição dos métodos de remoção do revestimento superficial das fibras de poli(para-aramida) utilizados.

Identificação	Método/Reagente	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)
IN	Sem tratamento	-	-
TT.200	Tratamento Térmico	200	360
TT.250	Tratamento Térmico	250	360
MC(50)	Detergente MundClean 50% (vol)	70	120

Após submetidas aos diferentes métodos de remoção do revestimento superficial, as fibras foram conduzidas ao sistema de extração Soxhlet para quantificar o revestimento remanescente. As quantificações do revestimento superficial foram conduzidas utilizando o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.1.

4.2.3 Preparação dos materiais para extrusão

Para o processamento via extrusão, os melhores resultados da etapa preliminar foram selecionados. Assim, as fibras foram moídas no moinho de facas e separadas em dois tipos: (A) in natura e (B) lavadas com detergente Mundclean (50%), como descrita na Tabela 4.3 na seção 4.2.2.

Para a lavagem com o detergente MundClean, em maior escala, utilizou-se um banho-maria a 70° C, no qual cerca de 180 g de fibras foram submersas em 5 L de solução contendo 50% de detergente MundClean 7000 PU, por 2 horas sob agitação. O sistema é ilustrado na Figura 4.3. Após a lavagem, as fibras foram lavadas com água destilada morna, enxaguadas com água destilada à temperatura ambiente e secas em uma estufa de circulação de ar a 80° C por um período mínimo de 12 horas.



Figura 4.3 - Sistema utilizado para a lavagem com detergente das fibras.

Antes de serem processadas, a PA66 e a fibra de poli(para-aramida), por absorverem umidade, foram secas em estufa a vácuo a 80° C por, pelo menos, 12 horas e mantidas em estufa de circulação de ar a 60° C até serem processadas em extrusora.

4.2.4 Processamento via extrusão

A extrusão foi realizada em uma extrusora de dupla-rosca co-rotacional da marca Werner-Pfleiderer, modelo ZSK-30. O barril da extrusora, segmentado em onze módulos, apresenta o último acoplado ao cabeçote e a matriz de fiação e a possibilidade de encaixe da alimentação forçada lateral no 5° ou 8° módulo. Além disso, o barril apresenta seis zonas de aquecimento por resistência elétrica, cujo perfil de temperatura utilizado foi: 255°C, 265°C, 270°C, 275°C, 270°C e 275°C. O perfil de rosca utilizado é ilustrado na Figura 4.4 no qual os elementos **20/10**, **20/20**, **28/28**, **42/42**, **60/30** e **60/60** são elementos de condução de passo direito; **20/10 LH** é um elemento de condução de passo esquerdo; e **KB 45/5/42**, **KB 45/5/28**, **KB 45/5/20** e **KB 45/5/14** são elementos de mistura de passo direito. A matriz utilizada foi com 2 aberturas de 5 mm.

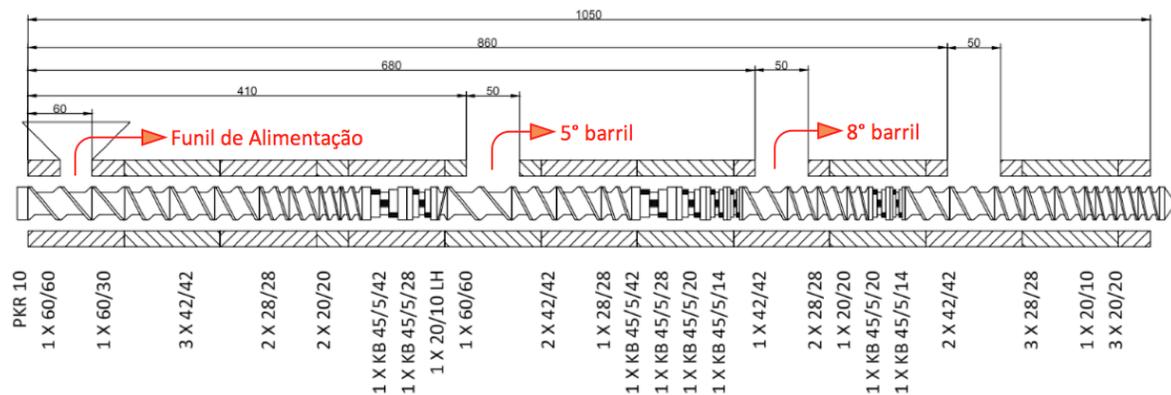


Figura 4.4 - Perfil de rosca utilizado na extrusão.

O presente estudo teve como objetivo avaliar tanto variáveis de composição, como de processo, como apresentado a seguir.

Variáveis de composição:

- concentração de fibra de 10 e 20%, em massa;
- tipo de fibra (sem ou com lavagem)

Variáveis de Processo:

- vazão do composto de 5, 8 e 10 kg/h;
- rotação da rosca de 100, 200 e 300 rpm.;
- ponto de alimentação da fibra: no funil de alimentação, 5° ou 8° barril.

Para a alimentação da fibra junto com a matriz, no funil de alimentação, os materiais foram misturados em um misturador Henshel (WeQ CFW 08 Vector Inverter) na proporção de 80% de PA66 e 20% de fibras por 60 segundos.

Em relação às composições com 20% de fibra, alimentadas no 8° barril, foi necessário que as fibras fossem batidas no misturador Henshel por 30 segundos para serem possíveis de serem alimentadas.

As condições de processamento são identificadas e listadas na Tabela 4.4. As composições de I a V correspondem ao processamento da matriz pura. Para a identificação dos compósitos, utilizou-se um sistema contendo 4 caracteres (XW.Y.Z), sendo o primeiro (X), a concentração de fibra (1 – 10% e 2 – 20%); o segundo (W), o tipo de fibra (A – in natura e B – lavada); o terceiro (Y), a rotação

da rosca (1 – 100 rpm, 2 - 200 rpm. e 3 - 300 rpm.); e o quarto (Z), o ponto de alimentação da fibra (I – início ou funil de alimentação, 5 – 5º barril e 8 – 8º barril).

Tabela 4.4 - Condições de processo na extrusão dos compósitos de PA66/fibra de poli(para-aramida).

Identificação	Vazão (kg/h)	Rotação (rpm)	Tipo de fibra	Concentração mássica de fibra (%)	Alimentação da fibra
I (PA66 pura)	10	100	-	0	-
II (PA66 pura)	10	200	-	0	-
III (PA66 pura)	5	300	-	0	-
IV (PA66 pura)	8	200	-	0	-
V (PA66 pura)	8	300	-	0	-
2A.2.1	8	200	In natura	20	Início
1A.2.5	8	200	In natura	10	5º barril
1A.3.5	8	300	In natura	10	5º barril
1A.2.8	8	200	In natura	10	8º barril
1A.3.8	8	300	In natura	10	8º barril
2A.2.5*	8	200	In natura	20	5º barril
2A.3.5	8	300	In natura	20	5º barril
2A.2.8	8	200	In natura	20	8º barril
2A.3.8	8	300	In natura	20	8º barril
1B.2.5	8	200	Lavada	10	5º barril
1B.3.5	8	300	Lavada	10	5º barril
1B.2.8	8	200	Lavada	10	8º barril
1B.3.8	8	300	Lavada	10	8º barril
2B.2.5	8	200	Lavada	20	5º barril
2B.3.5	8	300	Lavada	20	5º barril
2B.2.8	8	200	Lavada	20	8º barril
2B.3.8	8	300	Lavada	20	8º barril

*Para a condição 2A.2.5, os compósitos foram processados na vazão de 8 e 10 kg/h

Após o processamento, os compósitos foram secos em estufa de circulação de ar a 80° C por 24 horas, seguido de secagem em estufa a vácuo a 80° C por 2

horas e armazenados em um saco aluminizado contendo sílica para evitar umidade.

4.2.5 Análise da eficácia do processo de extrusão

Com o objetivo de avaliar as variações de dimensões das fibras durante o processo de extrusão (quebra das fibras) e possível degradação da matriz durante o processamento, amostras dos compósitos extrudados foram dissolvidos em ácido fórmico e as fibras foram separadas da matriz por filtração. Desta forma, foi possível quantificar a concentração real de fibras nos compósitos, seus comprimentos médios e a massa molar viscosimétrica média da matriz.

Para realizar a separação da fibra e matriz, 2 gramas de cada uma das composições, obtidas nas diferentes condições de processamento, foram dissolvidas em ácido fórmico concentrado (85%) em temperatura ambiente, sob agitação, por pelo menos 4 horas. Após a amostra estar totalmente dissolvida, a solução foi filtrada em um funil de Büchner e um papel filtro qualitativo de gramatura 80 g/m², com auxílio de uma bomba de vácuo. Tanto o papel filtro contendo as fibras, quanto a solução filtrada contendo PA66 solubilizada em ácido fórmico, foram mantidas em uma capela durante 24 horas para evaporar todo o solvente, restando apenas as fibras e a matriz pós extrusão. Para cada condição de processamento, o procedimento foi realizado em triplicata.

Para a quantificação das fibras pesou-se o filtro de papel antes e depois da filtração. As composições reais dos compósitos foram calculadas segundo a Equação (4.3).

$$\phi_f = \frac{(m'' - m')}{(m_a)} \times 100\% \quad (4.3)$$

onde ϕ_f é a concentração mássica de fibra no compósito, m' é a massa do filtro, m'' é a massa do filtro e a fibra e m_a é a massa da amostra.

Para medir o tamanho médio das fibras, estas foram dispersas em ácido fórmico e medidas por meio de fotos obtidas por uma câmera, da marca Olympus,

acoplada em uma lupa. Para cada condição foram medidas 200 fibras selecionadas de maneira aleatória.

A massa molar viscosimétrica média da matriz foi obtida via viscosimetria de soluções diluídas pelo método de concentração única (*single point*) de Solomon e Ciuta [81,82]. Seguindo a norma ASTM D789-0, as amostras foram previamente secas em estufa a vácuo a 70° C por 4 horas e então solubilizadas em um balão volumétrico de 25 mL com ácido fórmico (85%), sob agitação, por 1 hora. As soluções foram preparadas, em triplicata, com concentrações de 0,5 g/dL, a partir das matrizes extraídas anteriormente. Para obter a viscosidade intrínseca da matriz, após extrusão, utilizou-se um viscosímetro capilar Ubbelohde, do tipo 1, em um banho de temperatura controlada de 25,0 ± 0,1° C. As medidas dos tempos de escoamento do solvente puro (t_o) e das soluções (t) pelo tubo capilar foram realizadas, pelo menos, 5 vezes para cada uma das triplicatas. A partir dos tempos obtidos, calculou-se a razão de viscosidade (η_{rel}) e a viscosidade específica (η_{sp}) pelas Equações (4.4) e (4.5), respectivamente.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} \cong \frac{t}{t_o} \quad (4.4)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o} \cong \frac{(t - t_o)}{t_o} \quad (4.5)$$

onde η é a viscosidade da solução polimérica e η_o é a viscosidade do solvente puro.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada através da Equação de Solomon e Ciuta (Equação (4.6) [81]) e a massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) através da expressão de Mark-Houwink-Sakurada (Equação (4.7) [83]). As constantes K e a utilizadas foram $3,53 \times 10^{-4}$ dL/g e 0,786, respectivamente [84].

$$[\eta] = \frac{1}{c} \times (2\eta_{sp} - 2\ln(\eta_{rel}))^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

onde c é a concentração da solução (g/dL), η_{sp} é a viscosidade específica e η_{rel} é viscosidade relativa.

$$[\eta] = K \times \bar{M}_v^a \quad (4.7)$$

onde K (dL/g) e a são constantes características do par polímero-solvente e da temperatura de análise.

4.2.6 Processamento via injeção

Para obtenção dos corpos de prova moldados por injeção, utilizaram-se os grãos dos compósitos extrudados anteriormente e do *grade* comercial (Zytel® 70K20HSL NC010), contendo 20% de fibras de poli(para-aramida). Os grãos foram secos em estufa de circulação de ar à temperatura de 80° C, por 12 horas, e então, em estufa a vácuo à temperatura de 80° C, por 3 horas, e mantidas em estufa de circulação de ar a 40° C até o uso.

As poliamidas 66 e os compósitos foram injetados em uma injetora Arburg, modelo Allrounder 270V 300-120, cujas condições de operação e o perfil de temperatura são informados na Tabela 4.5. Utilizou-se um molde para produzir um corpo de prova para ensaios de tração, segundo a norma ASTM D638, e um corpo de prova para ensaios de flexão, segundo a norma ASTM D790.

Tabela 4.5 - Condições de injeção.

Temperatura (° C)	Alimentação	210
	Zona 1	250
	Zona 2	265
	Zona 3	275
	Bico	285
	Molde	90
Pressão (bar)	de injeção (máxima)	440-1050
	de recalque	310-735
	contra-pressão	40
Tempo (s)	dosagem	20
	de recalque	10
	de resfriamento	25
	total do ciclo	~50
Velocidade de injeção (cm³/s)		20

Após a injeção, os corpos de prova foram mantidos em um ambiente de umidade controlada até seu uso.

4.2.7 Avaliação das propriedades dos compósitos moldados por injeção

Os corpos de prova dos compósitos injetados foram caracterizados por DSC (ASTM D3418), como descrito na seção 4.2.1, em ensaios de tração (ASTM D638), impacto (ASTM D256) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para avaliação da degradação da matriz, após injeção, utilizou-se o mesmo método de viscosimetria de solução diluída, como descrito na seção 4.2.5. As formulações avaliadas foram: 2A.2.5, 2B.2.5, 2A.2.8 e 2B.2.8. Estas formulações foram selecionadas por corresponderem aos valores extremos de massas molares viscosimétricas médias obtidos a partir dos grãos extrudados. Ainda, os

comprimentos das fibras, após injeção, foram avaliados, como descrito na seção 4.2.5.

Para os ensaios de tração, utilizou-se um equipamento da marca Instron, modelo 5569, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaios de 5 mm/min. Os ensaios foram realizados, segundo a norma ASTM D638, em 10 corpos de prova e utilizou-se um extensômetro para o cálculo do módulo de elasticidade.

Para os ensaios de impacto IZOD com entalhe, 10 corpos de prova foram preparados segundo a norma ASTM D256, sendo ensaiados em um equipamento CEAST 6545/000 e utilizou-se um martelo de 1 J.

Para as imagens obtidas por MEV, corpos de prova de tração foram fraturados criogenicamente, as superfícies foram recobertas com platina e analisadas no equipamento MEV Philips XL30 FEG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Matérias-primas

5.1.1 Poliamida 66 (Zytel® 101 NC010)

Com o objetivo de caracterizar o *grade* de PA66 utilizado como matriz polimérica dos compósitos processados, análises de DSC e de reometria capilar foram realizadas, como descritos na seção 4.2.1.

A Figura 5.1 apresenta a curva de DSC após o primeiro aquecimento. Nota-se que a fusão da PA66 ocorreu dentro do intervalo de temperatura de 250 a 275° C, sendo sua cristalinidade em torno de 38%, calculada de acordo com a Equação (4.1).

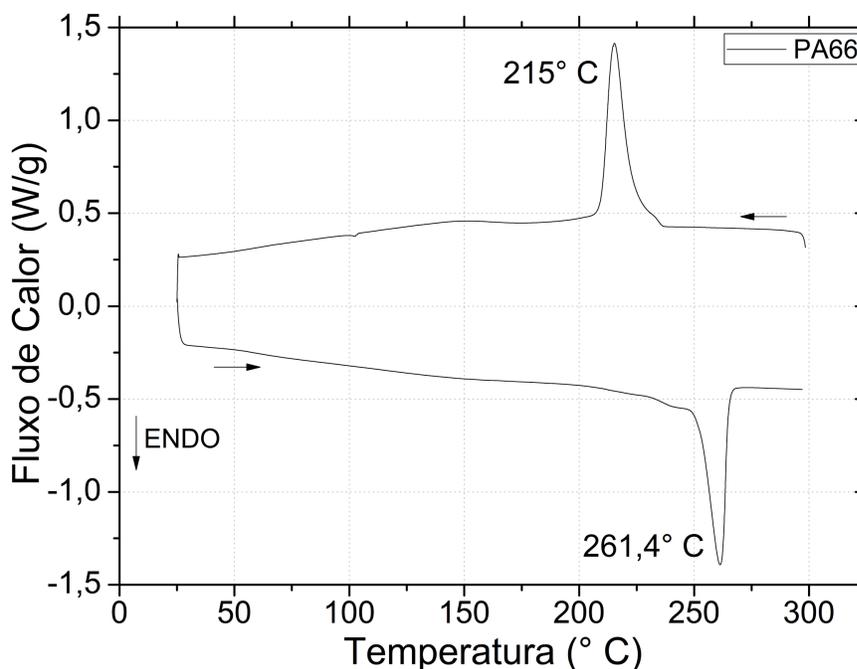


Figura 5.1 - Análise de DSC da Poliamida 66 após o primeiro aquecimento.

O comportamento da viscosidade da PA66 em função da taxa de cisalhamento é apresentado na Figura 5.2. De acordo com a curva, considerando as taxas de cisalhamento impostas durante o processo de extrusão, a viscosidade

do fundido varia de aproximadamente 100 Pa.s em taxas próximas a 30 s^{-1} para valores próximos a 40 Pa.s em taxas na ordem de 5000 s^{-1} .

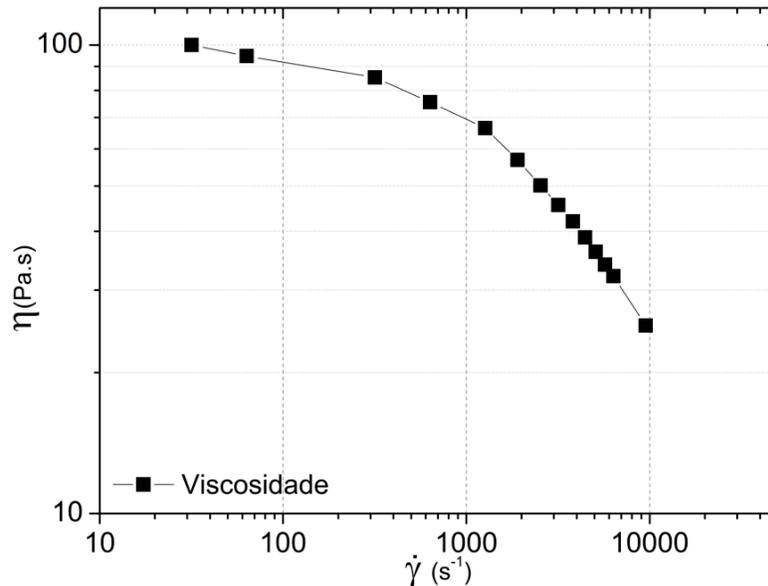


Figura 5.2 - Comportamento reológico da poliamida 66 em função da taxa de cisalhamento.

5.1.2 Fibras de poli(para-aramida) oriundas de resíduo industrial

Como citado anteriormente (seção 3.2.1), as fibras de poli(para-aramida) possuem diferentes *grades* que se diferenciam entre si em função da sua síntese, a qual influencia nas concentrações de meros meta e para orientados, e processamento, o qual é responsável principalmente pela estrutura das fibras. Entretanto, como este projeto utilizou fibras oriundas de resíduos industriais, os *grades* utilizados são desconhecidos. Dessa forma, caracterizou-se as fibras para determinar as condições iniciais que se encontravam.

De acordo com o descrito seção 4.2.1.2, as fibras de poli(para-aramida) foram moídas em um moinho de facas, misturando dois lotes distintos em quantidades equivalentes. Essa etapa foi necessária, pois as fibras não poderiam ser alimentadas na extrusora como foram disponibilizadas (Figura 4.1).

Como principal consequência dessa moagem, as fibras assumiram um aspecto semelhante à de um algodão, com elevado volume específico. Além disso, essa etapa foi responsável pela redução do comprimento médio das fibras de $43,31 \pm 15,38$ mm para $3,22 \pm 3,14$ mm, o que corresponde a uma redução de 92,56% do comprimento inicial. A distribuição dos comprimentos das fibras antes e após a moagem pode ser observada na Figura 5.3.

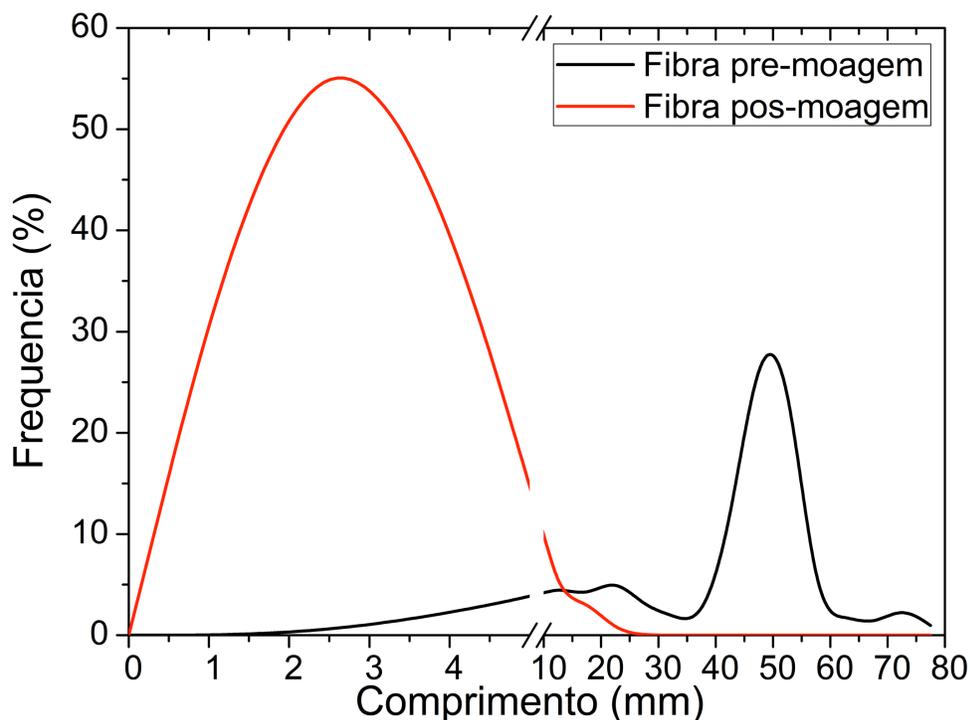


Figura 5.3 - Histograma dos comprimentos das fibras após o processo de moagem.

Mesmo com a elevada redução, o comprimento médio das fibras, pós moagem, apresentou um valor superior a 12 vezes o comprimento crítico teórico, obtido pela Equação (3.1), de aproximadamente $265 \mu\text{m}$. Para o cálculo do comprimento crítico da fibra de poli(para-aramida), considerou-se o *grade* de Kevlar® 49 como referência. Assim, os valores utilizados foram: resistência à

tração da fibra de 2900 MPa, diâmetro de 12 μm [23] e resistência ao cisalhamento da PA66 na interface 66 MPa [20].

A avaliação desse comprimento médio, pós-moagem, foi importante pois a etapa posterior de extrusão tratava de um processo altamente cisalhante, o qual atinge valores de taxas de cisalhamento, diante das condições impostas neste estudo, próximos à 5000 s^{-1} , de acordo com os cálculos propostos na literatura [85]. Considerou-se também os dados na literatura [17] que ressaltam elevadas reduções no comprimento médio das fibras devido à extrusão, as quais poderiam chegar a 70%, além de serem intensificadas com tratamentos superficiais, chegando assim a reduções superiores à 80%. Dessa forma, o tamanho médio das fibras de $3,22 \pm 3,14\text{ mm}$, pós moagem, foi considerado suficientemente alto para que as mesmas passassem pelo processo de mistura na extrusora, com e sem lavagem com solução de detergente, sem que fosse reduzido a um valor inferior ao crítico.

Com o objetivo de caracterizar termicamente as fibras de poli(para-aramida), realizou-se uma análise de DSC com TGA acoplado, como descrito na seção 4.2.1, a fim de verificar a existência de transições térmicas e se a fibra se mantém sólida, sem sofrer nenhum processo de decomposição, dentro do intervalo de processamento da PA66.

De acordo com as curvas de DSC-TGA apresentadas na Figura 5.4, as fibras não sofrem transições térmicas até temperaturas próximas a 300° C , além de revelarem 2 picos endotérmicos, em conjunto com uma acentuada perda de massa, na faixa de 500 a 600° C . Estes resultados se mostram coerentes com dados da literatura, nos quais as fibras apresentam estabilidade térmica até 300° C , temperatura de fusão em torno de 530° C e decomposição endotérmica na faixa de 500 a 590° C , quando em atmosfera inerte [17,86]. Além disso, nota-se que as temperaturas de fusão e de decomposição encontradas são muito próximas, e podem ocorrer simultaneamente, o que corrobora com a inviabilidade de reciclagem dessas fibras por métodos convencionais.

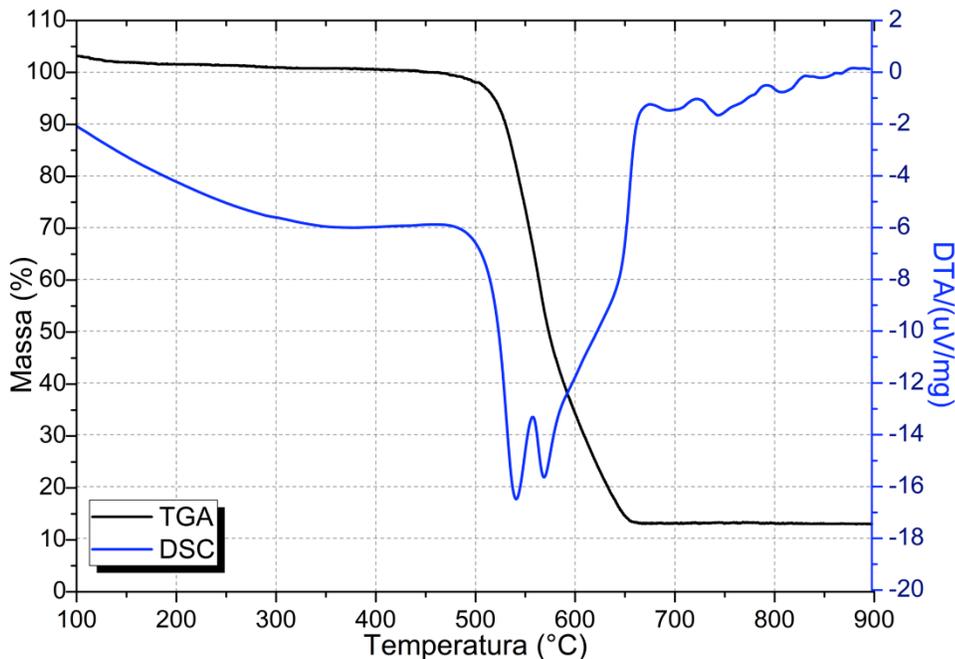


Figura 5.4 - Curvas de DSC e TGA da fibra de poli(para-aramida) oriunda de resíduo industrial.

Como os resíduos industriais das fibras de poli(para-aramida) são oriundas de industriais têxteis, estudos anteriores verificam que essas fibras apresentam uma camada de lubrificante na sua superfície, a qual é aplicada com o objetivo de reduzir o atrito entre a fibra e a máquina durante o processo de tecelagem [17]. Entretanto, quando essas fibras são utilizadas em compósitos poliméricos, esse revestimento pode prejudicar a adesão da fibra com a matriz polimérica. Dessa forma, considerou-se necessário extrair esse revestimento com o objetivo de quantificá-lo e caracterizá-lo a fim de determinar as condições de tratamento que as fibras seriam conduzidas como uma das variáveis a ser estudada neste projeto.

A partir da extração realizada com o sistema de extração Soxhlet, como descrito na seção 4.2.1, obteve-se que a quantidade, em massa, de revestimento na superfície das fibras foi de $0,89 \pm 0,06\%$. A Figura 5.5 mostra o espectro de infravermelho do revestimento extraído. Nota-se bandas de absorção referentes à deformação axial das ligações C-H dos alcanos (região entre 3050 e 2800 cm^{-1});

deformação axial das ligações C=O dos ésteres alifáticos saturados (1750 cm^{-1}); deformação angular das ligações C-H dos grupos metil e metileno (região entre 1300 e 1500 cm^{-1}); e à região de impressão digital (*fingerprint*) das bandas de deformação axial das ligações C-O dos ésteres (região entre 900 e 1300 cm^{-1}) [87]. Assim, as bandas indicam que o revestimento extraído pertence a classe dos ésteres alifáticos, como observado em alguns óleos comerciais utilizados para etapas de acabamento na indústria têxtil, por exemplo, o dioctil adipato (DOA) [88,89].

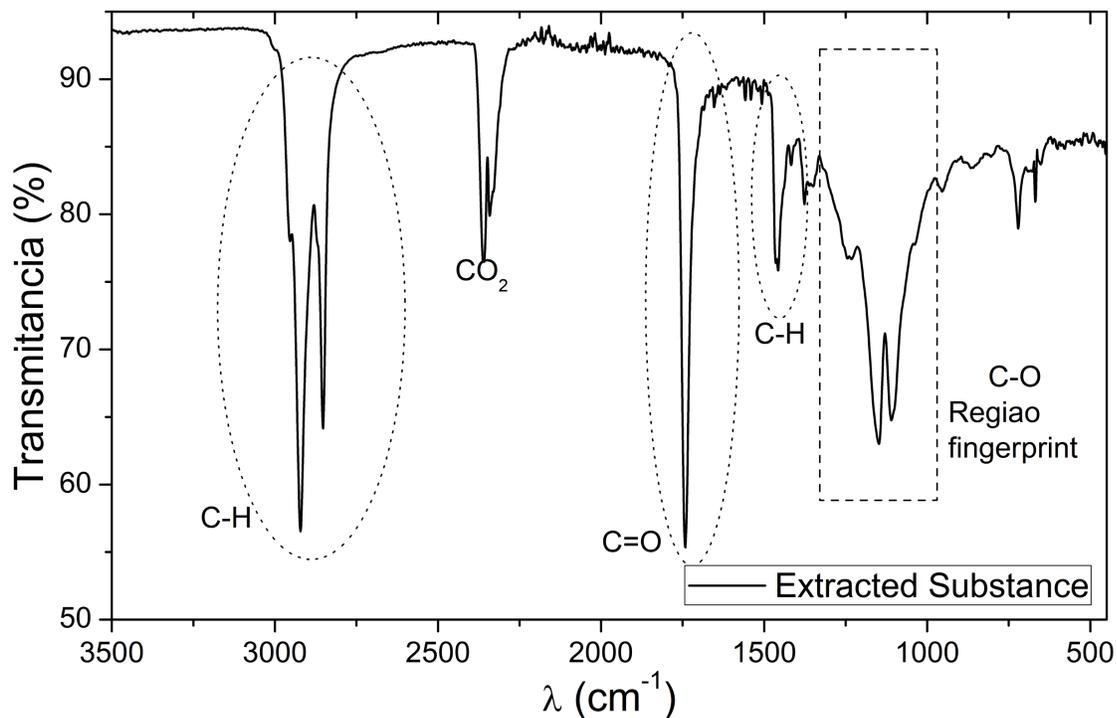


Figura 5.5 - Espectro de transmitância do revestimento superficial extraído das fibras de poli(para-aramida).

Em relação à caracterização térmica do revestimento, as curvas de termogravimetria derivada (DTG), em atmosfera inerte e de ar sintético, são apresentadas na Figura 5.6. A partir da análise das curvas é possível observar que o revestimento superficial decompõe, em atmosfera inerte, entre 200 e 380°

C, com máxima taxa de decomposição à 350° C. Em relação ao comportamento em ar sintético, ocorre a redução da estabilidade térmica para temperaturas inferiores, como esperado. Neste caso, o intervalo de decomposição ocorre entre 200 e 330° C, com máxima taxa de decomposição à 300° C. O dioctil adipato (DOA) apresenta intervalo de decomposição, em ar, entre 200 e 290° C [88,89], sendo compatível com o intervalo de temperatura encontrado para o revestimento superficial extraído, o que pode indicar que este revestimento contido nos resíduos de fibras de poli(para-aramida) utilizados apresenta composição química semelhante, corroborando com a análise de FTIR.

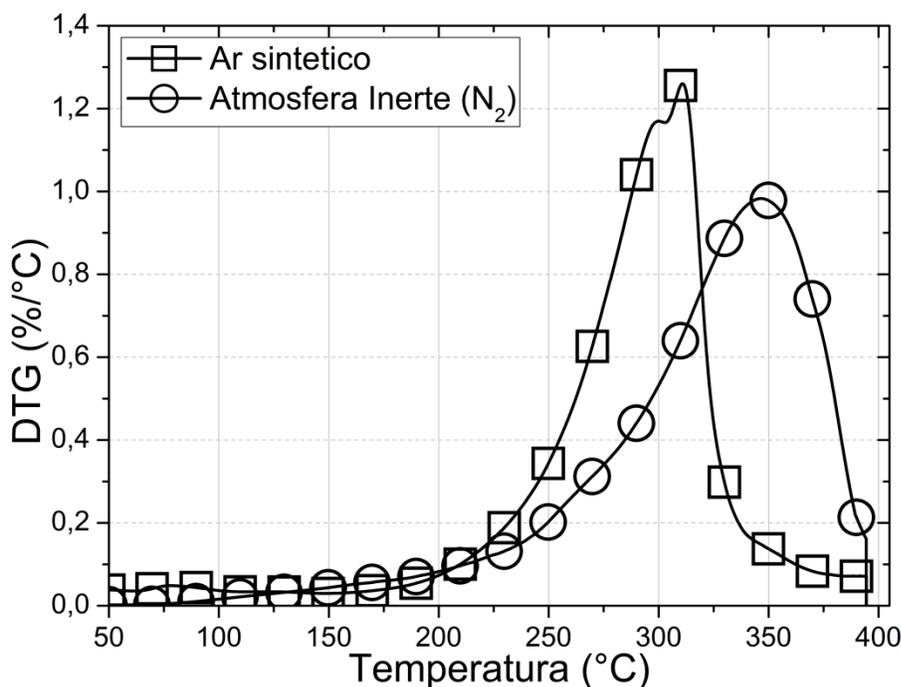


Figura 5.6 - Curvas de termogravimetria derivada, obtida por TGA em atmosfera inerte e ar sintético, do revestimento superficial extraído das fibras de poli(para-aramida) oriundas de resíduos industriais.

Além da identificação da natureza química através da análise de FTIR, a literatura aponta que esse revestimento se trata de uma substância apolar [17]. Dessa forma, acredita-se que a presença dessa substância poderia interferir na

interface entre a fibra de poli(para-aramida) e a matriz de PA66, as quais são polares, dificultando ainda mais a obtenção de uma boa adesão entre elas [17]. Assim, considerando a ausência desse revestimento superficial da fibra como uma condição a ser estudada no processamento dos compósitos de PA66/fibra de poli(para-aramida), em conjunto com comportamento de perda de massa apresentado na análise de TGA, decidiu-se realizar 3 métodos diferentes de remoção do revestimento superficial, sendo 2 térmicos (200 e 250° C) e 1 químico (detergente), para avaliar a eficiência desses métodos na remoção do revestimento.

Tais métodos foram escolhidos com o objetivo de promover a remoção desse revestimento superficial da fibra através de processos menos nocivos à fibra, os quais poderiam fragilizar a fibra (utilizando ácidos e bases), facilitando sua quebra durante os processamentos. Em relação aos tratamentos térmicos, apesar da taxa de decomposição máxima do revestimento ocorrer somente em torno de 300°C (Figura 5.6), as temperaturas de 200 e 250° C foram utilizadas devido, principalmente, ao início da decomposição em temperaturas inferiores a 200° C, ausência de resíduos químicos, além de, segundo a literatura [32], não sofrerem fragilização quando submetidas a essa faixa de temperatura, além de obedecer à limitação dos equipamentos disponíveis.

5.2 Avaliação dos Métodos de Remoção dos Revestimentos Superficiais das Fibras

As fibras de poli(para-aramida) não apresentam boa adesão com as matrizes poliméricas devido a sua superfície lisa, altamente cristalina e com reduzida concentração de grupos funcionais reativos na superfície [5,28,53,57], podendo ser prejudicada ainda mais pela presença do revestimento superficial anteriormente discutido [17]. Dessa forma, duas metodologias de remoção do revestimento superficial foram avaliadas: tratamento térmico e lavagem com detergente. Esses métodos tiveram como objetivo principal obter uma condição

em que esse revestimento fosse eliminado, sem gerar fragilização excessiva das fibras, determinando assim, uma das condições nas quais as fibras seriam utilizadas durante o processamento dos compósitos poliméricos.

Para cada método de remoção do revestimento, as concentrações finais de revestimento e suas respectivas reduções em relação à concentração inicial, são apresentadas na Tabela 5.1. Nota-se que o tratamento térmico à temperatura de 250°C (TT.250) e a lavagem com detergente (MC(50)) apresentaram elevadas eficiências, com remoções superiores a 80% do revestimento superficial. Apesar do tratamento à 250° C ter apresentado uma eficiência de remoção dos revestimentos tão alta quanto a lavagem com detergente, os tratamentos térmicos (TT.200 e TT.250) foram considerados inviáveis devido as dificuldades encontradas em relação a disponibilidade de espaço e equipamento utilizados durante esse estudo. Assim, em vista da eficiência da remoção dos revestimentos e de outras impurezas contidas nos resíduos, além de se tratar de uma metodologia comumente empregada nas empresas de reciclagem de polímeros, optou-se por prosseguir com a remoção pela técnica de lavagem com solução de detergente (MC(50)).

Tabela 5.1 - Concentração de revestimento superficial e redução dessa concentração em relação a concentração inicial (IN) para cada um dos tratamentos superficiais.

Amostra	Concentração de revestimento (%)	Redução da concentração (%)
IN	0,89 ± 0,06	-
TT.200	0,60 ± 0,03	33
TT.250	0,12 ± 0,04	87
MC(50)	0,16 ± 0,04	83

5.3 Avaliação das condições de processo de extrusão

Como citado anteriormente, devido às características das fibras, pós moagem, assumirem um aspecto semelhante à de um algodão, com elevado volume específico, os principais desafios desse estudo foram a obtenção de um processamento contínuo e estável, no qual fosse possível incorporar um elevado teor de fibra, acima do volume crítico (3%, em massa [17]), além de promover uma mistura distributiva e dispersiva, sem que isso compromettesse a integridade da matriz e da fibra.

Dessa forma, a etapa inicial da extrusão teve como objetivo avaliar condições de processo nas quais seriam possíveis gerar misturas adequadas, além de promover um processamento estável e, através de suas análises, avaliar as influências destas variáveis de processo na massa molar viscosimétrica média da matriz e nos comprimentos das fibras. Nesta etapa foram testadas tanto as fibras como recebidas, apenas moídas, sem remoção do revestimento (*in natura*), como também aquelas lavadas com detergente, para a remoção do lubrificante, a fim de avaliar se a presença ou não dessa substância superficial influenciaria no processamento do compósito e na adesão entre a fibra e a matriz. Relativo às condições de processo, variaram-se os seguintes fatores: velocidade de rotação da rosca (200 e 300 rpm) e o ponto de alimentação das fibras (5° ou 8° barril), com o objetivo de verificar os efeitos das diferentes taxas de cisalhamento e tempo de residência impostas pela modificação dessas variáveis. As concentrações de fibras utilizadas foram: 10 e 20 %, em massa. Determinou-se essas concentrações de fibra para avaliar a capacidade do processo na incorporação de altos teores de fibra. É importante destacar que se optou por manter a vazão mássica de saída da extrusora constante e, dessa forma, a taxa de alimentação da matriz no início da rosca foi ajustada de acordo com o teor de fibra.

Inicialmente, diante do perfil de roscas e temperatura selecionados, com o objetivo de avaliar o comportamento e as limitações da extrusora em função da taxa de alimentação do polímero matriz e das fibras de poli(para-aramida), processou-se a PA66 pura à 10 kg/h com a rotação da rosca de 100 e 200 rpm.

Para essas condições, obteve-se os torques em torno de 85 e 60% do limite do equipamento, respectivamente. Como o torque da matriz pura (condição menos crítica) na condição de 100 rpm se aproximou do limite do equipamento, e o aumento da rotação da rosca acarretou a redução do torque, optou-se por testar a formulação contendo 20% em massa de fibra in natura (condição de concentração mais crítica), na rotação de 200 rpm, com alimentação das fibras no 5° barril (2A.2.5). Para manter a vazão de saída em 10 kg/h, ajustou-se a taxa de alimentação da matriz em 8 kg/h. Entretanto, o processamento nessas condições apresentou-se instável, resultando no entupimento da matriz da extrusora, com frequência e, conseqüentemente, ultrapassando o limite de torque, o que impossibilitou o processamento. Além disso, devido ao baixo volume aparente da fibra, o alimentador lateral automático mostrou-se ineficiente.

Diante das primeiras respostas do processamento, verificou-se a impossibilidade de processar os compósitos com a vazão de 10 kg/h. Outra restrição constatada foi em relação à eficácia do alimentador lateral automático. Desta maneira, a continuidade do estudo de processo foi conduzida em vazões menores e as alimentações das fibras foram conduzidas manualmente no barril. Para isso, as quantidades de fibras necessárias para as concentrações desejadas foram pesadas e alimentadas, de maneira forçada, ao longo do tempo estimado para se processar 2 kg de compósito, em uma dada vazão.

Em seguida, optou-se por avaliar o comportamento da poliamida pura e do torque do equipamento com a rotação de 200 rpm e com taxa de alimentação de 5 kg/h. Nessas condições, o processamento apresentou-se estável, com o torque em torno de 35% do limite. Entretanto, a poliamida 66 processada nestas condições ficou nitidamente amarelada, sugerindo degradação. Isso pode ter ocorrido devido ao elevado tempo de residência do polímero dentro da extrusora. Assim, fez-se necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre o limite de torque suportado pelo equipamento e a manutenção da integridade da matriz polimérica. Para isso, as condições de extrusão selecionadas para processar os compósitos foram 200 e 300 rpm com a vazão mássica de saída ajustada em 8 kg/h.

Após a determinação da vazão mássica adequada e das rotações da rosca a serem utilizadas, avaliou-se o ponto de alimentação das fibras na extrusora. Inicialmente, utilizou-se a composição de 20% de fibra *in natura*, previamente misturada com a poliamida 66 em um misturador Henshel. A mistura foi alimentada no início da rosca, ou seja, no alimentador principal. O processamento do compósito nessas condições mostrou-se inviável devido a baixa vazão mássica alcançada, além da dificuldade de manter a homogeneização da mistura, que separava facilmente os pellets de poliamida das fibras. Como consequência da variação da vazão e regime instável de processo, era de se esperar uma má distribuição e dispersão das fibras na matriz polimérica e, além disso, o compósito produzido apresentou coloração alaranjada, sugerindo novamente degradação excessiva da matriz devido ao elevado tempo de residência na extrusora. Portanto, optou-se por eliminar a condição de alimentação das fibras no início da rosca, mantendo como variável a ser analisada a alimentação forçada das fibras no 5° ou 8° barril.

Em suma, a partir destas análises preliminares, a vazão mássica foi fixada em 8 kg/h e os seguintes fatores foram variados: rotação da rosca de extrusão, 200 ou 300 rpm; alimentação forçada das fibras no 5° ou 8° barril. Estas condições foram utilizadas tanto para as fibras lavadas (B) como aquelas não lavadas (A), nas duas concentrações citadas. A Tabela 5.2 apresenta os valores médios de torque relativo ao limite suportado pelo equipamento, para cada condição utilizando a vazão do composto de 8 kg/h.

Tabela 5.2 - Média do torque exigido pela extrusora, em porcentagem relativa ao limite, para cada uma das condições estudadas à 8 kg/h.

Identificação	Rotação (rpm)	Tipo de fibra	Concentração mássica de fibra (%)	Alimentação da fibra	Torque (%)
PA.200	200	-	0	-	50
PA.300	300	-	0	-	40
1A.2.5	200	In natura	10	5º barril	64
1A.3.5	300	In natura	10	5º barril	60
1B.2.5	200	Lavada	10	5º barril	60
1B.3.5	300	Lavada	10	5º barril	60
1A.2.8	200	In natura	10	8º barril	60
1A.3.8	300	In natura	10	8º barril	55
1B.2.8	200	Lavada	10	8º barril	65
1B.3.8	300	Lavada	10	8º barril	60
2A.2.5	200	In natura	20	5º barril	70
2A.3.5	300	In natura	20	5º barril	60
2B.2.5	200	Lavada	20	5º barril	65
2B.3.5	300	Lavada	20	5º barril	65
2A.2.8	200	In natura	20	8º barril	70
2A.3.8	300	In natura	20	8º barril	65
2B.2.8	200	Lavada	20	8º barril	70
2B.3.8	300	Lavada	20	8º barril	65

Em relação às dificuldades de processo, devido ao elevado volume específico das fibras de poli(para-aramida), se observou que o incremento do teor de fibra dificultou a alimentação lateral, além de facilitar a formação de aglomerados e o entupimento da matriz. Relativo à velocidade de rotação da rosca, as condições estudadas com 200 rpm sofreram instabilidades mais frequentes de processo, como entupimento da matriz, do que as processadas a 300 rpm. Sugere-se que esse efeito se deve às maiores taxas de cisalhamentos impostas a 300 rpm, reduzindo levemente a viscosidade e facilitando, com isso, o processo. Para o ponto de alimentação da fibra, a adição destas no 8º barril

resultou em maiores dificuldades de processo, provavelmente devido à menor capacidade de dispersão dos aglomerados.

Referente ao fato das fibras serem previamente lavadas ou não, aqueles compósitos, cujas fibras foram submetidas ao processo de lavagem com detergente, apresentaram maiores dificuldades de processo, principalmente em relação à alimentação lateral. Notou-se que, durante a alimentação lateral, enquanto as fibras in natura fluíam com maior facilidade, as lavadas eram conduzidas em pequenos aglomerados e obstruíam ocasionalmente a alimentação, chegando até mesmo a travar a rosca lateral, principalmente para as concentrações de 20%. Também se observou uma maior facilidade de entupimento da matriz para os compósitos reforçados com as fibras lavadas. Essas dificuldades poderiam ser justificadas devido ao aumento do atrito superficial entre as fibras, como consequência da ausência do óleo lubrificante (revestimento). Assim, a presença desse revestimento, o qual esperava-se que iria apenas interferir na interface fibra-matriz, auxilia na alimentação dessas fibras, contribuindo para se obter um processamento contínuo mais controlado.

Diante de todas essas dificuldades discutidas, principalmente na alimentação lateral e entupimento ocasional da matriz, a extrusão dos filamentos mostrou-se intermitente, ou seja, o filamento se rompia frequentemente conforme tentava se puxá-lo, para algumas condições de processo. Como consequência, não foi inteiramente possível controlar sua espessura, ao longo de seu comprimento, utilizando o picotador.

5.4 Avaliação da eficácia do processo de extrusão

Como descrito anteriormente, o processo de extrusão apresentou diversas limitações, tais como a inserção e alimentação uniforme da fibra, além da instabilidade do processamento de forma contínua, devido ao entupimento da matriz. Assim, diferentes parâmetros de processo foram adotados a fim de tentar contornar tais limitações, impondo à mistura distintas taxas de cisalhamento e tempos de residência, os quais, segundo os fundamentos apresentados na seção

3.4.1, variam a deformação sob cisalhamento (Γ) que os componentes sofrem dentro da extrusora, a viscosidade do fundido (η) e a energia mecânica específica (EME) do processo. Sabe-se que essa variação pode influenciar na degradação da matriz, quebra, distribuição e dispersão das fibras e, conseqüentemente, nas propriedades do compósito. Por isso, avaliou-se a eficácia do processo de extrusão.

Composição Real

Devido ao fato da alimentação lateral ter sido controlada pelo operador, pois o método automático não funcionou, a concentração efetiva das fibras nos compósitos e sua distribuição ao longo de toda a composição poderia ser diferente da concentração nominal. Assim, considerou-se necessário determinar as concentrações reais (efetivas) das fibras. A Tabela 5.3 apresenta as concentrações de fibras, em massa, obtidas para cada uma das condições estudadas. Nota-se que, apesar da frequente instabilidade do processo, as concentrações reais obtidas foram próximas às teóricas, o que sugere que as condições e métodos impostos foram eficazes para se obter os compósitos nas concentrações propostas (10 e 20%). Apenas a amostra 2A.2.8 apresentou discrepância significativa entre a concentração teórica (20%) e a real ($16,2 \pm 0,4\%$), devido à uma possível perda de quantidade de fibra durante a alimentação lateral ou ao acúmulo excessivo de fibra. Além disso, nota-se que os erros são relativamente pequenos, o que implica na homogeneidade de composição ao longo da extrusão de uma mesma condição. Dessa forma, observa-se que para todas as condições estudadas, os compósitos ficaram acima do volume crítico, de aproximadamente 3%, em massa.

Tabela 5.3 - Concentração real de fibras, em porcentagem de massa, nas respectivas condições de processamento.

Identificação	Concentração de Fibras (%)
1A.2.5	10,5 ± 0,4
1A.3.5	11,7 ± 0,1
1B.2.5	11,6 ± 0,8
1B.3.5	11,5 ± 1,0
1A.2.8	11,0 ± 0,6
1A.3.8	11,5 ± 0,4
1B.2.8	11,4 ± 0,4
1B.3.8	10,9 ± 0,7
2A.2.5	20,9 ± 0,5
2A.3.5	21,2 ± 0,2
2B.2.5	20,6 ± 0,7
2B.3.5	19,4 ± 0,9
2A.2.8	16,2 ± 0,4
2A.3.8	20,7 ± 1,3
2B.2.8	19,2 ± 0,7
2B.3.8	19,1 ± 0,4

Avaliação da Massa Molar da PA66

As massas molares viscosimétricas médias da PA66 e suas respectivas reduções em relação à não processada, para todas as condições estudadas, são apresentadas na Tabela 5.4. Ao analisar os dados, nota-se que há reduções na massa molar da matriz que chegam a valores superiores a 50%, sendo que as menores degradações foram observadas para as amostras correspondentes as PA66 puras. Por outro lado, as condições que sofreram as maiores degradações da matriz corresponderam às condições contendo 20%, em massa, de fibras lavadas e alimentadas no 5º barril (2B.2.5 e 2B.3.5). Além disso, nota-se que as amostras que mais sofreram degradação foram as que também apresentaram maior frequência de instabilidades no processo, como destacado anteriormente. Em relação à massa molar da matriz do *grade* comercial, essa é muito próxima ao

valor da PA66 não processada, sendo superior a de todos os compósitos processados. Sabe-se que a PA66 do compósito comercial pertence a mesma classe do *grade* utilizado no processamento dos compósitos desse projeto, entretanto, a história termomecânica é desconhecida.

Tabela 5.4 - Massas molares viscosimétricas médias (\bar{M}_V) das poliamida66 para cada uma das condições estudadas.

Identificação	(\bar{M}_V) (g/mol)	Redução (%)
PA66 não processada	21620 ± 180	-
IV (PA.200)	19680 ± 1790	9,01
V (PA.300)	20300 ± 300	6,15
1A.2.5	14420 ± 1110	33,35
1A.3.5	18320 ± 1560	15,28
1B.2.5	14670 ± 90	32,18
1B.3.5	15650 ± 1970	27,63
1A.2.8	16870 ± 700	22,00
1A.3.8	16560 ± 970	23,45
1B.2.8	16880 ± 450	21,94
1B.3.8	16710 ± 40	22,76
2A.2.5	19590 ± 480	9,43
2A.3.5	17540 ± 640	18,90
2B.2.5	10530 ± 1220	51,29
2B.3.5	10850 ± 280	49,84
2A.2.8	19350 ± 650	10,53
2A.3.8	13930 ± 140	35,59
2B.2.8	15670 ± 480	27,54
2B.3.8	17130 ± 910	20,80
Comercial	21640 ± 390	-

Acredita-se que esse nível de degradação sofrido pela matriz está relacionado, além da influência das instabilidades de processo, com a deformação sob cisalhamento total e a EME, de maneira que o aumento desses valores resulte em maiores reduções da massa molar. Como apresentado anteriormente

(Equação (3.14), essa deformação varia de acordo com os parâmetros de taxa de alimentação (Q) e velocidade de rotação da rosca (N), os quais influenciam nos tempos de residência (t) e taxa de cisalhamento ($\bar{\gamma}$) impostos ao material.

Entretanto, as respostas do processo de extrusão na matriz molar da matriz se trata de um sistema extremamente complexo, principalmente devido aos desafios encontrados para se obter um processamento contínuo e ao elevado número de interações entre seus parâmetros. Dessa forma, optou-se por analisar os efeitos esperados, para cada uma das condições estudadas, na massa molar da PA66, após a extrusão, seguido de análises estatísticas para comprovação. Os efeitos esperados para a modificação na velocidade de rotação da rosca, concentração de fibra, tipo de fibra (lavada ou não lavada) e ponto de alimentação da fibra são apresentadas a seguir:

- (i) Velocidade de rotação da rosca (N): Considerando as Equações (3.14) e (3.15), tem-se que N é diretamente proporcional à deformação total (Γ) e EME. Assim, como apresentado anteriormente, o aumento de N resulta tanto no aumento da taxa de cisalhamento quanto na redução do tempo de residência. Quando analisamos a Equação (3.13), observamos que Γ é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento média e ao tempo médio de residência. Isso implica que a variação na rotação provoca efeitos contrários na deformação sob cisalhamento, o que poderia sugerir em um efeito pouco significativo de N na degradação da matriz.
- (ii) Concentração de fibra: espera-se que a matriz sofra maior degradação com o aumento do teor de fibra. Tal comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade do fundido como consequências da adição de fibra, resultando no aumento do cisalhamento sofrido pelo polímero [90,91]. Além disso, o aumento do teor de fibra é acompanhado pela redução da taxa de alimentação do polímero no começo do barril, a qual foi realizado para manter a vazão de saída em 8 kg/h de composto. Essa redução na taxa de alimentação, que passa de 7,2 kg/h para as composições de 10%, em massa, de fibra para 6,4 kg/h para as de 20%, faz com que os canais

da rosca trabalhem menos preenchidos, resultando em menores pressões para o transporte do fundido e, conseqüentemente, em maiores tempos de residência do material dentro da extrusora. Assim, a matriz polimérica fica sujeita aos efeitos de cisalhamento e de temperatura por períodos de tempo mais longos, o que irão gerar maiores degradações da matriz [92].

- (iii) Tipo de fibra: A remoção do revestimento foi proposta com o objetivo de melhorar a adesão entre PA66 e as fibras de poli(para-aramida). No entanto, as observações realizadas em relação ao processamento (seção 5.3) sugerem, similarmente à melhoria de processo conferida na etapa de tecelagem, que este revestimento possa agir como lubrificante durante a mistura por extrusão. Acredita-se que esse revestimento reduz o atrito entre as fibras, facilitando a alimentação e, conseqüentemente, acarretando na redução de problemas durante a extrusão. Assim, esperava-se maiores níveis de degradação para as condições contendo as fibras lavadas (B), ou seja, ausentes de lubrificante, principalmente para os elevados teores de fibra (20% em massa).
- (iv) Ponto de alimentação da fibra: retomando as discussões realizadas nos sub-itens anteriores de que a inserção da fibra resulta em variações nos tempos de residência e na taxa de cisalhamento médios, além resultar em um possível aumento da EME, espera-se que as condições nas quais as fibras foram alimentadas no 5º barril apresentassem uma maior redução da massa molar da PA66 em relação às alimentadas no 8º barril. Sugere-se que essa tendência poderia ser explicada pelo maior tempo de cisalhamento entre as macromoléculas de PA66 e as fibras de poli(para-aramida).

A fim de compreender melhor e validar as influências da variação das condições impostas (variáveis independentes) nas massas molares viscosimétricas médias das matrizes (variável dependente), utilizou-se, com auxílio do programa Statistica® 13.2, a análise de variância (ANOVA) com nível de significância (p -valor) 5%. O diagrama de Pareto é uma ferramenta gráfica,

oriunda da ANOVA, que descreve relativamente as influências dos efeitos individuais e das interações das variáveis independentes sobre a variável dependente analisada (resposta). Ela foi utilizada neste trabalho com o objetivo de estabelecer as influências mais significativas das variáveis estudadas sobre a massa molar da matriz. A Figura 5.7 apresenta o diagrama de Pareto para as massas molares viscosimétricas médias (\bar{M}_V) (resposta), quando os fatores foram variados (tipo de fibra (lavada ou não), concentração das fibras no compósito, rotação da rosca de extrusão e ponto de alimentação das fibras).

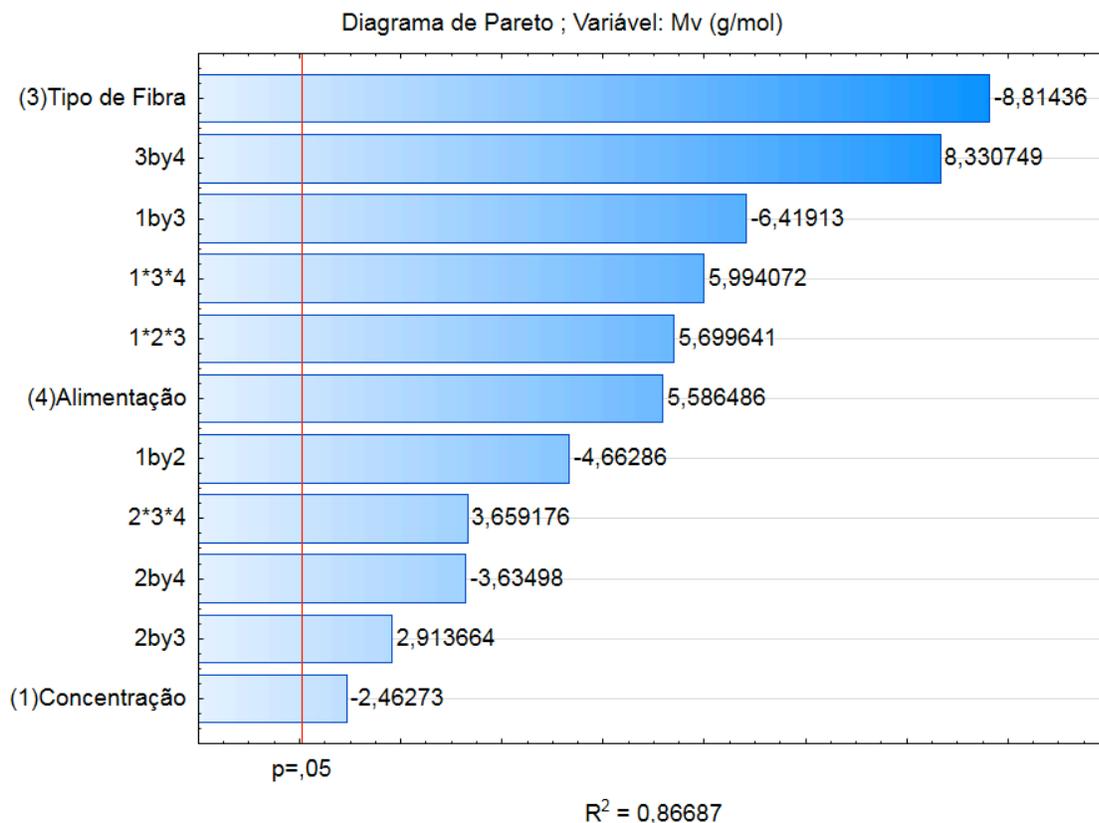


Figura 5.7 - Diagrama de Pareto da massa molar viscosimétrica média (M_V) para as variáveis estudadas, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação da fibra.

Nota-se, a partir do diagrama de Pareto, que os efeitos individuais considerados mais significativos na massa molar da matriz foram, nessa ordem, o tipo de fibra, o ponto de alimentação e a concentração das fibras, enquanto que o efeito individual da rotação da rosca não apresentou influência estatisticamente significativa. A Figura 5.8 apresenta os efeitos individuais de cada uma das variáveis independentes na massa molar da PA66. Além disso, os efeitos de interação entre essas variáveis independentes também foram considerados significativos.

O fator mais significativo na massa molar da matriz foi o tipo de fibra, ou seja, se as mesmas foram lavadas ou não, de forma que a utilização de fibras lavadas acarretou, de maneira geral, em maior degradação da matriz (menores valores de massa molar) em comparação com a utilização de fibras não lavadas (in natura). Além do tipo de fibra, as demais condições variadas também tiveram os efeitos esperados na massa molar da PA66. Ou seja, existe a tendência da matriz sofrer maior degradação quando as fibras são alimentadas no 5° barril ao invés do 8°; e em maiores concentrações. O efeito da velocidade de rotação da rosca apresentou ser insignificante.

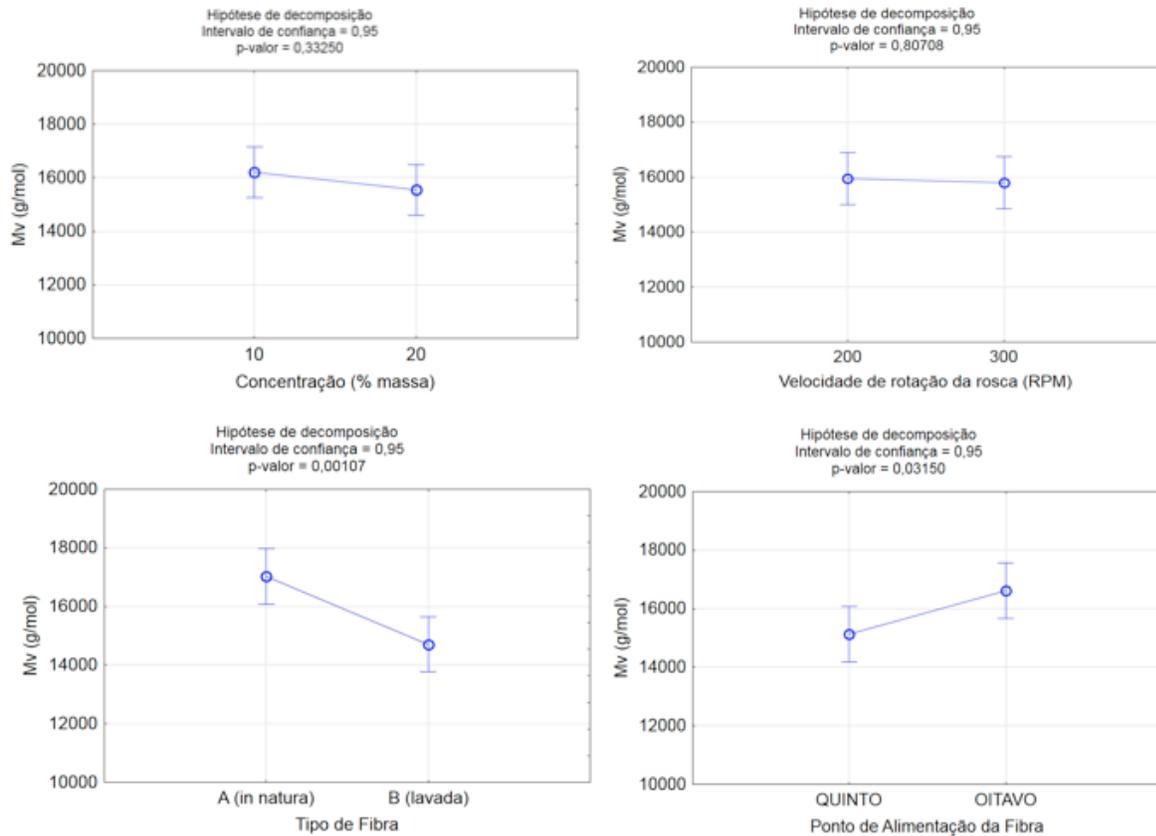


Figura 5.8 - Efeitos individuais das condições estudadas na massa molar viscosimétrica média da PA66.

Comprimento das Fibras de Poli(para-aramida)

Como comprovado pelas diferenças no nível de degradação das macromoléculas de PA66, a modificação das variáveis estudadas influencia nas forças atuantes durante o processo de extrusão e, conseqüentemente nas deformações e energias (EME) impostas, tanto nas macromoléculas da matriz, quanto nas fibras de poli(para-aramida). Essas forças atuantes em função do tempo são responsáveis, tanto pela dispersão e distribuição das fibras, quanto pela quebra das mesmas. Assim, acredita-se que os efeitos das variáveis estudadas poderiam influenciar na redução do comprimento final dessas fibras.

As distribuições dos comprimentos das fibras, são apresentadas na Figura 5.9. Observa-se que todas as condições estudadas apresentam distribuições dos comprimentos próximos, em torno de um determinado desvio. A partir dessas distribuições, calculou-se os valores de comprimento médio e suas respectivas reduções devido ao processo de extrusão, e são apresentadas na Tabela 5.5. Nota-se que, para todas as condições, o processo de extrusão resultou em reduções superiores a 59%, valores próximos aos encontrados na literatura [17], sendo o valor máximo (69%) para as condições da amostra 2B.2.5. O valor do comprimento médio do *grade* comercial foi muito próximo aos compósitos extrudados. Além disso, esses valores, obtidos após o processo de extrusão, foram mantidos na ordem de 4 a 5 vezes o comprimento crítico (l_c) de 0,265 mm. Entretanto, o cálculo desse comprimento crítico desconsidera os efeitos de degradação da matriz, possível fragilização da fibra e de má adesão, os quais resultariam em maiores valores de l_c .

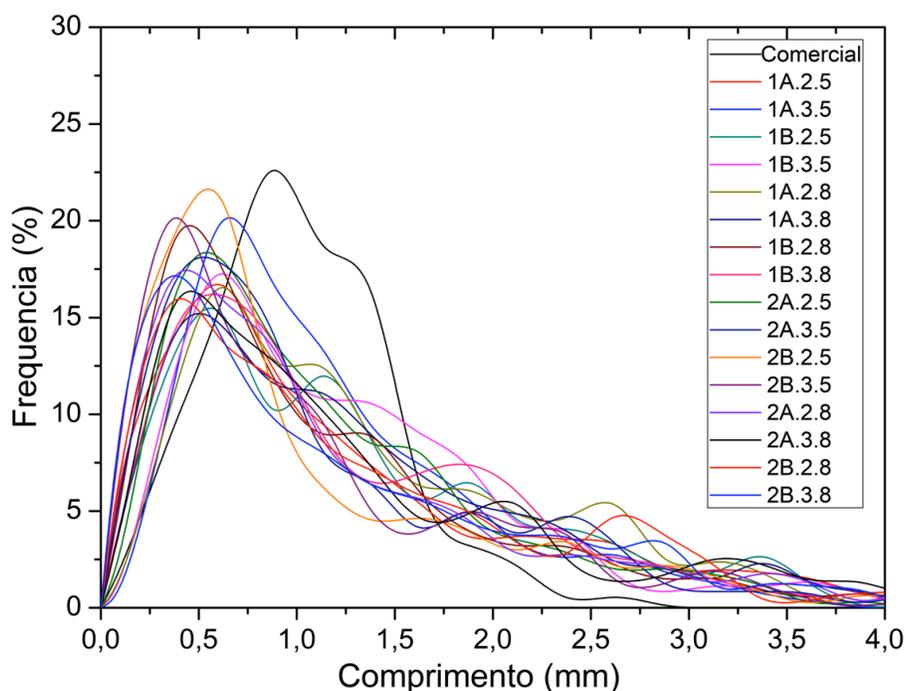


Figura 5.9 - Distribuição dos comprimentos das fibras de poli(para-aramida, após o processo de extrusão, dos compósitos estudados e do comercial.

Tabela 5.5 - Comprimento médio das fibras dos compósitos pós extrusão.

Identificação	comprimento médio (mm)	Redução (%)
Fibra moída	3,22 ± 3,14	-
1A.2.5	1,34 ± 1,12	59
1A.3.5	1,17 ± 0,70	64
1B.2.5	1,33 ± 0,96	59
1B.3.5	1,29 ± 0,91	61
1A.2.8	1,33 ± 0,84	59
1A.3.8	1,25 ± 0,93	62
1B.2.8	1,09 ± 0,85	67
1B.3.8	1,22 ± 0,87	63
2A.2.5	1,14 ± 0,80	65
2A.3.5	1,16 ± 0,99	65
2B.2.5	1,02 ± 0,88	69
2B.3.5	1,05 ± 0,90	68
2A.2.8	1,17 ± 1,01	64
2A.3.8	1,34 ± 1,12	59
2B.2.8	1,27 ± 1,03	61
2B.3.8	1,21 ± 1,05	63
Compósito Comercial	1,02 ± 0,44	-

Apesar das diferenças esperadas em função da variação das condições estudadas, não se nota muita diferença entre os comprimentos médios. Dessa forma, para avaliar se houve alguma diferença estatística entre as amostras, utilizou-se o Teste de Tukey, com nível de significância de 5%. O Teste de Tukey, um dos testes de comparação de médias mais utilizados pela sua facilidade tem como objetivo classificar, em grupos, as médias que são estatisticamente iguais entre si com base na diferença mínima significativa (DSM). A Tabela 5.6 apresenta a classificação das médias do comprimento das fibras, de acordo com o Teste de Tukey, em função das variáveis estudadas. Nota-se que, quando as médias estão

contidas em um mesmo grupo estatístico “a”, considera-se que não há diferença estatística entre os comprimentos médios das fibras. Portanto, para o nível de significância avaliado, não há diferenças entre os comprimentos médios medidos. Isso implica que os efeitos impostos pelas diferentes viscosidades dos fundidos, tempos de residências e taxas de cisalhamentos não foram estatisticamente significativos, não havendo necessidade de fazer outras análises estatísticas.

Tabela 5.6 - Teste de Tukey para os comprimentos médios das fibras após processamento por extrusão.

Identificação	comprimento médio (mm)	Grupo Estatístico
1A.2.5	1,34 ± 1,12	a
1A.3.5	1,17 ± 0,70	a
1B.2.5	1,33 ± 0,96	a
1B.3.5	1,29 ± 0,91	a
1A.2.8	1,33 ± 0,84	a
1A.3.8	1,25 ± 0,93	a
1B.2.8	1,09 ± 0,85	a
1B.3.8	1,22 ± 0,87	a
2A.2.5	1,14 ± 0,80	a
2A.3.5	1,16 ± 0,99	a
2B.2.5	1,02 ± 0,88	a
2B.3.5	1,05 ± 0,90	a
2A.2.8	1,17 ± 1,01	a
2A.3.8	1,34 ± 1,12	a
2B.2.8	1,27 ± 1,03	a
2B.3.8	1,21 ± 1,05	a

Assim, a partir dos resultados de composição real dos compósitos, massa molar viscosimétrica média e comprimento médio das fibras, para cada uma das condições impostas, acredita-se que o processamento, via extrusão dupla-rosca,

de compósitos utilizando fibras curtas de poli(para-aramida) em elevados teores, apesar das instabilidades e desafios encontrados, se mostrou eficaz.

5.5 Avaliação do processo de moldagem por injeção

A principal dificuldade durante a injeção se deu em relação a alimentação dos grãos dos compósitos extrudados, os quais eram relativamente grandes, o que provocou dificuldade de alimentação, exclusivamente pela ação da gravidade, durante a moldagem por injeção. Esse problema não ocorreu durante a alimentação do compósito comercial, pois os grãos são visivelmente menores e mais homogêneos. Essa diferença dos grãos extrudados em relação ao comercial, como pode ser observada na Figura 5.10, foi uma consequência das dificuldades de processo encontradas durante a extrusão. O formato irregular e espesso dos grãos dos compósitos estudados se deve principalmente à elevada concentração de fibra, que reduziu a elasticidade do fundido, e às dificuldades na alimentação lateral, resultando com isso em uma vazão intermitente do filamento. Dessa forma, não foi possível regular a velocidade do puxador de maneira a manter o diâmetro do filamento pequeno e constante.

A consequência dessa irregularidade dos grãos extrudados foi impor também uma alimentação forçada durante a moldagem por injeção, resultando, novamente, em variações durante o preenchimento da rosca. Além disso, é importante destacar que houve diferença nas viscosidades dos fundidos, como consequência das diferentes massas molares das PA66 para cada condição estudada, o que influenciou na viscosidade do fundido e, conseqüentemente, na resistência ao fluxo. Dessa forma, a fim de garantir o preenchimento total do molde e o empacotamento do material dentro dele, resultando em peças injetadas com estabilidade dimensional, algumas condições de injeção tiveram a necessidade de serem ajustadas para cada formulação. As principais diferenças notadas foram em relação ao tempo de dosagem dos pellets para dentro da rosca e a pressão de injeção máxima exigida pelo equipamento.



Figura 5.10 - Grãos da condição 2A.2.5 extrudados (esquerda) e do compósito comercial Zytel® 70K20HSL NC010 (direita).

De acordo com a literatura, a variação das pressões de injeção impostas durante a moldagem por injeção resultará em diferentes morfologias do polímero e orientações das cadeias poliméricas [77,93,94]. Assim, quando o compósito é submetido à pressões de injeção maiores, as discussões apontam que mais orientadas e espessas serão as camadas superficiais [93–95] e menos orientadas a região central, como consequência da variação da viscosidade [93]. Além disso, há suspeitas de que a pressão de injeção pode afetar a qualidade de adesão entre a matriz e a fibra, pois está diretamente relacionada com o tempo de relaxação das tensões internas, as quais acreditam-se influenciar na região de transcristalinidade entre as fases [93].

O tempo de dosagem médio dos compósitos extrudados foi em torno de 25 s, enquanto que o tempo médio para o compósito comercial foi de 10 s. Em relação à pressão de injeção máxima exigida pelo equipamento, para o completo preenchimento do molde, esta variou de acordo com a amostra injetada. A Figura 5.11 apresenta a pressão de injeção máxima em função da massa molar viscosimétrica média da matriz. Verifica-se que, para as amostras que

apresentaram maiores massas molares viscosimétricas médias, há uma tendência da necessidade de maiores pressões de injeção, provavelmente decorrentes das maiores viscosidades apresentadas. Essa possível relação entre a massa molar viscosimétrica da PA66 e a pressão de injeção máxima exigida é evidenciada quando se compara as condições extremas de massa molar. Por exemplo, a condição 2B.2.5, cuja massa molar viscosimétrica média era de 10530 ± 1220 g/mol, apresentou a pressão de injeção relativamente baixa (450 a 480 bar), enquanto que a pressão de injeção exigida na condição 2A.2.5, com massa molar de 19590 ± 480 g/mol, foi em torno de 900 bar. O mesmo comportamento observa-se para o compósito comercial, com massa molar de 21640 ± 390 g/mol e pressão de injeção de 1050 bar.

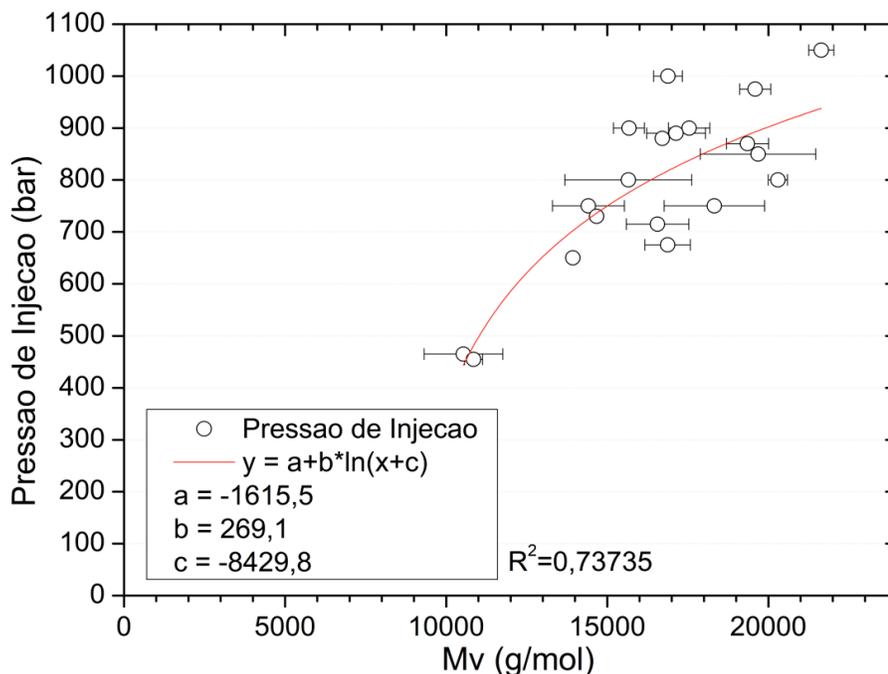


Figura 5.11 – Pressão de injeção máxima exigida e massas molares viscosimétricas médias, após extrusão, para as PA66 puras e compósitos de PA6/fibras de poli(para-aramida).

Dessa forma, para validar estatisticamente essa relação, realizou-se o teste de correlação de Spearman entre as massas molares viscosimétricas médias, das

amostras pós-extrusão e das pressões de injeção exigidas para cada amostra. A correlação de Spearman, também conhecida como Rô de Spearman, é utilizada para analisar, se houver, a intensidade e direção de uma relação não-linear entre duas variáveis contínuas, adotando um determinado grau de confiança (p-valor). O Rô de Spearman varia de -1, para fortes relações negativas, a +1, para fortes relações positivas, sendo 0 quando não há nenhuma relação.

O valor de Rô de Spearman obtido entre as variáveis dependentes de pressão de injeção máxima exigida e massa molar viscosimétrica média foi de 0,74355 (p-valor = 0,0006). Esse valor comprova, estatisticamente, a existência de uma forte tendência da pressão de injeção máxima exigida pelo equipamento aumentar para maiores massas molares da matriz.

5.6 Avaliação das propriedades dos compósitos moldados por injeção

Com o objetivo de avaliar a influência do processo de moldagem por injeção nos compósitos extrudados, neste estudo e no compósito comercial, foram avaliadas as propriedades individuais dos componentes (comprimentos médios das fibras, as massas molares e cristalinidades das PA66), bem como as propriedades dos compósitos obtidos.

Para avaliar o efeito do processo de moldagem por injeção nas massas molares da PA e nos comprimentos médios das fibras, selecionou-se os compósitos com 20% de fibras, processados a 200 rpm, pois correspondiam às maiores e menores massas molares da matriz. Esta escolha foi realizada com base na suposição de que os demais compósitos apresentariam comportamentos intermediários.

Nota-se que, assim como o processo de extrusão, a moldagem por injeção também se trata de um processo em que é imposto ao material uma nova história térmica e mecânica, como é fundamentado na seção 3.4, e, por isso, há uma tendência da PA66 sofrer degradação, reduzindo sua massa molar. Entretanto, a estimativa desses níveis de degradação é imprecisa, devido aos diversos parâmetros e interações envolvidos durante esse processo, tais como viscosidade

do fundido, composição, tempo de residência, velocidade e pressão de injeção, entre outros. A Tabela 5.7 apresenta os valores obtidos para a PA.200, condições 2A.2.5, 2A.2.8, 2B.2.5 e 2B.2.8 e para o compósito comercial, seguido das respectivas reduções referentes à moldagem por injeção.

Primeiramente, observou-se que a PA66 pura não apresentou variação significativa na massa molar. Entretanto, nos compósitos são observadas reduções nas massas molares, sugerindo que a presença de fibras, assim como observado no processo de extrusão, favorece a degradação adicional da matriz também durante a injeção. Esse efeito poderia ser explicado pela maior EME ou deformação (Γ) imposta à matriz, como consequência do aumento da viscosidade do fundido provocados pelas fibras. No caso da amostra 2B.2.5, observa-se que não houve redução significativa na massa molar, durante o processamento por injeção. Supõe-se que isso possa ter ocorrido pelo fato da matriz apresentar uma viscosidade relativamente baixa, por já estar intensamente degradada devido ao processo de extrusão, e como a resistência ao fluxo, durante a injeção, nessas condições também foi baixa, como pode ser notada pela pressão de injeção máxima reduzida (465 bar), a amostra não sofreu degradação adicional.

Tabela 5.7 - Massas molares viscosimétricas médias das amostras pós extrusão e pós injeção e suas respectivas variações.

Identificação	Pós extrusão \bar{M}_V (g/mol)	Pós Injeção \bar{M}_V (g/mol)	Variação (%)	Pressão de injeção máxima (bar)
PA.200	19680 ± 1790	19910 ± 1200	+1,18	850
Compósito Comercial	21640 ± 390	18780 ± 680	-13,20	1050
2A.2.5	19590 ± 480	17770 ± 2510	-9,30	975
2B.2.5	10530 ± 1220	10550 ± 470	+0,18	465
2A.2.8	19350 ± 650	15830 ± 1720	-18,17	870
2B.2.8	15670 ± 480	13150 ± 440	-16,08	900

Em relação à porcentagem de cristalinidade da PA66, para cada uma das amostras, as análises de DSC foram realizadas a partir do primeiro aquecimento nos fragmentos dos corpos de flexão injetados, na região central. Os fragmentos eram compostos por porções de núcleo e pele. A temperatura de início da cristalização (T_{ic}) está relacionada com a habilidade de nuclear do material [39]. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c) utilizou-se os valores de concentração real obtidos anteriormente (Tabela 5.3).

Os valores referentes a X_c e T_{ic} são apresentados na Tabela 5.8. De acordo com as curvas de DSC, observa-se que tanto o grau de cristalinidade quanto a temperatura de início da cristalização dos compósitos apresentam diferenças pouco significativas em relação às PA66 puras (PA.200 e PA.300) e ao compósito comercial. Isto pode ter ocorrido pela má adesão na interface, a qual resultaria na ausência de uma região de transcristalinidade. Dessa forma, as fibras não atuaram como agentes nucleantes e, conseqüentemente, não influenciaram no grau de cristalinidade, nem na cinética de cristalização.

Tabela 5.8 - Grau de cristalinidade X_c e de super-resfriamento das PA66 e dos compósitos de PA66/Poli(para-aramida).

Identificação	X_c (%)	T_{ic} (°C)	Identificação	X_c (%)	T_{ic} (°C)
PA.200	43,8	240,7	Compósito	42,1	247,9
PA.300	41,3	242,3	Comercial		
1A.2.5	38,4	248,5	2A.2.5	38,8	248,7
1A.3.5	39,8	248,7	2A.3.5	39,8	249,0
1B.2.5	40,9	248,3	2B.2.5	40,3	248,7
1B.3.5	39,4	248,7	2B.3.5	39,4	248,7
1A.2.8	40,7	247,9	2A.2.8	39,4	249,1
1A.3.8	39,3	247,5	2A.3.8	41,6	248,3
1B.2.8	40,8	247,5	2B.2.8	40,2	248,7
1B.3.8	39,7	247,5	2B.3.8	42,0	247,9

A Figura 5.12 apresenta as distribuições dos comprimentos das fibras de poli(para-aramida), antes e após a moldagem por injeção, para o compósito

comercial e para as amostras 2A.2.5, 2B.2.5, 2A.2.8 e 2B.2.8. Comparando as curvas antes e após a moldagem por injeção, observa-se que as distribuições dos comprimentos, após a moldagem, tendem a sofrer um leve estreitamento, o que sugere que a quebra das fibras ocorre preferencialmente nas fibras de maiores comprimentos. Conseqüentemente, observa-se reduções nos valores dos comprimentos médios em torno de 30% para os compósitos estudados, enquanto que para o compósito comercial essa redução foi de 46% (Tabela 5.9). Acredita-se que a maior redução dos comprimentos das fibras no compósito comercial se deve à maior viscosidade, consequência da elevada massa molar. Relativo ao comprimento crítico (0,265 mm), mesmo seu cálculo desconsiderando a degradação da matriz, efeito de má adesão e possíveis fragilizações das fibras, acredita-se que os comprimentos médios obtidos se mantiveram parcialmente acima de l_c .

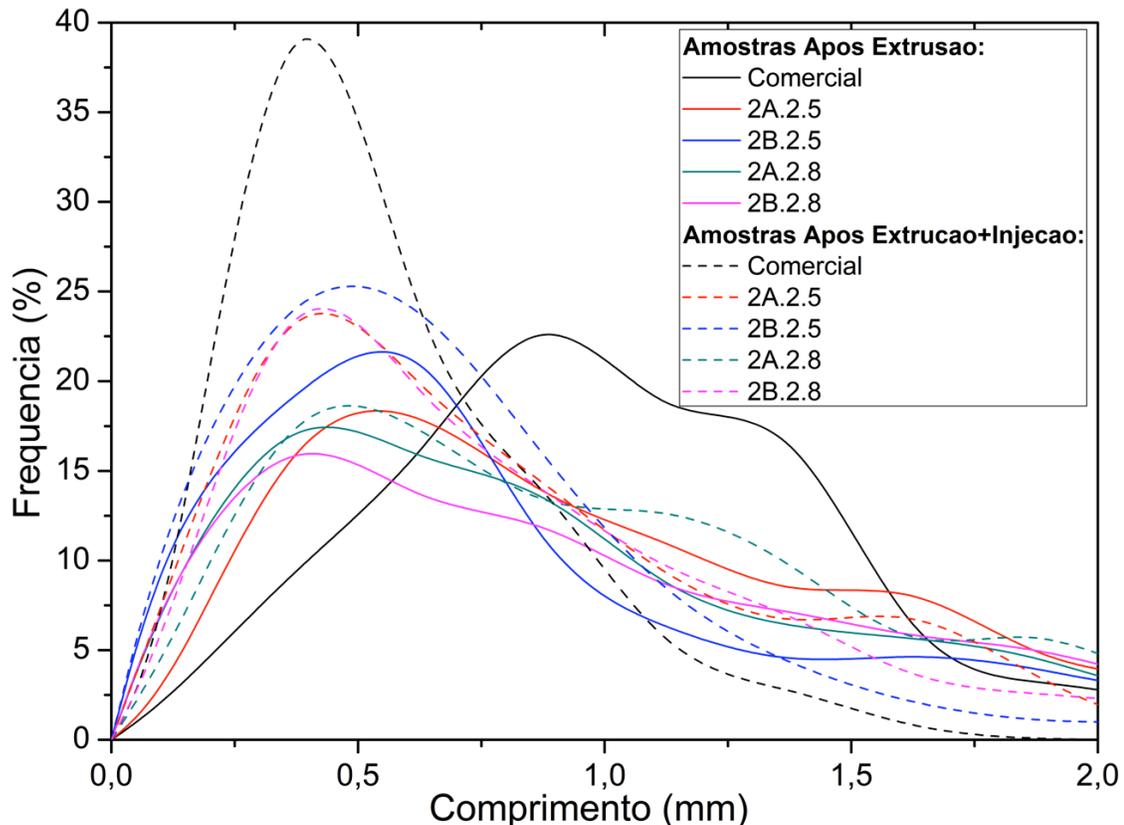


Figura 5.12- Distribuição dos comprimentos das fibras, antes e após o processo de moldagem por injeção, do compósito comercial e das amostras 2A.2.5, 2B.2.5, 2A.2.8 e 2B.2.8.

Tabela 5.9 - Comprimento médio das fibras de poli(para-aramida) dos compósitos de PA66/poli(para-aramida) e do compósito comercial antes e após a moldagem por injeção.

Identificação	Pré injeção l (mm)	Pós Injeção l (mm)	Redução (%)
2A.2.5	1,14 ± 0,80	0,82 ± 0,56	28
2B.2.5	1,02 ± 0,88	0,71 ± 0,85	30
2A.2.8	1,17 ± 1,01	1,04 ± 0,72	27
2B.2.8	1,27 ± 1,03	0,94 ± 0,79	26
Compósito Comercial	1,02 ± 0,44	0,55 ± 0,28	46

Após conferir a integridade da PA66 e das fibras de poli(para-aramida), avaliou-se a qualidade da distribuição e da dispersão das fibras na matriz polimérica através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Devido ao elevado volume específico das fibras, as condições contendo 20% de fibra foram consideradas as mais críticas em relação a apresentar uma boa mistura distributiva e dispersiva. Assim, as Figura 5.13 e Figura 5.14 apresentam as imagens das superfícies crio-fraturadas para as condições contendo 20% de fibra, após o processamento via extrusão e injeção. Nota-se que as imagens não apresentam aglomerados, o que implica que as condições impostas durante os processamentos foram eficazes para se obter uma boa mistura distributiva e dispersiva, mesmo para as condições nas quais as fibras foram alimentadas no 8° barril.

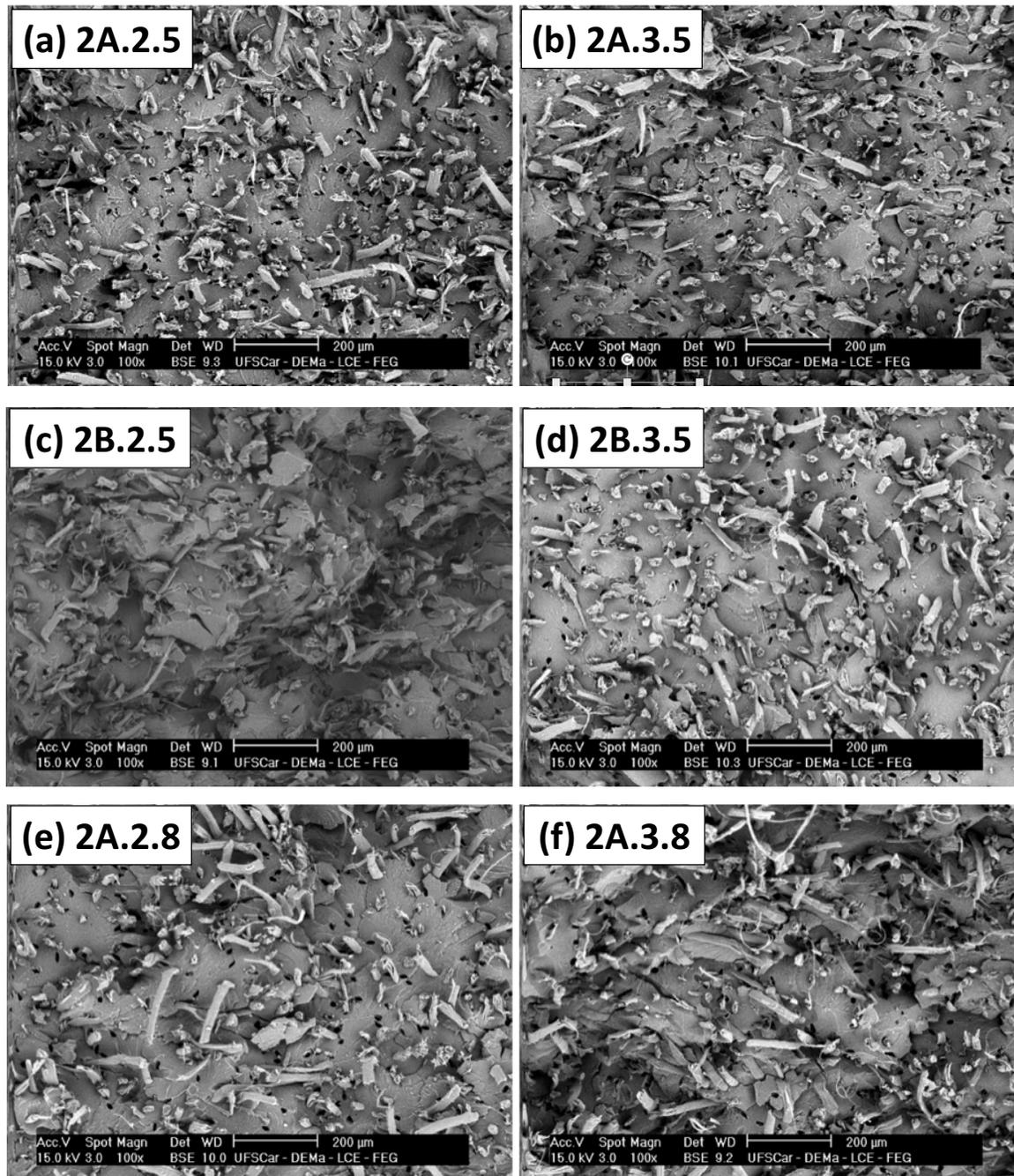


Figura 5.13 - Imagens obtidas no MEV das superfícies crio-fraturadas das amostras (a) 2A.2.5, (b) 2A.3.5, (c) 2B.2.5 e (d) 2B.3.5, (e) 2A.2.8, (f) 2A.3.8.

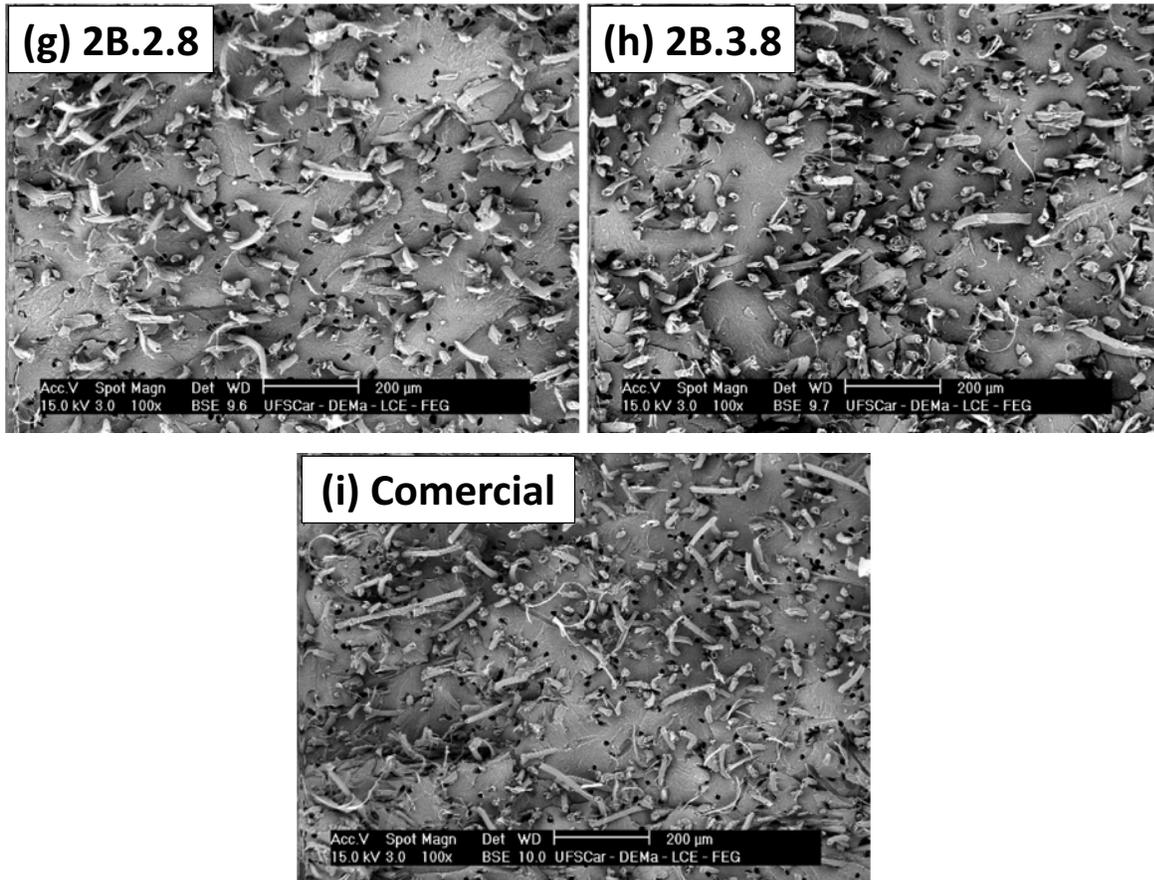


Figura 5.14 - Imagens obtidas no MEV das superfícies crio-fraturadas das amostras (g) 2B.2.8, (h) 2B.3.8 e (i) Compósito comercial.

Através das imagens de microscopia, também é possível inferir a respeito da adesão interfacial entre as fibras de poli(para-aramida) e a matriz de PA66. Esperava-se que o tratamento superficial das fibras resultasse em uma diferença na qualidade da adesão entre as fibras e a matriz. Entretanto, é possível observar, tanto nas fibras in natura (tipo A), quanto nas lavadas (tipo B) e comerciais, que a maioria das fibras foram arrancadas da matriz e que não há resina na superfície das fibras expostas. Ou seja, são imagens características de compósitos com má adesão entre as fibras e a matriz, uma vez que as cavidades remanescentes apresentam-se lisas e redondas e não foi observada uma região de continuidade entre os constituintes (região de transição) [45]. Tais características são

observadas nas Figura 5.15, nas quais são apresentados os comportamentos da adesão para as fibras in natura (a), daquelas cujo revestimento foi removido (b) e do compósito comercial (c).

Como discutido anteriormente, as fibras de poli(para-aramida) e a PA66 são materiais polares, enquanto que o revestimento superficial das fibras se trata de uma substância apolar. Essa substância, a qual presume-se que se manteria entre a superfície da fibra e a matriz, poderia prejudicar tanto uma adesão mecânica quanto química na interface. Dessa forma, acreditava-se que a remoção dessa substância, que poderia reduzir o contato, seria capaz de melhorar a adesão interfacial entre as fibras e a matriz de PA66. Entretanto, de acordo com as análises do MEV, a remoção desse revestimento das fibras através da lavagem, antes do processo de extrusão, não foi eficaz para promover melhoria na adesão. Essa inesperada semelhança entre a adesão da matriz com as fibras lavadas e não lavadas poderia estar relacionada: (1) com a possibilidade de o revestimento das fibras in natura (tipo A) ter sido eliminado na degasagem, durante a extrusão, devido a elevada temperatura de processo, a qual seria suficientemente alta para eliminar o revestimento de acordo com a análise de TGA do revestimento (Figura 5.6), condicionando ambos os tipos de fibra a ausência do revestimento; e (2) como a fibra apresenta uma superfície altamente cristalina, lisa e com poucos grupos funcionais reativos expostos (seção 3.2.1), isso poderia implicar que a remoção do revestimento poderia ser necessário mas não seria suficiente para resultar em uma mudança significativa na interface fibra-matriz.

Em relação ao compósito comercial, observam-se os mesmos comportamentos, de mistura distributiva e dispersiva e má adesão, do que os compósitos extrudados para este estudo.

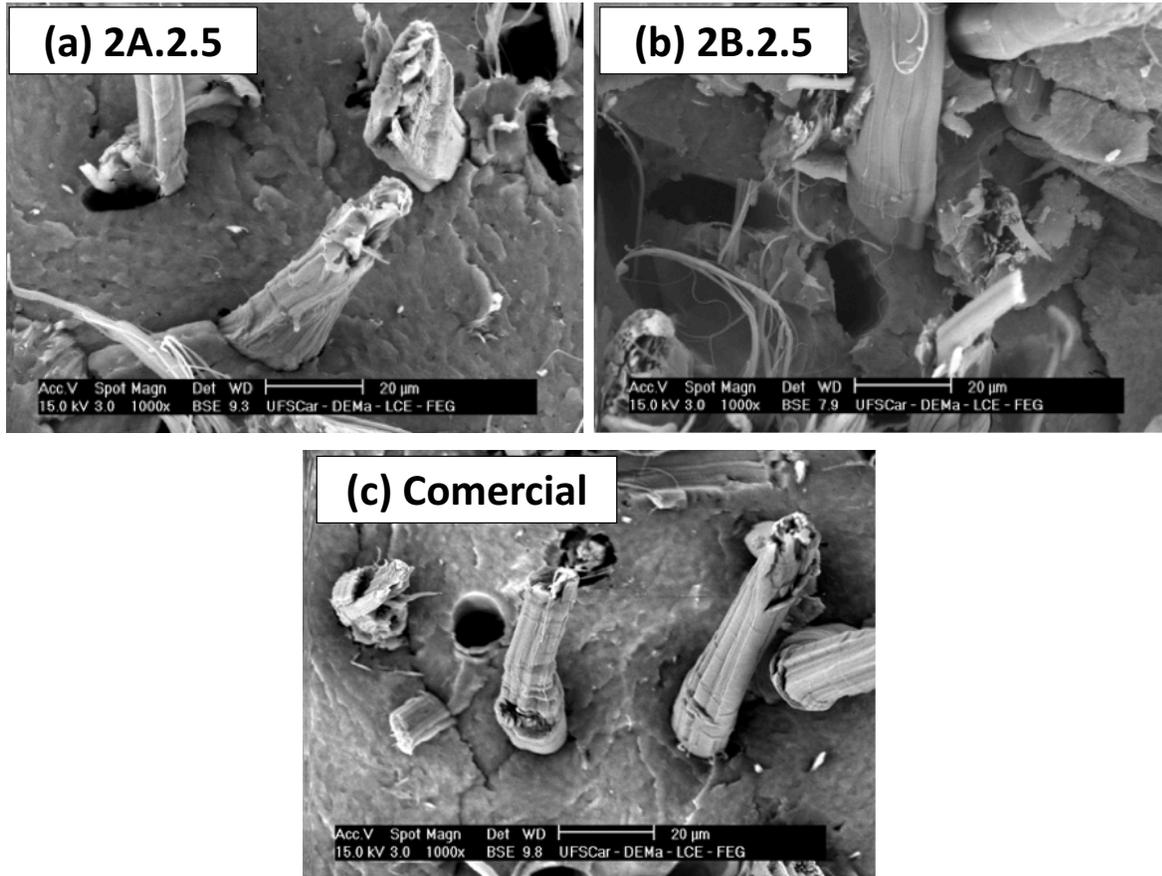


Figura 5.15 - Imagens de MEV das superfícies crio-fraturadas das amostras: (a) 2A.2.5, (b) 2B.2.5 e (c) Compósito comercial.

Com o objetivo de avaliar a eficácia das fibras de poli(para-aramida) como reforço mecânico nos compósitos com PA66, foram realizados ensaios de tração e de impacto nos compósitos estudados e comparados com as PA66 puras e com o compósito comercial. É importante ressaltar que as propriedades mecânicas são consequências dos efeitos anteriormente discutidos de concentração, tamanho das fibras, massa molar, mistura e adesão. Os valores obtidos de resistência à tração, % de alongamento na ruptura, módulo de elasticidade e resistência ao impacto são apresentados na Tabela 5.10 e serão discutidos individualmente a seguir.

Tabela 5.10 - Resultado dos ensaios mecânicos.

Identificação	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistência ao Impacto (kJ/m ²)
IV (PA.200)	88,097 ± 3,64	7,241 ± 4,30	3,537 ± 0,09	3,56 ± 0,25
V (PA.300)	87,441 ± 2,09	15,134 ± 1,08	3,451 ± 0,05	3,68 ± 0,20
1A.2.5	85,068 ± 2,28	3,510 ± 0,35	4,106 ± 0,19	3,03 ± 0,15
1A.3.5	94,826 ± 1,38	5,095 ± 0,44	4,075 ± 0,09	3,34 ± 0,27
1B.2.5	80,124 ± 6,33	2,968 ± 0,50	4,187 ± 0,15	3,13 ± 0,27
1B.3.5	80,127 ± 2,14	3,391 ± 0,19	4,086 ± 0,15	2,62 ± 0,13
1A.2.8	90,597 ± 1,49	3,933 ± 0,21	4,193 ± 0,13	3,7 ± 0,29
1A.3.8	88,339 ± 1,25	4,138 ± 0,28	4,004 ± 0,13	3,31 ± 0,38
1B.2.8	88,082 ± 2,68	3,895 ± 0,31	4,182 ± 0,10	3,6 ± 0,20
1B.3.8	86,227 ± 1,09	4,060 ± 0,28	4,153 ± 0,27	3,09 ± 0,22
2A.2.5	108,260 ± 0,98	4,758 ± 0,18	5,033 ± 0,12	5,41 ± 0,24
2A.3.5	109,652 ± 1,76	4,990 ± 0,12	5,060 ± 0,22	4,96 ± 0,22
2B.2.5	72,375 ± 4,15	1,857 ± 0,19	5,446 ± 0,20	6,67 ± 0,46
2B.3.5	67,905 ± 2,10	1,859 ± 0,12	5,101 ± 0,34	5,44 ± 0,37
2A.2.8	103,232 ± 3,88	4,513 ± 0,54	4,581 ± 0,18	5,47 ± 0,21
2A.3.8	96,676 ± 4,11	3,494 ± 0,30	5,115 ± 0,13	6,43 ± 0,43
2B.2.8	96,570 ± 5,30	3,451 ± 0,42	5,198 ± 0,17	6,05 ± 0,26
2B.3.8	103,160 ± 2,52	4,621 ± 0,40	4,721 ± 0,14	5,03 ± 0,27
Compósito Comercial	98,440 ± 2,18	6,230 ± 0,07	4,413 ± 0,08	4,89 ± 0,16

Resistência à tração

A Figura 5.16 apresenta os resultados obtidos de resistência à tração na ruptura, em conjunto com as massas molares viscosimétricas médias das amostras analisadas.

Assim, a partir dos valores apresentados, nota-se que, para a maioria das condições estudadas, a resistência dos compósitos é superior às PA66 puras, sugerindo que exista, mesmo que pequena, uma interação entre a fibra e a matriz,

caso contrário as fibras agiriam restritamente como concentradores de tensão, reduzindo a resistência da matriz. Os compósitos contendo 20% de fibras de poli(para-aramida), sem remoção do revestimento (in natura), que foram extrudados no 5º barril, tanto na velocidade de 200 rpm como a 300 rpm (2A.3.5 e 2A.2.5), foram aqueles que apresentaram as maiores resistências, com aumentos de 23 e 24% em relação a PA66 pura (PA.200). Em contraponto, os compósitos processados com as mesmas composições, porém com fibras submetidas à lavagem com detergente (2B.3.5 e 2B.2.5), apresentaram os menores valores de resistência, provavelmente como consequência da excessiva degradação sofrida pela matriz, o que provavelmente comprometeu sua resistência à tração. Para o compósito comercial, cuja concentração de fibra é 20%, esse aumento em relação à PA pura foi em torno de apenas 12%. Isso indica que, para a mesma concentração de 20% de fibra, foi possível obter valores de resistência à tração iguais ou superiores ao compósito comercial, sugerindo que as contribuições das fibras reutilizadas, como reforço mecânico nos compósitos processados, foram maiores.

Essa suposição pode ser observada comparando as resistências à tração do compósito comercial ($98,44 \pm 2,18$ MPa) e da amostra 2A.2.5 ($108,26 \pm 0,98$ MPa). Considerando que as concentrações de fibra são iguais (20%) e que as massas molares são similares, 18780 ± 680 g/mol para o comercial e 17770 ± 2510 g/mol para a amostra 2A.2.5, a resistência superior da formulação 2A.2.5 evidencia uma maior contribuição das fibras como reforço mecânico, possivelmente devido aos maiores comprimentos das fibras ($0,82 \pm 0,56$ mm contra $0,55 \pm 0,28$ mm do comercial).

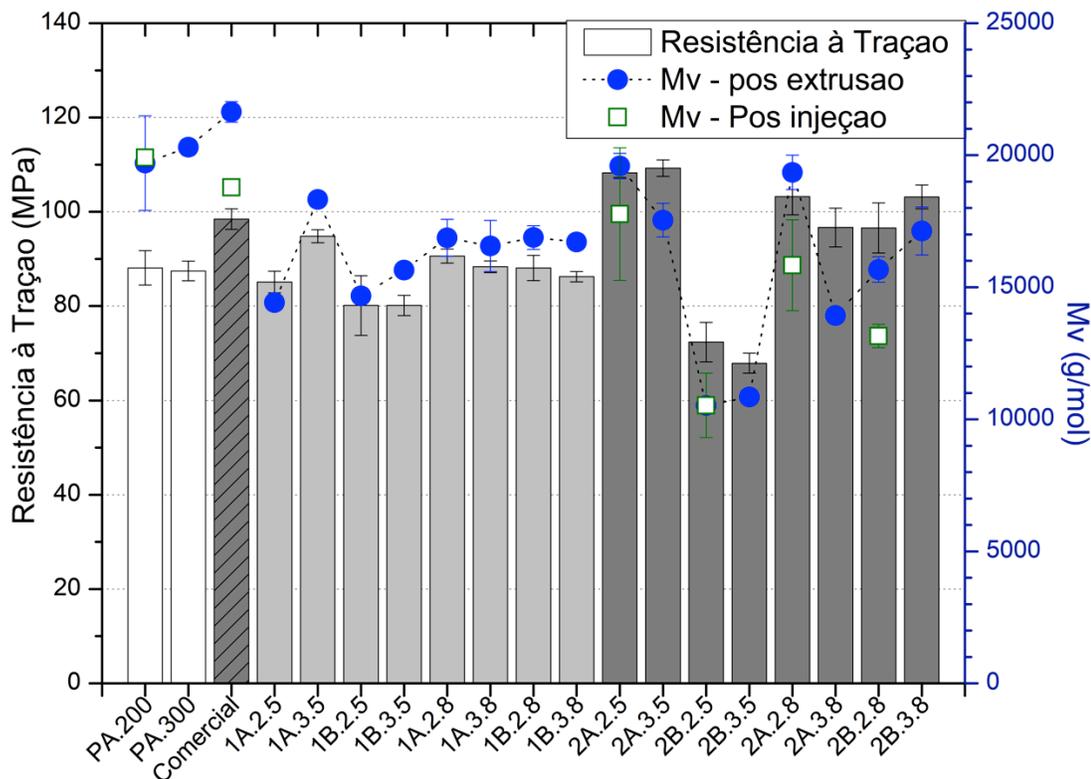


Figura 5.16 - Resistência à tração e massa molar viscosimétrica média das PA66 puras e dos compósitos de PA66/fibras de poli(para-aramida).

Para comparar as resistências à tração obtidas nos ensaios mecânicos com os diferentes modelos teóricos propostos, utilizaram-se as equações apresentadas na Tabela 5.11. A Tabela 5.12 apresenta as resistências à tração dos compósitos para cada um desses modelos, as devidas considerações utilizadas e os valores reais obtidos, para o compósito comercial e para a amostra 2A.2.5. Para os cálculos, utilizaram-se as propriedades do *grade Kevlar® 49* como referência da fibra de poli(para-aramida), sendo a resistência à tração de 2,9 GPa e a deformação na ruptura de 1,5% [23]. Em relação a PA66, utilizou-se a curva de tensão deformação obtida para a amostra PA.200, na qual a resistência à tração na deformação máxima da fibra (1,5%) foi 50 MPa. A concentração de fibra e o comprimento crítico (l_c) considerados foram de 20% e 0,265 mm, respectivamente. O fator de eficiência de orientação (f_o) foi 1, para a condição de

fibras perfeitamente alinhadas, $1/3$, para aleatórias em 1 plano e $1/6$ quando aleatórias em 3 direções. Como os teores de fibras utilizados nesse estudo foram medidos em massa e os cálculos teóricos utilizam a concentração em volume, utilizou-se para conversão os valores de densidade de $1,14 \text{ g/cm}^3$ para a PA66 [20] e $1,45 \text{ g/cm}^3$ para a fibra de poli(para-aramida) [23]. Dessa forma, os teores de 10 e 20%, em massa, de fibra correspondem à, aproximadamente, 8 e 16%, em volume.

Tabela 5.11 - Equações da resistência à tração de compósitos de acordo com os modelos propostos na seção 3.3.1.

Referência	Equação
(3.2)	$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma'_m (1 - V_f)$
(3.4)	$\sigma_c = \sigma_f V_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma'_m (1 - V_f)$
(3.6)	$\sigma_c = f_o \left(\sum_{l_i=l_{min}}^{l_i=l_c} \frac{l_i}{2l_c} \sigma_f V_{f,i} + \sum_{l_j=l_c}^{l_j=l_{max}} \left[1 - \frac{l_c}{2l_j}\right] \sigma_f V_{f,j} \right) + \sigma'_m V_m$

Primeiramente, verifica-se que existem diferenças significativas entre os valores calculados para cada modelo e em relação aos valores reais. Essas diferenças se devem às considerações de simplificação impostas em cada caso, conduzindo à valores divergentes do real. Dessa forma, a discussão dessas diferenças é de suma importância para compreender os efeitos envolvidos na resistência à tração dos compósitos.

Tabela 5.12 - Resistências à tração real e teórico dos compósitos de PA66/fibra de poli(para-aramida).

Equação	Comprimento da fibra	Orientação (f_o)	Resistência à tração (MPa)	
(3.2)	Contínua	Perfeitamente alinhada	518	
(3.4)	$l = \text{média, para todas as fibras}$	Perfeitamente alinhada	402 ($l = 0,55\text{mm}$)	441 ($l = 0,82\text{mm}$)
(3.6)	Distribuição ($l_i < l_c$ e $l_j > l_c$)	Perfeitamente alinhada	374	399
		Aleatória em 1 plano	153	161
		Aleatória em 3 direções	97	101
Valor Real			Comercial	2A.2.5
			98,440 ± 2,18	108,260 ± 0,98

Comparando os modelos entre si, observa-se que o primeiro modelo (Equação (3.2)), cujas fibras são contínuas e perfeitamente alinhadas, apresenta o maior valor calculado (518 MPa) e a maior diferença em relação aos reais. Essa diferença se deve principalmente devido à utilização de fibras curtas nesse trabalho. Esse efeito negativo do comprimento de fibras curtas pode ser facilmente notado a partir da resistência prevista pelo segundo modelo (Equação (3.4)).

Assim, utilizando o segundo modelo, observa-se que, além de uma acentuada redução em relação à fibra contínua, existe uma distinção entre os valores do compósito comercial e da amostra 2A.2.5, devido a diferença nos comprimentos médios de suas fibras. Como consequência dessa diferença, a amostra 2A.2.5, cujo comprimento médio é $0,82 \pm 0,56$ mm, apresenta uma resistência de 399 MPa, em contraponto ao menor comprimento médio das fibras do compósito comercial ($0,55 \pm 0,28$ mm), resultando em uma menor resistência prevista (374 MPa).

Em relação ao terceiro modelo (Equação (3.6)), observa-se que este é o que mais se aproxima das resistências reais dos compósitos, pois considera os efeitos de distribuição dos comprimentos das fibras e de orientação da fibra (f_o). Considerando apenas os efeitos da distribuição dos comprimentos de fibra,

observa-se pequenas reduções nos valores previstos em relação ao segundo modelo, no qual as fibras são consideradas todas com o mesmo comprimento. Essas reduções, que resultam nos valores de 153 e 161 MPa para o compósito comercial e para a amostra 2A.2.5, respectivamente, são consequências das concentrações de fibra cujos comprimentos estão abaixo do crítico ($l_i < l_c$), como pode ser observado nas curvas de distribuição dos comprimentos das amostras injetadas (Figura 5.17).

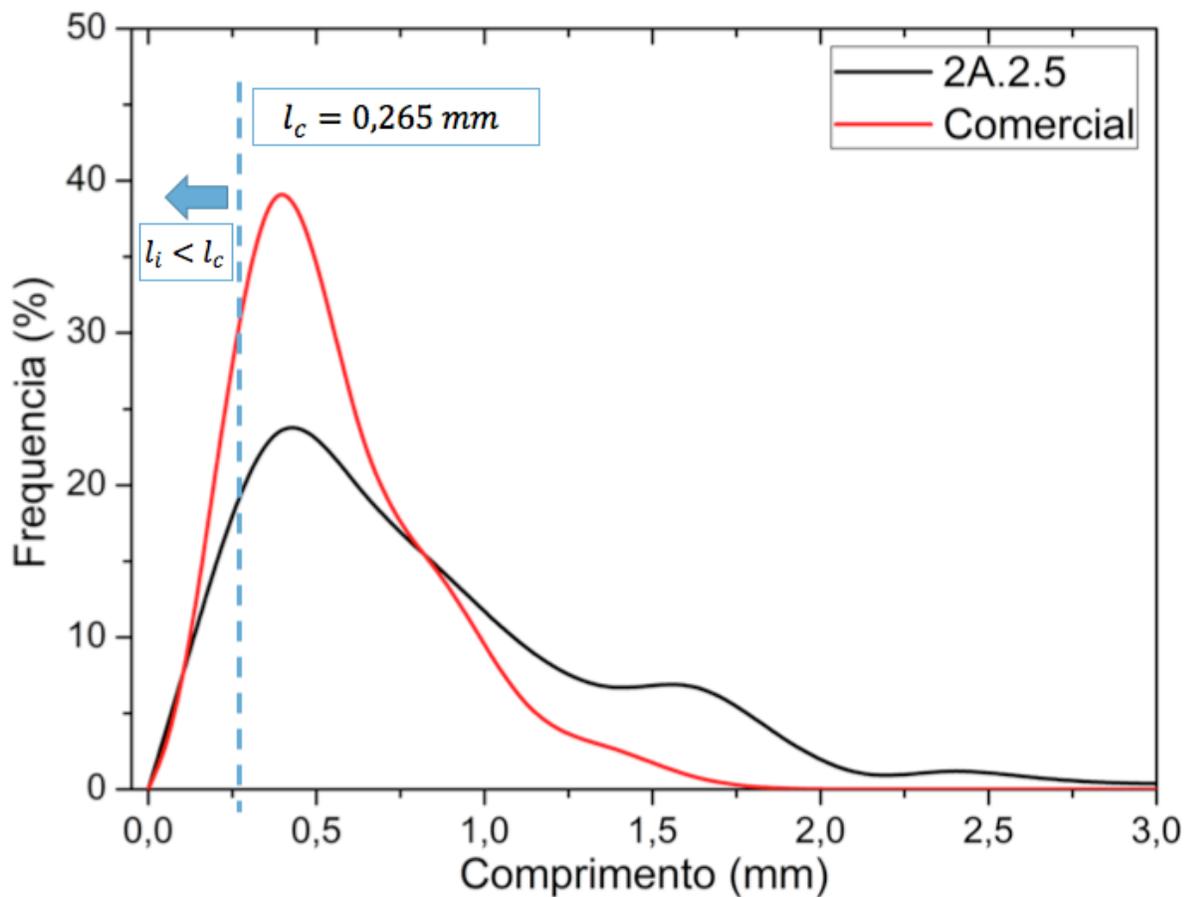


Figura 5.17 - Curvas da distribuição dos comprimentos das fibras de poli(para-aramida) do amostra 2A.2.5 e do compósito comercial.

Referente ao efeito de orientação das fibras, nota-se que a aleatoriedade provoca decréscimos acentuados nas resistências dos compósitos previstas,

atingindo valores próximos aos reais. Como discutido anteriormente (seção 3.4.2), os fluxos impostos pelo processo de moldagem por injeção podem resultar em diferentes níveis de orientação das fibras, os quais também podem variar ao longo das camadas da estrutura pele-núcleo [35,50]. Assim, considerando ambas as condições de aleatoriedade nas 3 direções e somente em 1 plano, os valores previstos de resistências à tração apresentam intervalos que variam de 153 a 97 MPa, para o compósito comercial, e de 161 a 101 MPa, para a amostra 2A.2.5. Observa-se que os valores reais de ambas as amostras estão contidos nesses intervalos, o que sugere que ambas apresentam contribuições da orientação das fibras na resistência à tração. Entretanto, esses modelos discutidos desconsideram os efeitos negativos de má adesão entre a fibra e a matriz, possíveis defeitos na peça, além da degradação da PA66 sofrida durante os processamentos, a qual foi comprovada pelas análises de massa molar, e possíveis efeitos de fragilização da fibra de poli(para-aramida).

Assim, a fim de obter modelos cada vez mais próximos das condições reais, Templeton [96] propôs a introdução da contribuição da interface fibra-matriz nos cálculos através de um parâmetro de ajuste conhecido como fator de eficiência de adesão (B), no qual esse valor é sempre menor que a unidade ($B < 1$) e depende do par polímero-fibra. Entretanto, as discussões na literatura a respeito desse fator ainda são escassas.

Sabendo que a maioria dos compósitos estudados apresentaram melhoria na resistência à tração em relação a PA66 pura e são condizentes com os valores previstos pelos modelos teóricos, propôs-se avaliar se as amostras apresentaram resultados diferentes estatisticamente entre si. Para isso, realizou-se o teste de Tukey (Tabela 5.13), o qual confirmou as diferenças estatísticas entre as amostras. Assim, utilizou-se o Diagrama de Pareto com o objetivo de avaliar quais foram os efeitos individuais e de interação das variáveis independentes que mais influenciam na resistência à tração.

Tabela 5.13 - Classificação estatística de acordo com o teste de teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação à resistência à tração.

Identificação	Resistência à Tração (MPa)	Grupo Estatístico
1A.2.5	85,07	c
1A.3.5	94,83	e,f
1B.2.5	80,12	b
1B.3.5	80,13	b
1A.2.8	90,60	d,e
1A.3.8	88,34	c,d
1B.2.8	88,08	c,d
1B.3.8	86,23	c,d
2A.2.5	108,26	h
2A.3.5	109,65	h
2B.2.5	72,37	a
2B.3.5	67,90	a
2A.2.8	103,23	g
2A.3.8	96,68	f
2B.2.8	96,57	f
2B.3.8	103,16	g

A partir do diagrama de Pareto (Figura 5.18), observa-se que a resistência à tração apresenta influência estatisticamente significativa em relação aos efeitos individuais do tipo de fibra utilizado (não lavada ou lavada por detergente), seguida da concentração e do ponto de alimentação das fibras. A rotação não apresenta influência estatisticamente significativa.

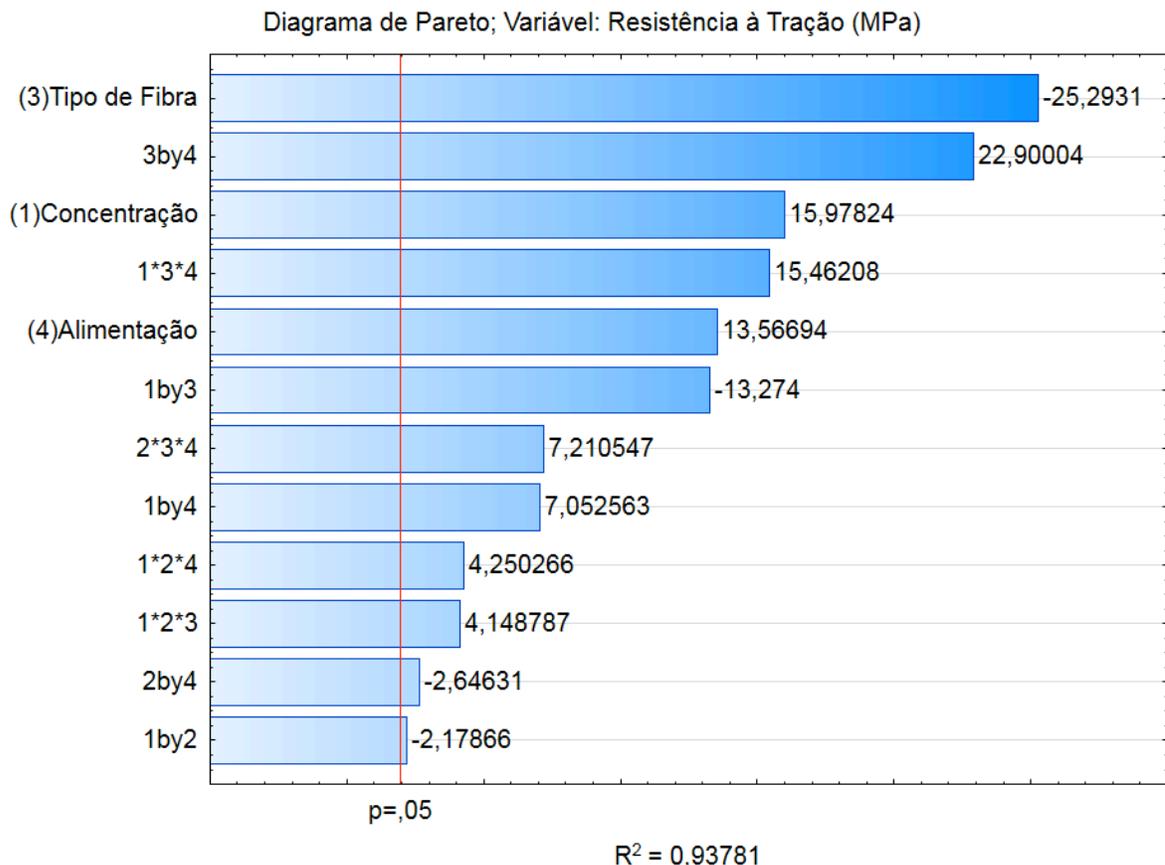


Figura 5.18 - Diagrama de Pareto da resistência à tração para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação das fibras.

Em conjunto com o diagrama de Pareto, a Figura 5.19 apresenta os efeitos individuais das variáveis independentes na resistência à tração dos compósitos de PA66/poli(para-aramida) processados em laboratório. Observa-se que o uso das fibras lavadas (B) apresenta uma tendência em reduzir a resistência à tração dos compósitos, relativo àqueles reforçados com fibras não lavadas (A). Sabe-se que esse mesmo efeito ocorre em relação a massa molar viscosimétrica média (Figura 5.8), na qual o uso de fibras lavadas tende a acarretar menor massa molar da PA66. Além disso, conforme é sugerido pelas imagens de MEV, as fibras in natura (tipo A) e as lavadas (tipo B) não apresentam diferenças aparentes na distribuição,

dispersão e na adesão, o que induz a suspeitar-se que a influência do tipo de fibra esteja diretamente relacionada com a massa molar da matriz e, assim, o comportamento da resistência à tração dos compósitos de PA66/poli(para-aramida) seja decorrência direta desta variável.

Para confirmar tal tendência, realizaram-se os testes de correlação de Spearman entre a resistência à tração e a massa molar da PA66, os quais confirmaram as fortes relações positivas. Dessa forma, os resultados sugerem que a variação da resistência à tração dos compósitos seria decorrência das influências do ponto da alimentação da fibra e do tipo de fibra utilizado (lavada ou não por detergente) nas massas molares da matriz de PA66 e não função direta das variáveis estudadas. Em comparação à alimentação no 8º barril, a alimentação no 5º barril tem a tendência de apresentar menor resistência à tração, assim como menor massa molar.

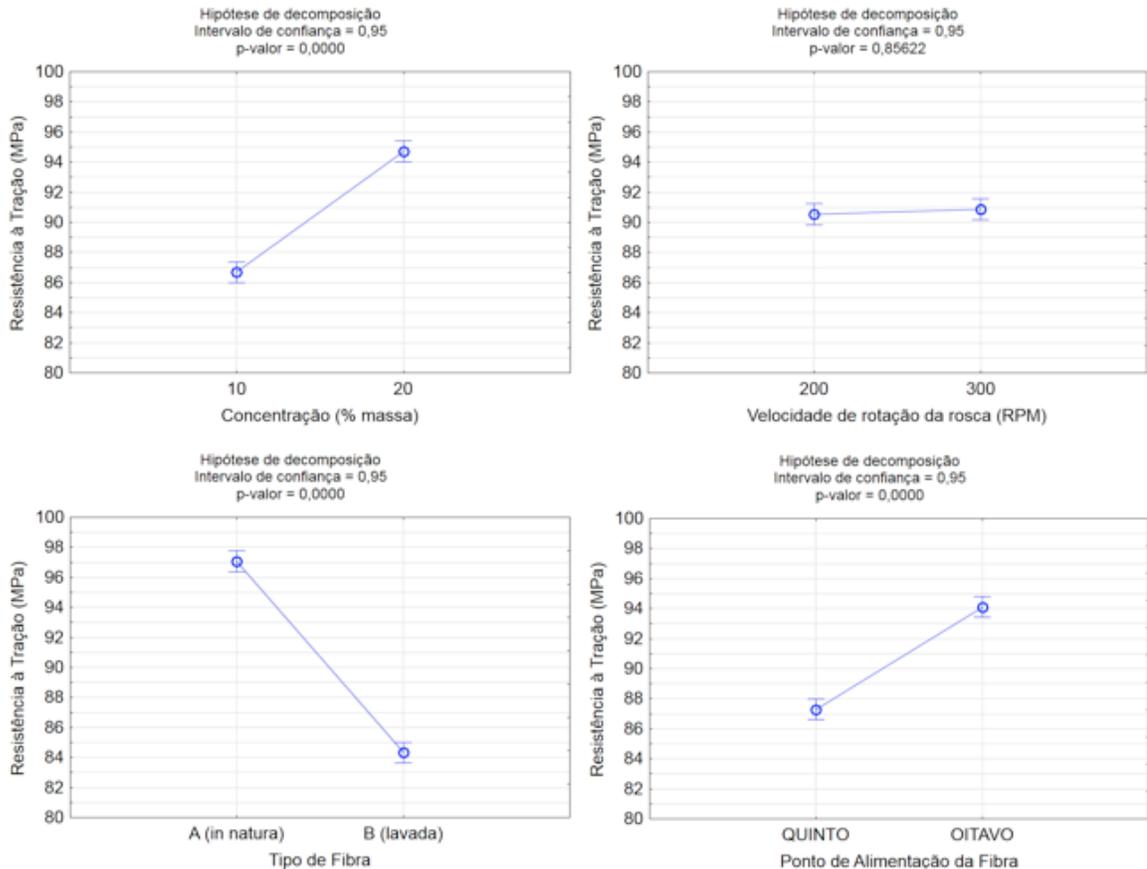


Figura 5.19 - Efeitos individuais das condições de extrusão na resistência à tração dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).

Para a concentração de fibra de poli(para-aramida), assim como esperado pelas equações de previsão das propriedades mecânicas apresentadas no item 3.3.1, o aumento do teor de fibra tende a elevar a resistência à tração. Observa-se pelo gráfico dos valores de resistência à tração, apresentados na Figura 5.16, que, para todas as condições, o aumento de 10% de fibra para 20% resulta no aumento da resistência, com exceção das condições de fibras lavadas alimentadas no 5º barril (1B.2.5, 1B.3.5, 2B.2.5 e 2B.3.5). Nesses casos, o efeito negativo na resistência à tração devido a degradação da matriz excede o efeito positivo do aumento do teor de fibra, resultando na redução da resistência.

Deformação na ruptura

Para os valores de deformação na ruptura, como apresentados na Figura 5.20, nota-se que os compósitos tendem a falhar mecanicamente quando solicitados por tração em deformações menores do que as PA66 puras. Assim como esperado, a presença das fibras resulta na redução da ductilidade do compósito, reduzindo seus valores em até 88% (2B.3.5). Tal comportamento é esperado devido ao elevado volume das fibras em relação a matriz, resultando em alguns pontos concentradores de tensão devido a possíveis aglomerados, e à redução da massa molar da matriz, a qual é intensificada pela presença das fibras, como discutido anteriormente. Observa-se também que os menores valores de deformação na ruptura correspondem às condições com as menores massas molares (2B.2.5 e 2B.3.5). Em relação ao compósito comercial, sua deformação na ruptura é superior a todos os compósitos estudados, possivelmente devido a sua massa molar superior. A adesão da fibra também exerce influência na deformação, de maneira que a boa adesão restringe a mobilidade da matriz, resultando em deformações na ruptura inferiores. Entretanto, de acordo com as imagens de MEV, não foi possível observar diferença de adesão entre as amostras.

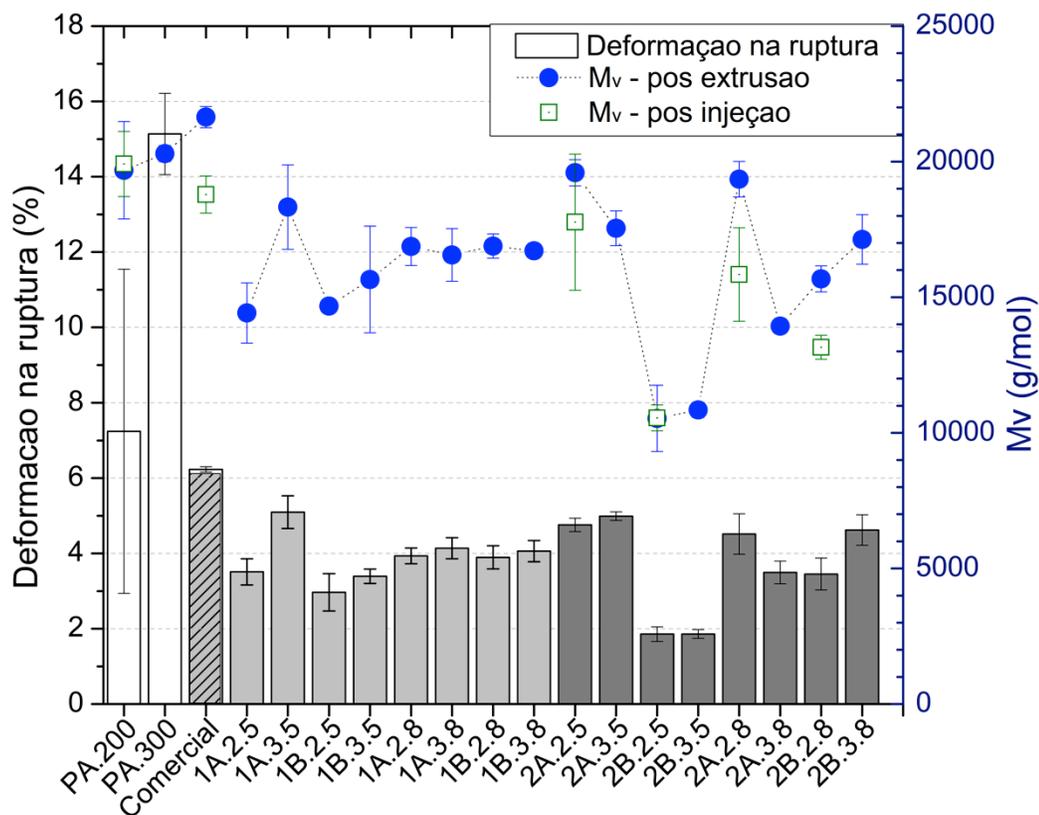


Figura 5.20 - Deformações na ruptura e massas molares viscosimétricas médias para as PA66 puras e compósitos de PA66/fibras de poli(para-aramida).

De maneira análoga a resistência à tração, realizou-se o Teste de Tukey (Tabela 5.14) para verificar se os valores das médias obtidos de deformação na ruptura são estatisticamente diferentes. Sabendo que as médias são estatisticamente diferentes entre si, realizou-se o diagrama de Pareto (Figura 5.21), no qual concluiu-se que, dentre as variáveis independentes estudadas, todas as variáveis apresentaram influência estatisticamente significativa, sendo a mais significativa o tipo de fibra utilizada, provavelmente devido aos efeitos na massa molar.

Tabela 5.14 - Classificação estatística de acordo com o teste de teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação à deformação na ruptura.

Identificação	Deformação na ruptura (%)	Grupo Estatístico
1A.2.5	3,51	c,d
1A.3.5	5,09	i
1B.2.5	2,97	b
1B.3.5	3,39	b,c
1A.2.8	3,93	d,e
1A.3.8	4,14	e,f,g
1B.2.8	3,89	c,d,e
1B.3.8	4,06	e,f
2A.2.5	4,76	h,i
2A.3.5	4,99	h,i
2B.2.5	1,86	a
2B.3.5	1,86	a
2A.2.8	4,51	f,g,h
2A.3.8	3,49	c,d
2B.2.8	3,45	b,c,d
2B.3.8	4,62	g,h,i

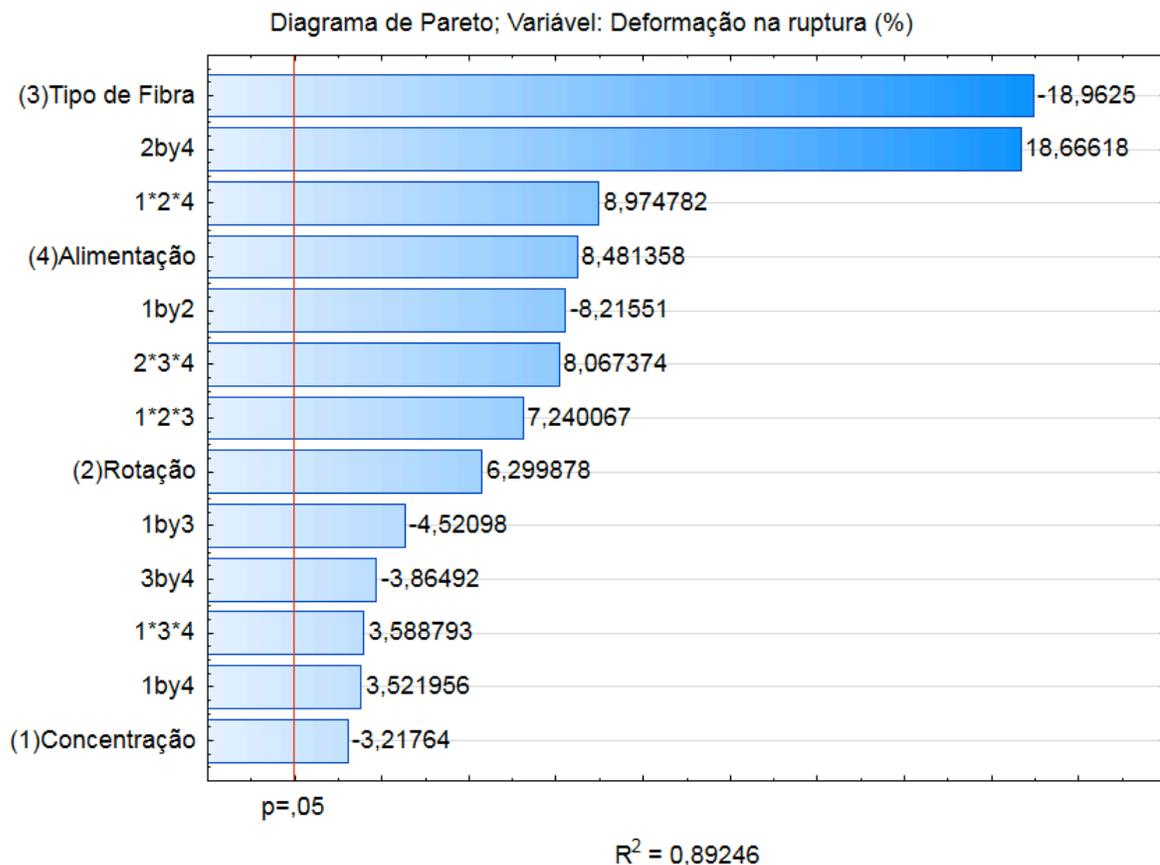


Figura 5.21 - Diagrama de Pareto da deformação na ruptura para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação da fibra.

A Figura 5.22 apresentam os efeitos individuais das variáveis de composição e de processo, utilizadas durante o processamento via extrusão, na deformação na ruptura dos compósitos de PA66/fibras de poli(para-aramida). Nota-se que os efeitos individuais de cada variável independente se comportam de maneira semelhante aos efeitos das variáveis nas massas molares pós extrusão. Dessa forma, acredita-se que a variação da massa molar da PA66 que controla majoritariamente o comportamento da deformação na ruptura dos compósitos. O teste de correlação de Spearman (Tabela 5.15) apresentou fortes

relações positivas entre os valores de deformação na ruptura e a massa molar da PA66.

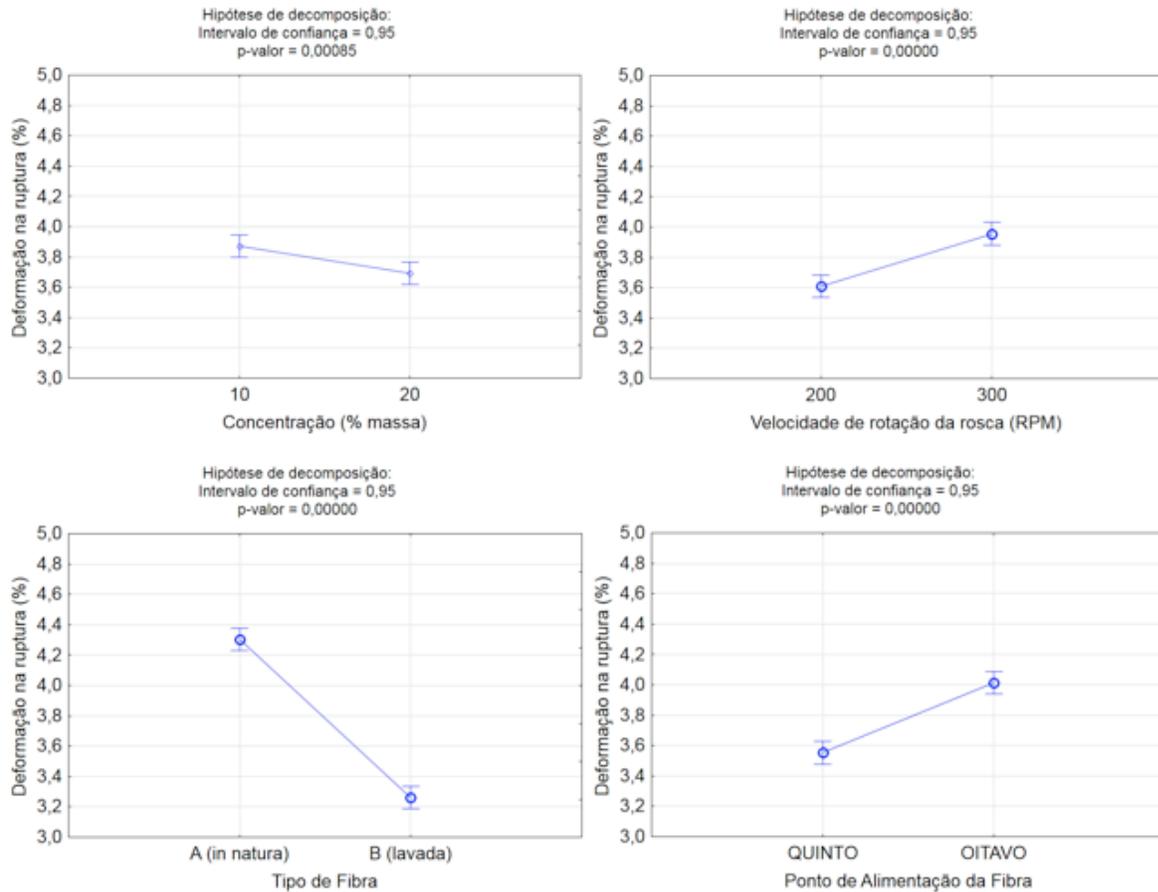


Figura 5.22 - Efeitos individuais das condições de extrusão na deformação na ruptura dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).

Tabela 5.15 - Teste de correlação de Spearman entre as variáveis de deformação na ruptura e massa molar viscosimétrica média para as concentrações de 10 e 20% de fibra de polipara-aramida).

Concentração de fibra (%)	Rô de Spearman	p-valor
10%	0,7060	0,00
20%	0,8387	0,00

Módulo de elasticidade

Os valores obtidos para o módulo de elasticidade são apresentados na Figura 5.23. Observa-se que os módulos dos compósitos estudados foram todos superiores às PA66 puras, o que indica que os compósitos são mais rígidos, conforme esperado. Além disso, os valores aumentaram com adição de maiores teores de fibra, sendo os compósitos com 20% mais rígidos que o compósito comercial. Dentre as condições estudadas, a 2B.2.5 é responsável pelo maior valor de módulo de elasticidade, correspondendo a aproximadamente 54% de aumento em relação a matriz pura.

Em relação aos valores teóricos, assim como o esperado, os módulos de elasticidade dos compósitos estudados se mantiveram dentro dos intervalos previstos de 3,8 a 14 GPa, para 10% de fibra, e 4,2 a 25,1 GPa, para 20%. Para obter esses intervalos, aplicou-se as Equações (3.8) e (3.9), para os limites inferiores e superiores do módulo, respectivamente. Para os cálculos, os módulos da fibra de poli(para-aramida) e da PA66 utilizados foram de 135 GPa [23] e 3,5 GPa, respectivamente, sendo este último extraído da curva tensão deformação da amostra PA.200. Da maneira análoga aos cálculos de resistência à tração, os teores de fibra foram convertidos de massa para volume.

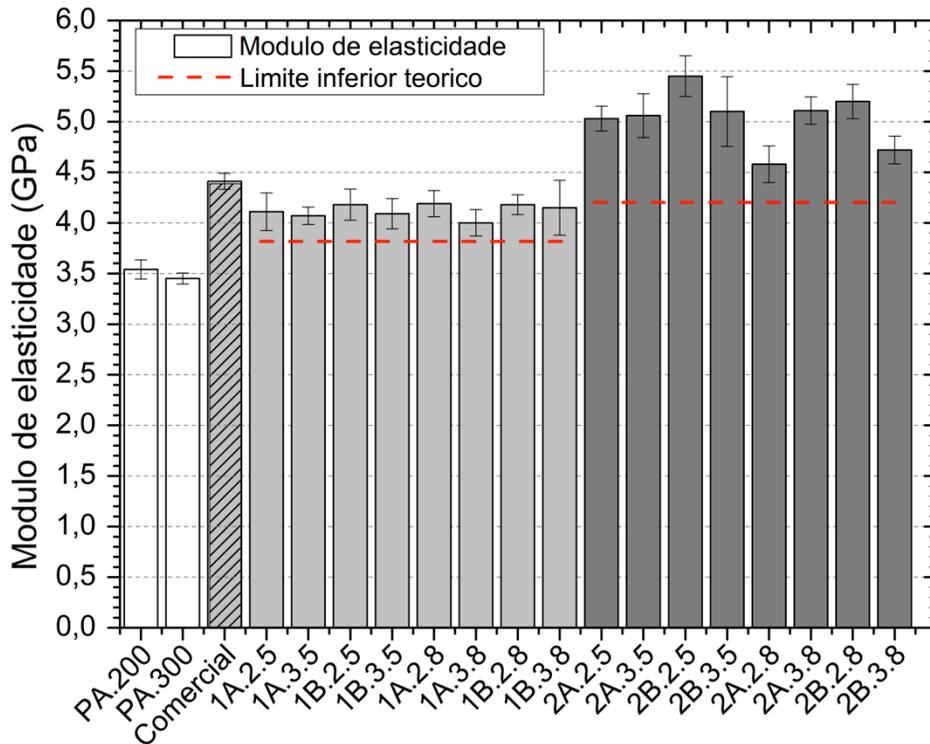


Figura 5.23 - Módulo de elasticidade das PA66 puras e dos compostos de PA66/poli(para-aramida).

De acordo com o teste de Tukey, como apresentado na Tabela 5.16, os módulos de elasticidade apresentaram poucos grupos estatisticamente diferentes, o que poderia implicar que, ao contrário da resistência à tração, essa propriedade pode não ser tão sensível às variáveis utilizadas para este estudo. Nota-se, pelo teste de Tukey, que todas as amostras contendo 10% de fibra estão contidas no mesmo grupo estatístico. Assim, para auxiliar no entendimento de quais variáveis independentes são mais significativas para o módulo de elasticidade utilizou-se o diagrama de Pareto, como apresentado na Figura 5.24.

Tabela 5.16 - Classificação estatística de acordo com o teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação ao módulo de elasticidade.

Identificação	Módulo de elasticidade (MPa)	Grupo Estatístico
1A.2.5	4.11	a
1A.3.5	4.07	a
1B.2.5	4.19	a
1B.3.5	4.09	a
1A.2.8	4.19	a
1A.3.8	4.00	a
1B.2.8	4.18	a
1B.3.8	4.15	a
2A.2.5	5.03	c
2A.3.5	5.06	c
2B.2.5	5.45	e
2B.3.5	5.10	c
2A.2.8	4.58	b
2A.3.8	5.12	c
2B.2.8	5.20	c.d
2B.3.8	4.72	b

Pelo diagrama de Pareto, observa-se que todas as variáveis independentes são estatisticamente significativas para o módulo de elasticidade, sendo a influência da concentração de fibra muito superior às demais variáveis. Tal comportamento pode ser melhor observado nos efeitos individuais de cada variável independente, apresentada na Figura 5.25. Nota-se que o aumento da concentração de fibra tende a resultar em compósitos cada vez mais rígidos. Em relação à influência das outras variáveis independentes, todos os compósitos contendo 10% de fibra estão contidos no mesmo grupo estatístico (Tabela 5.16), o que implica que estes são estatisticamente iguais, sendo as influências das

demais variáveis independentes estatisticamente insignificantes dentro desse grupo. Acredita-se que o módulo varia de maneira irregular, provavelmente devido às variabilidades de composição. Para as composições teóricas de 20% de fibra, nota-se que a amostra 2A.2.8 apresenta a menor concentração real de fibra ($16,2 \pm 0,4\%$ - Tabela 5.3) e, conseqüentemente, o menor módulo de elasticidade.

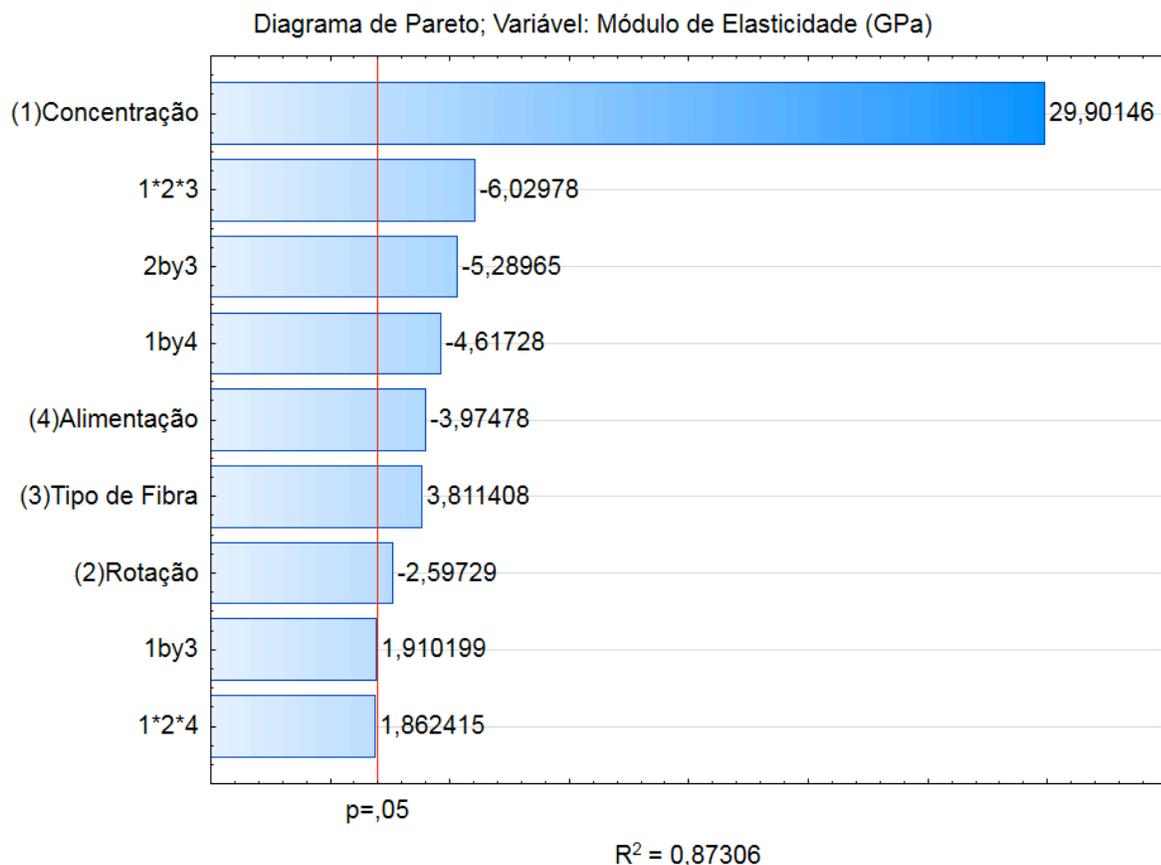


Figura 5.24 - Diagrama de Pareto do módulo de elasticidade para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação das fibras.

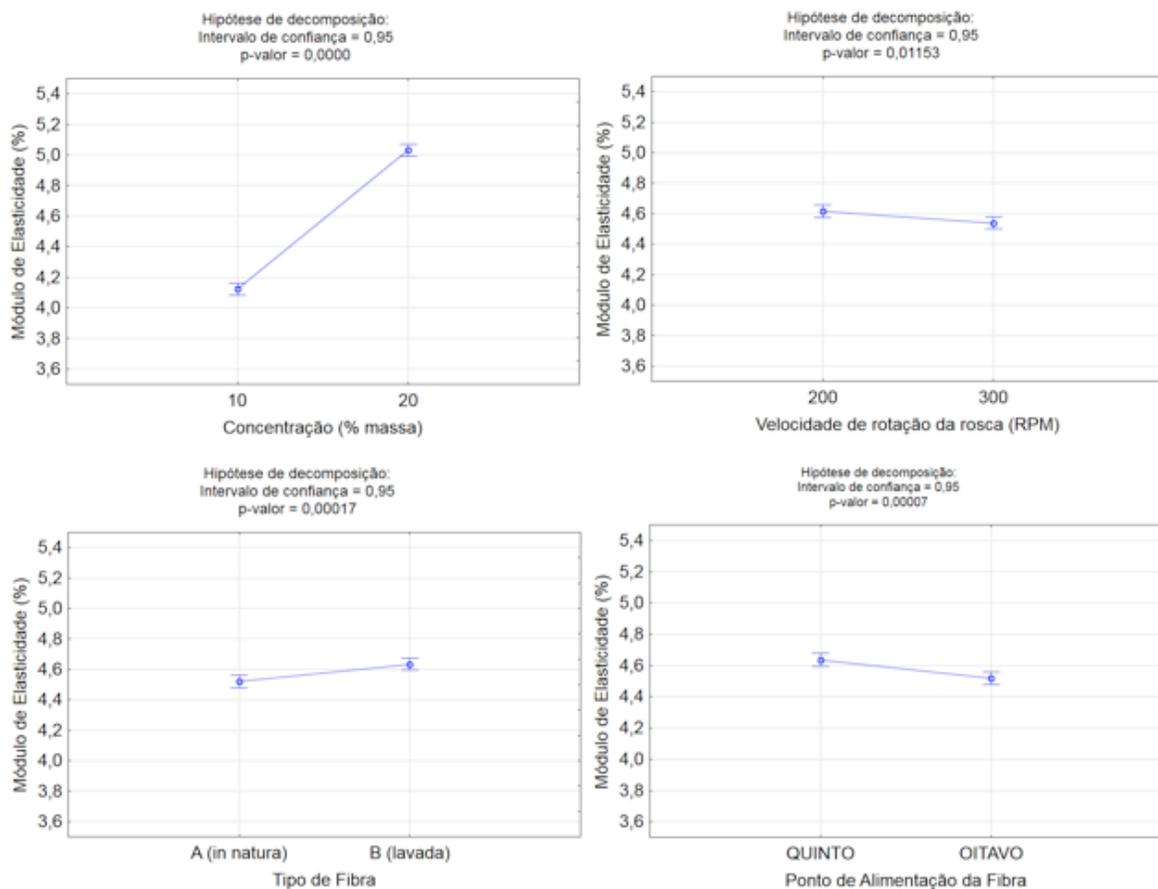


Figura 5.25 - Efeitos individuais das condições de extrusão no módulo de elasticidade dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).

Assim, em relação às propriedades mecânicas de tração dos compósitos de PA6/poli(para-aramida), obteve-se, em geral, materiais mais frágeis e rígidos do que a PA66 pura, sendo possível, em determinadas condições, atingir valores de módulo e resistência à tração na ruptura superiores ao compósito comercial.

Resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe, da PA66 e dos compósitos estudados são apresentados na Figura 5.26 em conjunto com as massas molares viscosimétricas médias obtidas após a moldagem por injeção, seguido do teste de Tukey (Tabela 5.17). Primeiramente, observa-se um significativo aumento da resistência ao impacto com o teor de fibra. Os compósitos

com 10% de fibra de poli(para-aramida) apresentaram resistência ao impacto iguais ou menores às PA66 puras (PA.200 e PA.300), enquanto que os compósitos com 20% de fibra apresentaram valores superiores tanto às PA66 puras quanto em relação ao compósito comercial. Dentre os compósitos estudados, o que apresentou a melhor condição para resistência ao impacto foi a condição 2B.2.5, com $6,67 \pm 0,46 \text{ kJ/m}^2$, correspondente à 87% de aumento em relação à PA66 pura (PA.200). É importante destacar que para os compósitos contendo 20%, em massa, de fibra, foi possível obter aumento da rigidez e da resistência ao impacto, em comparação com a PA66 pura. Nota-se que a mesma amostra 2B.2.5 também foi a amostra que apresentou o maior valor de módulo de elasticidade.

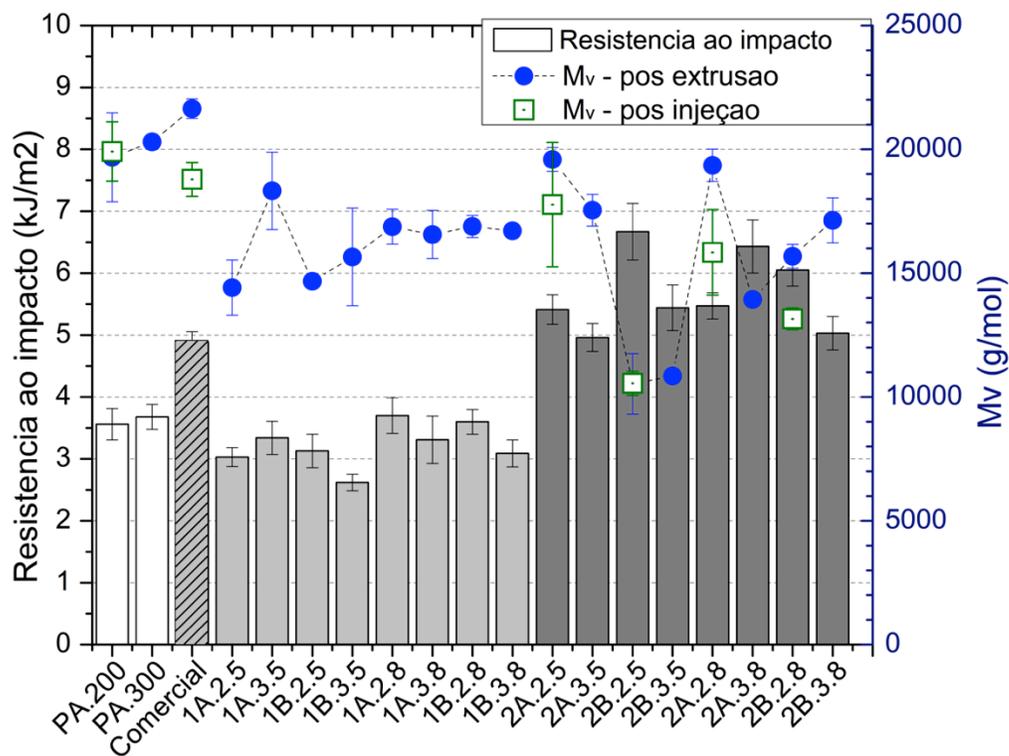


Figura 5.26 – Resistência ao impacto das PA66 puras e dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).

Tabela 5.17 - Classificação estatística de acordo com o teste de Tukey para os compósitos de PA66/poli(para-aramida) extrudados em relação à resistência ao impacto.

Identificação	Resistência ao Impacto (kJ/m ²)	Grupo Estatístico
1A.2.5	3,03	a,b
1A.3.5	3,34	b,c
1B.2.5	3,13	b
1B.3.5	2,62	a
1A.2.8	3,7	c
1A.3.8	3,31	b,c
1B.2.8	3,6	c
1B.3.8	3,09	b
2A.2.5	5,41	e,f
2A.3.5	4,96	d
2B.2.5	6,67	h
2B.3.5	5,44	e,f
2A.2.8	5,47	f
2A.3.8	6,43	g,h
2B.2.8	6,05	g
2B.3.8	5,03	d,e

Sabe-se que a energia de impacto absorvida em compósitos reforçados com fibras é decorrente, principalmente, pelo desacoplamento interfacial fibra-matriz, fricção pós desacoplamento, mecanismos de microdeformação da matriz, deformação plástica da fibra, fratura da fibra e arrancamento da fibra. Tais mecanismos são relacionados principalmente com o volume e comprimento de fibra e da adesão interfacial entre a matriz e a fibra. Entretanto, ao contrário do que ocorre com a propriedade de resistência à tração, a qual pode-se prever tal propriedade através das resistências da matriz e da fibra, além de fatores como o comprimento e orientação das fibras, a previsão da resistência ao impacto de

compósitos reforçados com fibras curtas é dificultada pela complexidade dos diversos mecanismos que ocorrem [97].

Sabendo os principais mecanismos de absorção de energia de impacto, espera-se que a resistência ao impacto seja elevada com o aumento da deformação plástica da matriz, presença de interfaces fracas e arrancamento de fibras [27,98–100]. De acordo com a literatura, nos compósitos com fibras curtas, a propagação de uma fratura e, conseqüentemente, a resistência ao impacto em corpos entalhados é elevada com o aumento do comprimento da fibra, sendo máximo quando o comprimento é igual ou superior ao crítico (l_c) [27]. Em relação ao volume de fibra, a literatura destaca que existe uma faixa de concentração em que presença de reforço aumenta a resistência ao impacto. Essa concentração é caracterizada por fibras relativamente espaçadas, em que tanto os mecanismos de deformação da matriz quanto os de desacoplamento e arrancamento das fibras são favorecidos, o que resultaria no aumento da resistência ao impacto [98,99,101].

A literatura mostra que em baixas concentrações, as fibras podem agir apenas como pontos concentradores de tensão, favorecendo a propagação da trinca, reduzindo a energia absorvida durante o impacto e, conseqüentemente, a resistência ao impacto [98,99,101]. Essa relação poderia explicar os menores valores de RI obtidos para as amostras contendo 10% de fibra de poli(para-aramida). Em contraponto, a partir de teores muito elevados, o excesso de fibra pode formar aglomerados, resultando em níveis inferiores de energia de impacto absorvida durante o desacoplamento, além de restringirem a deformação plástica da matriz, diminuindo conseqüentemente a resistência ao impacto [98,99].

Em suma, a resistência ao impacto é influenciada tanto pelas condições da matriz e da concentração, tamanho, orientação, distribuição e dispersão das fibras, quanto pela adesão interfacial fibra-matriz. Sabe-se que essas características podem ser influenciadas pelas variáveis de composição e de processamento e, assim, espera-se que haja uma relação entre a resistência ao impacto dos compósitos processados e as condições utilizadas [17,97].

Referente à massa molar da matriz, a literatura destaca que o valor de RI seja maior com o aumento da massa molar [13]. Para verificar se ocorre essa relação nos resultados obtidos, realizou-se o teste de correlação de Spearman, cujas respostas são apresentadas na Tabela 5.18. Nota-se que os valores de resistência ao impacto contendo 10% de fibra apresentam uma relação positiva e mediana com a massa molar da PA66. Sugere-se que essa relação possa ser explicada pela possibilidade das amostras contendo 10% de fibra apresentarem uma qualidade de mistura semelhantes entre si, resultando com isso em uma dependência mais nítida das condições da PA66. Para os compósitos com 20% de fibra, essa relação é negativa, efeito oposto ao esperado, possivelmente devido aos demais efeitos, como adesão e comprimento, orientação, distribuição e dispersão das fibras, serem mais significativos para essas condições.

Tabela 5.18 - Teste de correlação de Spearman entre as variáveis de resistência ao impacto e massa molar viscosimétrica média para as concentrações de 10 e 20% de fibra de polipara-aramida).

Concentração de fibra (%)	Rô de Spearman	p-valor
10%	0,5700	0,00
20%	-0,5400	0,00

Da mesma maneira do que para as demais propriedades, utilizou-se o diagrama de Pareto (Figura 5.27) para verificar quais as variáveis independentes mais influenciam a resistência ao impacto. Nota-se que, segundo o diagrama de Pareto, a concentração de fibra é a variável mais influente, seguido da velocidade de rotação da rosca e pelo ponto de alimentação das fibras. O tipo de fibra utilizada não apresentou diferença estatística significativa para essa propriedade. Assim, acredita-se que a concentração de fibra seja a variável dominante para os valores de resistência ao impacto, sendo secundários os efeitos em relação às diferenças de massas molares da matriz, adesão fibra-PA66 na interface e orientação, comprimento médio, distribuição e dispersão das fibras.

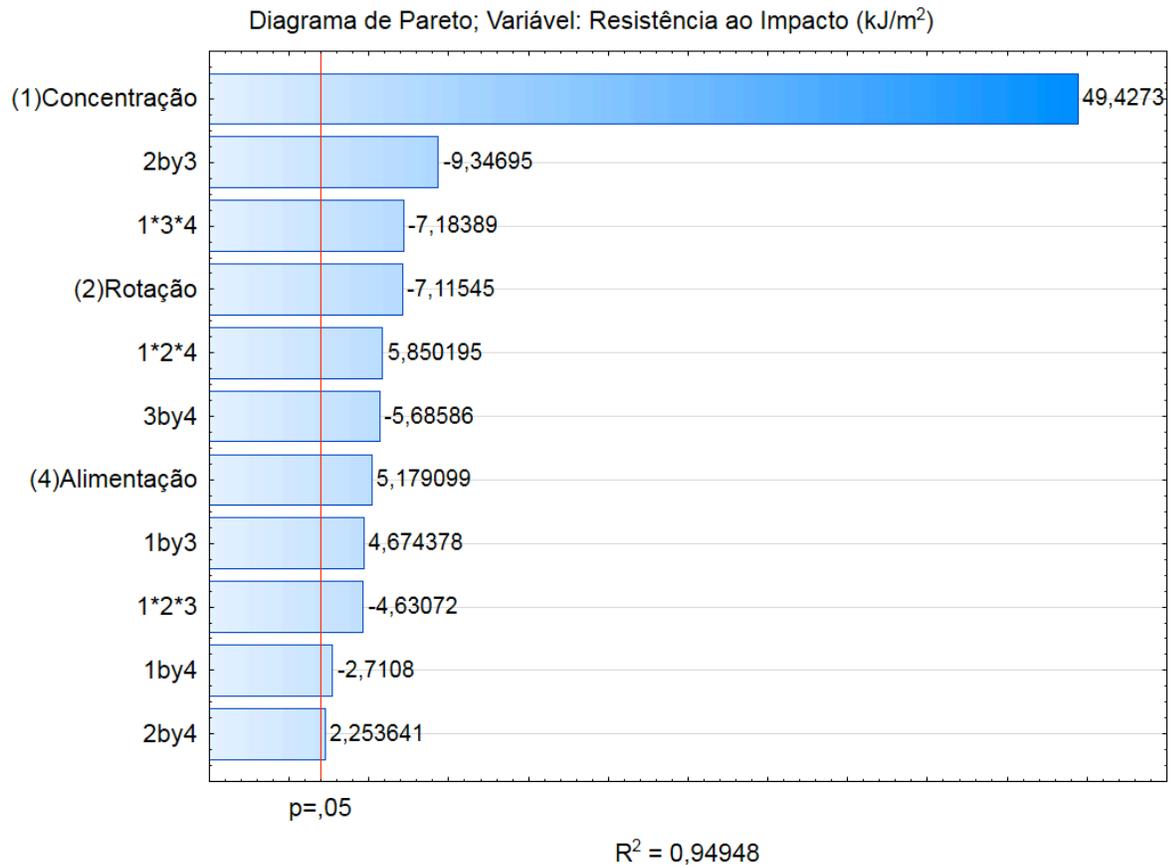


Figura 5.27 - Diagrama de Pareto da resistência ao impacto para as condições utilizadas no processo de extrusão, onde as variáveis independentes são (1) concentração de fibra, (2) velocidade de rotação da rosca, (3) tipo de fibra e (4) ponto de alimentação das fibras.

Por fim, para compreender melhor os efeitos das variáveis estudadas na resistência ao impacto, as Figura 5.28 apresentam os efeitos individuais de cada variável. Observa-se que, assim como observado no diagrama de Pareto, o efeito da concentração de fibra é o efeito dominante na resistência ao impacto, sendo a resistência elevada com o aumento na concentração de fibra. Em relação às demais variáveis, observa-se apenas variações discretas, como o aumento da resistência ao impacto com a alimentação no 8º barril e com o aumento da velocidade de rotação. Acredita-se que esses efeitos discretos estejam

relacionados com as influências destes nas demais propriedades da matriz, fibra e nas suas interações.

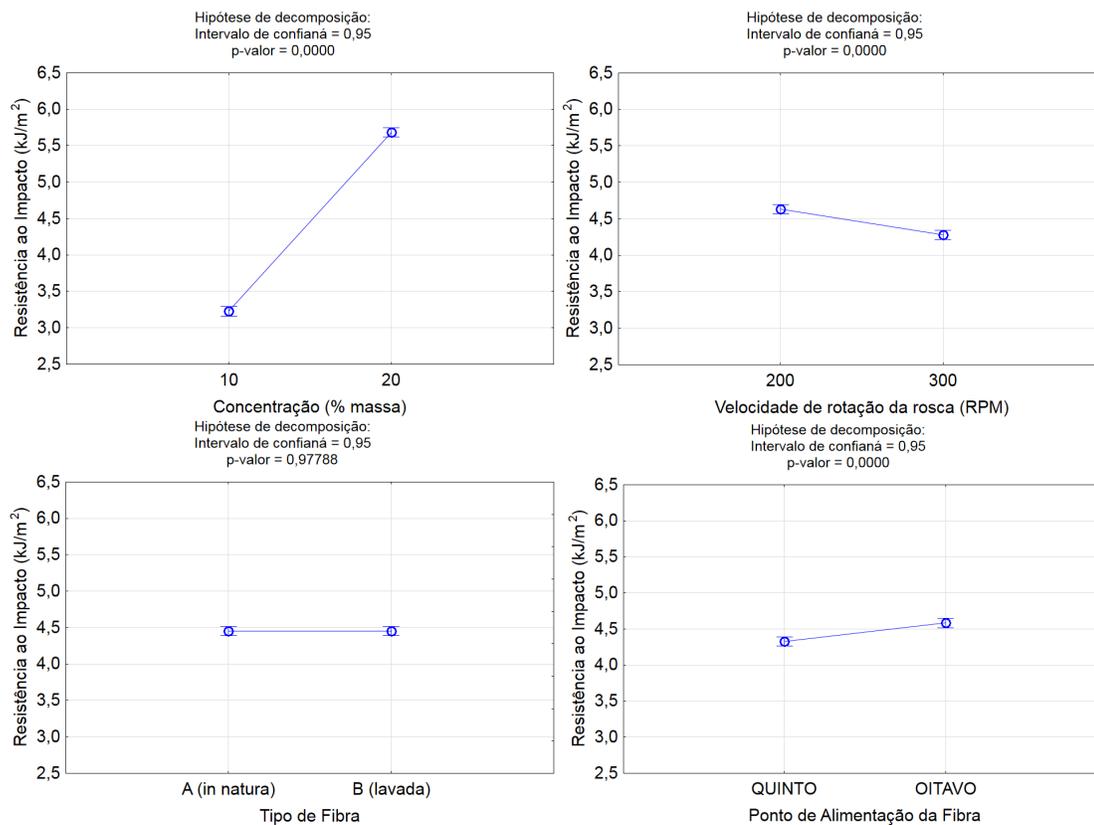


Figura 5.28 - Efeitos individuais das condições de extrusão na resistência ao impacto dos compósitos de PA66/poli(para-aramida).

6 CONCLUSÕES

O objetivo principal desse estudo foi avaliar a viabilidade técnica do reaproveitamento de altos teores de fibra, como reforço mecânico, em matriz de poliamida 66. Assim, as principais conclusões extraídas em cada etapa foram as seguintes:

Processo de extrusão:

- Devido ao elevado volume específico que a fibra assumiu após a etapa de moagem, não foi possível alimentar as fibras no começo da rosca, nem utilizar o sistema de alimentação lateral automático, necessitando que a alimentação forçada, tanto no 5° quanto no 8° barril, fosse realizada de maneira manual.
- Como consequência do elevado torque exigido pela extrusora, os parâmetros de processo de taxa de alimentação e velocidade de rotação da rosca tiveram que ser determinados com o objetivo de manter o valor de torque abaixo do limite permitido, sem resultar na degradação excessiva da PA66.
- A remoção do lubrificante da superfície da fibra através da lavagem (tipo B se mostrou prejudicial à alimentação lateral e, conseqüentemente ao processamento todo. Esse efeito negativo se deu principalmente pelo aumento do atrito entre as fibras, resultando no frequente entupimento da matriz da extrusora. A alimentação forçada no 8° barril também resultou no entupimento da matriz com maior frequência devido ao perfil de rosca utilizado não apresentar elementos de passo esquerdo após o 8° módulo.
- Mesmo com todos os desafios de processos encontrados, o processo de mistura utilizando uma extrusora dupla-rosca co-rotacional foi eficiente na incorporação de altos teores de fibra de poli(para-aramida) reutilizadas, sendo comprovado pelos valores de concentração real serem próximos às concentrações teóricas desejadas.

- Como consequência da extrusão, os comprimentos médios das fibras e as massas molares viscosimétricas médias das PA66 sofreram reduções de até 70 e 50% dos seus valores iniciais, respectivamente. Os principais efeitos responsáveis pelo aumento da degradação da matriz foram o aumento do teor de fibra, em conjunto com a utilização das fibras lavadas e da alimentação forçada no 5º barril. Em relação ao compósito comercial, o comprimento médio das fibras de poli(para-aramida) foram inferiores mas a massa molar se aproximava do valor da PA66 não processada.

Processo de injeção e análise das propriedades dos compósitos:

- As alimentações dos grãos, durante a injeção, tiveram que ser realizadas de maneira forçada, devido as irregularidades dos seus formatos, como resultado do processo de extrusão. Essa alimentação forçada resultou em tempos de dosagem superiores ao do compósito comercial, cujos grãos eram menores e homogêneos, facilitando sua dosagem. Além disso, a pressão de injeção máxima exigida para o completo preenchimento do molde, para cada condição, variou de acordo com a massa molar da PA66.
- Como consequência do processo de injeção, as massas molares sofreram reduções adicionais de cerca de 15%. Em relação aos comprimentos médios das fibras, a redução nessa etapa foi de 30% para os compósitos estudados, e 50% para o compósito comercial. Apesar do elevado nível de quebra das fibras devido ao processo de extrusão e injeção, os comprimentos médios se mantiveram acima do comprimento crítico (0,265mm) como desejado.
- Segundo as análises das propriedades mecânicas, concluiu-se que é possível obter valores de resistência à tração, módulo e de resistência ao impacto superiores à poliamida pura e ao compósito comercial a partir da reutilização de fibras de poli(para-aramida).
- A remoção ou não do revestimento da fibra não apresentou efeitos significativos na adesão entre a fibra e a poliamida, o que indica que devido

a superfície da fibra ser altamente cristalina, lisa e com poucos grupos funcionais reativos expostos, essa etapa pode ser necessária, mas não seria suficiente para promover uma melhor adesão. Assim, as diferenças nas propriedades mecânicas em relação ao tipo de fibra utilizada (in natura ou lavada) estariam associadas aos efeitos nas demais propriedades da matriz e das fibras, bem como na mistura entre elas.

De maneira geral, conclui-se que, apesar das dificuldades de processo observadas, principalmente em relação à alimentação, existe a viabilidade técnica do reaproveitamento de altos teores de fibras de poli(para-aramida), como reforço mecânico, em poliamida 66, sendo possível atingir valores de resistência mecânica maiores que o compósito comercial. Além disso, mostrou-se, estatisticamente, que a degradação da matriz, sofrida durante os processamentos, exerce um papel fundamental para a redução das propriedades de resistência à tração, deformação na ruptura e resistência ao impacto. Dessa forma, a manutenção da massa molar da poliamida é essencial para tentar atingir um maior potencial mecânico desses compósitos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisar formas para se facilitar a alimentação das fibras de poli(para-aramida).

Estudo de condições de processo que minimizem a degradação da PA66 sofrida durante o processamento dos compósitos.

Avaliação das propriedades mecânicas de longo-prazo dos compósitos de PA66 reforçados com fibras de poli(para-aramida) oriundas de resíduos industriais.

Análise da degradação a longo prazo de compósitos de poliamida e fibras de poli(para-aramida)

Estudo da reutilização de altos teores de fibra de poli(para-aramida) em outras matrizes termoplásticas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PARK, S.-J. et al. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites. **Journal of colloid and interface science**, v. 252, n. 1, p. 249–255, 2002.

[2] **DuPont™ - Marca Kevlar®**. Disponível em: <<http://www.dupont.com.br/produtos-e-servicos/tecidos-fibras-e-nao-tecidos/fibras/marcas/kevlar.view-all.hlm-usesapplications-usesapplication.html>>. Acesso em: 21 aug. 2018.

[3] **Aramid (Aramid Fiber) Market 2018 Global Analysis, Opportunities And Forecast To 2023**. Disponível em: <<http://heraldkeeper.com/market/aramid-aramid-fiber-market-2018-global-analysis-opportunities-forecast-2023-80437.html>>. Acesso em: 21 aug. 2018.

[4] **Aramid Fibers (Para and Meta) - A Global Market Overview**. Disponível em: <<https://www.reportlinker.com/p02232396/Aramid-Fibers-Para-and-Meta-A-Global-Market-Overview.html>>. Acesso em: 21 sep. 2018.

[5] LOUREIRO, L.; HENRIQUE CARVALHO, V.; PRADO BETTINI, S. H. Reuse of p-aramid from industrial waste as reinforcement fiber in polyamide 6.6. **Polymer Testing**, v. 56, p. 124–130, 2016.

[6] **Polpa de Kevlar® para maior desempenho em veículos**. Disponível em: <<http://www.dupont.com.br/produtos-e-servicos/tecidos-fibras-e-nao-tecidos/fibras/marcas/kevlar/produtos/polpa-de-kelvar.html>>. Acesso em: 21 aug. 2018.

[7] **Plastics World Market Special K 2016**. Disponível em: <https://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~bg_BG/function/conversions:/publish/common/upload/technical_journals/plastics_trendreports/Polyamide_6_and_66.pdf>. Acesso em: 21 aug. 2018.

- [8] **Nylon 6 & 66 Market Analysis By Product (Nylon 6, Nylon 66) By Application (Automotive, Electrical & Electronic, Engineering Plastic, Textiles, Others), By Region, And Segment Forecasts, 2018 - 2025.** Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nylon-6-6-market>>. Acesso em: 21 aug. 2018.
- [9] PAGE, I. B. **Polyamides as engineering thermoplastic materials.** Rapra Review Reports (Report 121). Shropshire: iSmithers Rapra Publishing, 2000.
- [10] ODIAN, George et al. **Principles of polymerization.** Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- [11] KRISHNAN, P. S. G.; KULKARNI, S. T. **Polyesters and Polyamides.** Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [12] HARPER, Charles A.; CHARLES, A. **Modern plastics handbook.** New York: McGraw-Hill, 2000.
- [13] CANEVAROLO, Jr. S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** São Paulo: Artiber, 2006.
- [14] STARKWEATHER JR, Howard W. et al. Effect of crystallinity on the properties of nylons. **Journal of Polymer Science**, v. 21, n. 98, p. 189-204, 1956.
- [15] STARKWEATHER JR, Howard W.; BROOKS, Richard E. Effect of spherulites on the mechanical properties of nylon 66. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, n. 2, p. 236-239, 1959.
- [16] FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado.** 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- [17] LOUREIRO, L. **Reutilização de fibras de para-aramida como reforço mecânico em poliamida 6,6**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [18] WYPYCH, George. **Handbook of polymers**. Toronto: Elsevier, 2016.
- [19] MARK, J. E. **Polymer data handbook**. New York: Oxford University Press, 2009.
- [20] DuPont. Product Information DuPont™ Zytel® 101 NC010. 2014. Ficha de especificação técnica do produto.
- [21] Global Nylon 66 Market to Reach Around US\$ 6.0 Bn by 2026; Increase in Utilization of Nylon 66 as an Engineering Plastic Compound to Propel Market: Transparency Market Research. Acesso em: 21 aug. 2018.
- [22] MATTHEWS, Frank L.; RAWLINGS, Rees D. **Composite materials: Engineering and science**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1999.
- [23] Yang, H.H. **Kevlar Aramid Fiber**. Richmond: John Wiley & Sons Ltd., 1992.
- [24] CHEN, X. **Advanced fibrous composite materials for ballistic protection**. Cambridge: Elsevier Woodhead Publishing Limited, 2016.
- [25] SINGH, T. J.; SAMANTA, S. Characterization of Kevlar Fiber and Its Composites: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 1381–1387, 2015.
- [26] PENN, Lynn; LARSEN, Fred. Physicochemical properties of kevlar 49 fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, n. 1, p. 59-73, 1979.
- [27] Chawla, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering**. New York: Springer, 2012.

- [28] CHATZI, E. G.; KOENIG, J. L. Morphology and structure of Kevlar fibers: a review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 26, n. 3–4, p. 229–270, 1987.
- [29] AHMED, Dawelbeit et al. Microstructural developments of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers during heat treatment process: a review. **Materials Research**, v. 17, n. 5, p. 1180-1200, 2014.
- [30] MORGAN, R. J.; PRUNEDA, C. O.; STEELE, W. J. The relationship between the physical structure and the microscopic deformation and failure processes of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 21, n. 9, p. 1757-1783, 1983.
- [31] STRONG, A. B. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications**. Deaborn: Society of Manufacturing Engineers, 2008.
- [32] YUE, C.; SUI, G. .; LOOI, H. . Effects of heat treatment on the mechanical properties of Kevlar-29 fibre. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 421–427, 2000.
- [33] BANDARU, A. K. et al. Ballistic impact response of Kevlar reinforced thermoplastic composite armors. **International Journal of Impact Engineering**, v. 89, p. 1–13, 2016.
- [34] RAY, B. C. Assessment of mechanical behavior of Kevlar/polyester composites after thermal shock conditioning. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 18, p. 1391–1392, 2002.
- [35] YU, Z.; AIT-KADI, A.; BRISSON, J. Morphological and orientation studies of injection moulded nylon-6, 6/Kevlar composites. **Polymer**, v. 35, n. 7, p. 1409-1418, 1994.

- [36] SUNIL, K. N. K.; GOLOK, B. N. Effect of processing parameters on the mechanical properties of short Kevlar aramid fibre-thermoplastic polyurethane composite. **Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications**, v. 19, p. 105-110, 1993.
- [37] YU, Z.; BRISSON, J.; AIT-KADI, A. Prediction of mechanical properties of short kevlar fiber-nylon-6, 6 composites. **Polymer Composites**, v. 15, n. 1, p. 64–73, 1994.
- [38] SAHEB, D. N., JOG, J. P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351–363, 1999.
- [39] CHEN, Xiaosui et al. Mechanical, flammability, and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced by aramid fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 2, p. 1166-1175, 2012.
- [40] RANA, Sohel; FANGUEIRO, Raul. **Fibrous and textile materials for composite applications**. Singapore: Springer, 2016.
- [41] HARRIS, Bryan et al. **Engineering composite materials**. London: Institute of metals, 1986.
- [42] BOWYER, W. H.; BADER, M. G. On the re-inforcement of thermoplastics by imperfectly aligned discontinuous fibres. **Journal of Materials Science**, v. 7, n. 11, p. 1315-1321, 1972.
- [43] LAFLEUR, P. G.; VERGNES, B. **Polymer Extrusion**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
- [44] ARROYO, M.; ZITZUMBO, R.; AVALOS, F. Composites based on PP/EPDM blends and aramid short fibres. Morphology/behaviour relationship. **Polymer**, v. 41, n. 16, p. 6351-6359, 2000.

- [45] ZHAO, Songfang et al. PA6 and Kevlar fiber reinforced isotactic polypropylene: Structure, mechanical properties and crystallization and melting behavior. **Materials & Design**, v. 35, p. 749-753, 2012.
- [46] FU, S. et al. Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by hydrolyzed and microfibrillated Kevlar fibers. **Composites Science and Technology**, v. 163, p. 141–150, 2018.
- [47] Z. YU, A. AIT-KADI, J. B. Kevlar Composites. I: Mechanical Properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 16, p. 1222–1227, 1991.
- [48] Z. YU, A. AIT-KADI, AND J. B. Nylon/Kevlar Composites II- Investigation of interfaces. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 16, p. 1228–1232, 1991.
- [49] SALEHI-MOBARAKEH, Hamid; AIT-KADI, Abdellatif; BRISSON, Josée. Improvement of mechanical properties of composites through polyamide grafting onto kevlar fibers. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 6, p. 778-785, 1996.
- [50] YU, Z.; BRISSON, J.; AIT-KADI, A. Prediction of mechanical properties of short kevlar fiber-nylon-6, 6 composites. **Polymer composites**, v. 15, n. 1, p. 64-73, 1994.
- [51] SALEHI-MOBARAKEH, H. et al. Kevlar and glass fiber treatment for thermoplastic composites by step polycondensation. **Polymer composites**, v. 28, n. 3, p. 278-286, 2007.
- [52] RAJABIAN, Mahmoud; DUBOIS, Charles. Polymerization compounding of HDPE/Kevlar composites. I. Morphology and mechanical properties. **Polymer composites**, v. 27, n. 2, p. 129-137, 2006.
- [53] EAGLES, Dana B.; BLUMENTRITT, Bruce F.; COOPER, Stuart L. Interfacial properties of kevlar-49 fiber-reinforced thermoplastics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 20, n. 2, p. 435-448, 1976.

- [54] KALANTAR, Javad; DRZAL, L. T. The bonding mechanism of aramid fibres to epoxy matrices. **Journal of materials science**, v. 25, n. 10, p. 4186-4193, 1990.
- [55] WU, Chang-Mou; CHEN, Ming; KARGER-KOCSIS, J. Effect of micromorphologic features on the interfacial strength of iPP/Kevlar fiber microcomposites. **Polymer**, v. 42, n. 1, p. 199-208, 2001.
- [56] MOON, Chang-Kwon. The effect of interfacial microstructure on the interfacial strength of glass fiber/polypropylene resin composites. **Journal of applied polymer science**, v. 54, n. 1, p. 73-82, 1994.
- [57] SALEHI-MOBARAKEH, H.; AIT-KAD, A.; BRISSON, J. Improvement of Mechanical Properties of Composites Through Polyamide Grafting Onto Kevlar Fibers. **Polymer Engineering and Science**, v. 3, n. 6, p. 778–785, 1996.
- [58] SAIKRASUN, S. et al. Kevlar reinforcement of polyolefin-based thermoplastic elastomer. **Polymer**, v. 40, n. 23, p. 6437–6442, 1999.
- [59] AHMAD, Ishak; BAHARUM, Azizah; ABDULLAH, Ibrahim. Effect of extrusion rate and fiber loading on mechanical properties of Twaron fiber-thermoplastic natural rubber (TPNR) composites. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 25, n. 9, p. 957-965, 2006.
- [60] KOHLGRÜBER, K. **Co-Rotating Twin-Screw Extruders: Fundamentals, Technology, and Applications**. Munich: Carl Hanser, 2008.
- [61] RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**. Munich: Hanser Publishers, 2014.
- [62] LOPES, P. E.; SOUSA, J. A. DE. Influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro. **Polímeros**, v. 9, n. 1, p. 85–96, 1999.

[63] POULESQUEN, A. et al. A Study of Residence Time Distribution in Co-Rotating Twin-Screw Extruders. Part II: Experimental Validation. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n. 12, p. 1849–1862, 2003.

[64] CANEVAROLO, Jr. S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

[65] LERTWIMOLNUN, Wiboon; VERGNES, Bruno. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. **Polymer Engineering & Science**, v. 46, n. 3, p. 314-323, 2006.

[66] GODAVARTI, S.; KARWE, M. V. Determination of specific mechanical energy distribution on a twin-screw extruder. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 67, n. 4, p. 277-287, 1997.

[67] VILLMOW, Tobias; KRETZSCHMAR, Bernd; PÖTSCHKE, Petra. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 14, p. 2045-2055, 2010.

[68] WILLETT, J. L.; MILLARD, M. M.; JASBERG, B. K. Extrusion of waxy maize starch: melt rheology and molecular weight degradation of amylopectin. **Polymer**, v. 38, n. 24, p. 5983-5989, 1997.

[69] DOMENECH, Trystan; PEUVREL-DISDIER, Edith; VERGNES, Bruno. Influence of twin-screw processing conditions on structure and properties of polypropylene–organoclay nanocomposites. **International Polymer Processing**, v. 27, n. 5, p. 517-526, 2012.

[70] BRETAS, R. E. S.; D`AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: Edefscar, 2005.

[71] VILLMOW, Tobias; KRETZSCHMAR, Bernd; PÖTSCHKE, Petra. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 14, p. 2045-2055, 2010.

[72] BEAUGRAND, Johnny; BERZIN, Françoise. Lignocellulosic fiber reinforced composites: influence of compounding conditions on defibrization and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 2, p. 1227-1238, 2013.

[73] YILMAZER, Ulku; CANSEVER, Murat. Effects of processing conditions on the fiber length distribution and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon-6. **Polymer composites**, v. 23, n. 1, p. 61-71, 2002.

[74] INCEOGLU, Funda et al. Correlation between processing conditions and fiber breakage during compounding of glass fiber-reinforced polyamide. **Polymer Composites**, v. 32, n. 11, p. 1842-1850, 2011.

[75] SIAOTONG, B. A. C. et al. Extrusion compounding of flax-fiber-reinforced polyethylene composites: Effects of fiber content and extrusion parameters. **Journal of Natural Fibers**, v. 7, n. 4, p. 289-306, 2010.

[76] ANTUNES, M. C. **Durabilidade mecânica de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibra de coco e talco**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

[77] TADMOR, Zehev; GOGOS, Costas G. **Principles of polymer processing**. New York: John Wiley & Sons, 2013.

[78] BAIRD, Donald G.; COLLIAS, Dimitris I. **Polymer processing: principles and design**. New York: John Wiley & Sons, 2014.

[79] DuPont. Product Information DuPont™ Zytel® 70K20HSL NC010. 2014. Ficha de especificação técnica do produto.

[80] STARKWEATHER JR, H. W.; ZOLLER, P.; JONES, G. A. The heat of fusion of 66 nylon. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 22, n. 9, p. 1615–1621, 1984.

[81] SOLOMON, O. F.; CIUTĂ, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 683-686, 1962.

[82] PROENCA, B. C. ; GONÇALVES, J. ; AMANCIO FILHO, S. T. ; CANTO, L. B. . Análise Comparativa de medidas de massa molar de poliamida 6 por viscosimetria em solução de ácido fórmico via métodos de diluição e de concentração única. In: Congresso Brasileiro de Polímeros.

[83] FLORY, Paul J. **Principles of polymer chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953.

[84] HIORNS, R. Polymer Handbook, 4th edn. **Polymer International**, v. 49, n. 7, p. 807-807, 2000.

[85] BEATRICE, Cesar AG et al. Rheological, mechanical, optical, and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 6, p. 3581-3592, 2010.

[86] DUPONT PUBLICATIONS. Kevlar Aramide Fiber, Technical Guide. 2014.

[87] SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

- [88] MENTLÍK, V. et al. Synthetic ester-based oils and their application in power industry. In: **International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'09)**. Valencia (Spain), 2009.
- [89] GLASCOE, Elizabeth A. et al. The response of the HMX-based material PBXN-9 to thermal insults: Thermal decomposition kinetics and morphological changes. **Thermochimica acta**, v. 515, n. 1-2, p. 58-66, 2011.
- [90] CROWSON, R. J.; FOLKES, M. J. Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding. II. The effect of material parameters. **Polymer Engineering & Science**, v. 20, n. 14, p. 934-940, 1980.
- [91] JOSEPH, P. V.; JOSEPH, Kuruvilla; THOMAS, Sabu. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. **Composites science and Technology**, v. 59, n. 11, p. 1625-1640, 1999.
- [92] AMBRÓSIO, José D. et al. Influência das condições de processamento na obtenção de blendas PBT/ABS. **Polímeros**, v. 20, n. 4, p. 315-321, 2010.
- [93] XAVIER, S. F.; TYAGI, D.; MISRA, A. Influence of injection-molding parameters on the morphology and mechanical properties of glass fiber-reinforced polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 3, n. 2, p. 88-96, 1982.
- [94] TSENG, Huan-Chang; CHANG, Rong-Yeu; HSU, Chia-Hsiang. Effect of the packing stage on fiber orientation for injection molding simulation of fiber-reinforced composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 31, n. 9, p. 1204-1218, 2018.
- [95] STARK, Nicole M.; MATUANA, Laurent M.; CLEMONS, Craig M. Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/HDPE composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 3, p. 1021-1030, 2004.

- [96] TEMPLETON, P. A. Strength predictions of injection molding compounds. **Journal of reinforced Plastics and Composites**, v. 9, n. 3, p. 210-225, 1990.
- [97] FU, S. Y. et al. Fracture resistance of short-glass-fiber-reinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under Charpy impact load and its dependence on processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 89, p. 501-507, 1999.
- [98] TJONG, Sie Chin et al. Short glass fiber-reinforced polyamide 6, 6 composites toughened with maleated SEBS. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 15, p. 2017-2027, 2002.
- [99] BAX, Benjamin; MÜSSIG, Jörg. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. **Composites science and technology**, v. 68, n. 7-8, p. 1601-1607, 2008.
- [100] CANTWELL, W. J.; MORTON, J. The impact resistance of composite materials - a review. **composites**, v. 22, n. 5, p. 347-362, 1991.
- [101] THOMASON, J. L. Structure–property relationships in glass-reinforced polyamide, part 1: The effects of fiber content. **Polymer Composites**, v. 27, n. 5, p. 552–562, 2006.