

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

REUTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE PARA-ARAMIDA COMO REFORÇO
MECÂNICO EM POLIAMIDA 6,6

Lucas Loureiro

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**

REUTILIZAÇÃO DE FIBRAS DE PARA-ARAMIDA COMO REFORÇO
MECÂNICO EM POLIAMIDA 6,6

Lucas Loureiro

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: Dr^a Sílvia Helena Prado Bettini

São Carlos
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L892r Loureiro, Lucas
Reutilização de fibras de para-aramida como reforço mecânico em poliamida 6,6 / Lucas Loureiro. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
103 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Fibras de aramida. 2. Reciclagem. 3. Poliamida 6,6. 4. Compósito. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às minhas famílias de São Paulo e São Carlos e à minha namorada, Beatriz, que sempre me apoiaram e incentivaram, mesmo nos momentos mais árduos desta jornada.

*“Sonho que se sonha só
É só um sonho que se sonha só
Mas sonho que se sonha junto é realidade.”*

Raul Seixas

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2011)



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 Lucas Loureiro, realizada em 09/06/2016:



Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar



Prof. Dr. Henrique Finocchio
AFINKO

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer à minha namorada Beatriz que, mesmo longe fisicamente por um ano, sempre esteve comigo me apoiando, com muita paciência, carinho e amor.

Aos meus pais, Jeaine e Silvio, minha irmã, Livia, e minhas avós Adelaide e Joana, por me educarem e modelarem os meus valores, os quais me trouxeram até aqui e que carregarei por toda a vida.

Aos meus sogros, Ana Rita e Sal, por me darem suporte e me incluírem no seu dia-a-dia.

À Professora Dr^a Silvia Helena Prado Bettini, por, primeiramente aceitar o meu projeto, mas muito mais pelas discussões, orientação e empenho tanto na condução quanto na conclusão do trabalho.

Aos amigos Lucas Castro e Talita por me ajudarem com as diversas dúvidas e atividades corriqueiras de laboratório.

Aos diversos amigos que direta ou indiretamente me apoiaram, em especial Guilherme, Cibele, Gabriel, Marcio, Murilo, Pedro, Henrique, Fernanda, Diego e Janaína.

Aos alunos de iniciação científica Lívia e Victor, por se dedicarem imensamente ao projeto e colaborarem com muita seriedade.

Aos técnicos do laboratório, por me auxiliarem nas mais diversas atividades desse projeto.

À DuPont, pela doação dos materiais para desenvolvimento do projeto e pelo incentivo em ter funcionários cada vez mais capacitados.

RESUMO

Fibras de aramida são conhecidas devido as suas excelentes propriedades de resistência à tração e módulo elástico aliados à baixa densidade; entretanto, este polímero não funde, inviabilizando a sua reciclagem mecânica. Tendo em vista a importância e potencialidade de tais fibras, este projeto avaliou a viabilidade técnica em reutilizá-las como reforço mecânico de poliamida 6,6. Ao mesmo tempo, as fibras de para-aramida possuem como característica baixa interação com matrizes poliméricas, tanto por sua intrínseca estabilidade molecular quanto por possíveis revestimentos que facilitam os processos de fiação e tecelagem. Para eliminar esses revestimentos, foram realizados procedimentos de lavagem com metanol e hexano, sendo o hexano apresentou maiores interferências na superfície das fibras, e foi escolhido para a produção dos compósitos. Com o intuito de aumentar a interação química entre fibra e matriz, foram realizados procedimentos de tratamento químico superficial com soluções de hidróxido de sódio (NaOH). Os resultados de XPS indicaram que a superfície da fibra foi hidrolisada, sendo que as condições de tratamento com maiores concentrações de NaOH se mostraram mais agressivas às propriedades mecânicas das fibras. Por este motivo, foram selecionados dois procedimentos de tratamento químico para a modificação das fibras e produção dos compósitos: 2% NaOH e 30 minutos de exposição e 6% NaOH e 45 minutos de exposição. Foram produzidos compósitos com 5 e 10% em massa de fibras de para-aramida. Os resultados obtidos indicaram que a lavagem não alterou a adesão interfacial e nem as propriedades mecânicas. Por outro lado, os tratamentos químicos alteraram a adesão interfacial, porém não demonstraram melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos, justificadas pelo efeitos deletérios do tratamento químico nas propriedades mecânicas das fibras. Em termos gerais, observou-se pouca influência na adição de 5% de fibra, enquanto que os compósitos com 10% de fibra apresentaram melhores resultados. Sendo assim, o presente estudo demonstrou que há potencial para esta via de reutilização das fibras de para-aramida.

Palavras-chave: fibras de aramida, reciclagem, poliamida 6,6, compósito

REUSE OF PARA-ARAMID FIBERS AS A MECHANICAL REINFORCEMENT FILLER IN POLYAMIDE 6,6 MATRIX

ABSTRACT

Aramid fibers are very known by their excellent combination of tensile strength and elastic modulus with low density. On the other hand, aramids do not melt which difficult the recycling process. This property is an important issue for many companies that work with these materials since thousands of tons of aramid fibers are produced each year and there are just a few reutilization alternatives. This project evaluated a new alternative to reuse aramid fibers from industrial waste as mechanical reinforcement for polyamide 6,6. Another important characteristic of these fibers is the low interaction with polymeric matrices due to its intrinsic molecular stability and to finishing products that facilitates the spinning and weaving processes. In order to remove the finishing, the fibers were washed with methanol and hexane, but the hexane washed fibers showed better results. Surface treatments with NaOH solutions were also evaluated. It was reported in XPS results that NaOH solution hydrolyzed the fiber's surface. However, conditions with higher NaOH concentration were too aggressive to the fiber's mechanical properties. For this reason, it was selected two procedures: 2% NaOH at 30 minutes of exposure and 6% NaOH at 45 minutes of exposure. The composites were produced with two different fiber's weight concentration, 5 and 10%. The results have shown that the surface treatment impacted the interfacial adhesion, but there was no increase on the composite's mechanical properties due to the fiber's mechanical damage caused by the treatment. The addition of 5% of fibers did not increase the mechanical properties probably due to the fact that 5% is near to the fiber's critical volume for this composite. The composites with 10% of fibers showed better results and revealed a great potential for this reuse alternative for para-aramid fibers.

Keywords: aramid fiber, recycling, polyamide 6,6, composite

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 POLIAMIDA 6,6	7
3.1.1 Propriedades	8
3.1.2 Aplicações usuais	9
3.2 PARA-ARAMIDA (KEVLAR®)	9
3.2.1 Polimerização	11
3.2.2 Estrutura e Morfologia	12
3.2.3 Propriedades Gerais.....	14
3.2.4 Aplicações usuais.....	16
3.3 COMPÓSITOS	17
3.3.1 Previsão das propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras curtas	18
3.3.2 Mistura e adesão	24
3.3.3 Compósitos poliméricos reforçados com fibras de para-aramida	27
3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIO-X (XPS)	30
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
4.1 MATERIAIS	33
4.2 MÉTODOS.....	33
4.2.1 Análises preliminares.....	33
4.2.1.1 Processamento.....	34
4.2.1.2 Caracterização do compósito.....	36

4.2.2	Avaliação dos processos de lavagens e tratamentos superficiais nas fibras de aramida	37
4.2.2.1	Lavagem.....	37
4.2.2.2	Tratamentos superficiais.....	38
4.2.2.3	Caracterização das fibras.....	39
4.2.3	Preparação dos compósitos de PA6,6 com fibras de para-aramida	40
4.2.3.1	Lavagem e tratamento das fibras e processamento dos compósitos.....	40
4.2.3.2	Caracterização do compósito.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1	ANÁLISES PRELIMINARES	45
5.2	ANÁLISE DAS LAVAGENS E TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NAS FIBRAS DE ARAMIDA	50
5.3	ANÁLISE DOS DESEMPENHOS DOS COMPÓSITOS	60
6	CONCLUSÃO.....	85
6.1	ANÁLISES PRELIMINARES	85
6.2	ANÁLISE DAS LAVAGENS E TRATAMENTOS SUPERFICIAIS NAS FIBRAS DE ARAMIDA	85
6.3	ANÁLISE DO COMPÓSITO.....	86
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
	APÊNDICE A.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações típicas de fibras de aramida. (2)	1
Figura 2 - Reação de polimerização da poliamida 6,6.	7
Figura 3 - Unidade de repetição molecular da para-aramida	10
Figura 4 - Comparação entre polímeros semicristalinos, amorfos e cristal líquido nos estados fundido e sólido. (17).....	11
Figura 5 - Reação de polimerização do p-fenileno tereftalamida	11
Figura 6 - Orientação molecular durante processo de fiação. Adaptado de Yang (16) e Tanner e colaboradores (14).	12
Figura 7 - Presença de defeitos nos cristais poliméricos. Adaptado de Yang. (16)	13
Figura 8 - Principais fatores que afetam a resistência mecânica de um compósito reforçado com fibras. (24).....	18
Figura 9 – Esquema da variação de tensão aplicada na fibra (σ_f) em diferentes comprimentos de fibra (l_c). Imagem adaptada de Callister (17).....	20
Figura 10 – Influência da fração volumétrica de fibra na resistência à tração do compósito. Adaptado de Ilshner e colaboradores (26).....	22
Figura 11 - Módulo de elasticidade do compósito com fibras orientadas em ambas as direções (longitudinal - E_{cl} e transversal - E_{ct}) em função da fração volumétrica de fibra no compósito. (27)	24
Figura 12 - Mistura distributiva (à esq.) e Mistura dispersiva (à dir.).....	24
Figura 13 - Esquema de Molhabilidade. (30)	26
Figura 14 - Esquema do efeito fotoelétrico utilizado na análise de XPS. (58)..	31
Figura 15 – Resultado de XPS obtido para um tipo de fibra de aramida (F-12). (59).....	32
Figura 16 – Misturador Henschel utilizado na preparação do material a ser alimentado na extrusora.....	34
Figura 17 - Mistura obtida após um minuto no misturador Henschel. Fibra de aramida e grânulos de poliamida 6,6.	35
Figura 18 – Perfil de extrusão utilizado no processamento dos compósitos.	35
Figura 19 – Resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade para as amostras. PA pura; compósito de poliamida 6,6 com 5% de kevlar, com	

mistura em Misturador Henschel (PA5K_CM); compósito de poliamida 6,6 com 5 % de kevlar, misturada por tamboreamento (PA5K_SM).	47
Figura 20 – Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies crio-fraturadas dos corpos de prova para o compósito com 5% de fibra misturada em misturador Henschel. a) Imagem geral da matriz com as fibras distribuídas. b) e c) Interface entre fibra e matriz.....	48
Figura 21 – Espectros das amostras analisadas por FTIR na região entre 1380 e 1740 cm^{-1}	51
Figura 22 – Espectros das amostras analisadas por FTIR na região entre 2800 e 3600 cm^{-1}	51
Figura 23 – Hidrólise ocorrida na superfície da fibra de para-aramida. Adaptado de Chatzi e colaboradores. (40)	54
Figura 24 - Comparação visual entre as fibras. a) fibra sem tratamento. b) 2NaOH_30. c) 2NaOH_60. d) 6NaOH_45. e) 10NaOH_30. f) 10NaOH_60.	55
Figura 25 – Comparação da distribuição do comprimento das fibras antes e após os processos de lavagem e tratamento químico.....	56
Figura 26 – Curvas da primeira derivada da perda de massa pela temperatura das amostras de fibras de para-aramida sem tratamento e após lavagem e tratamento químico.....	58
Figura 27 - Imagens de microscopia confocal das fibras. a) fibra sem tratamento. b) MET. c) HEX. d) 2NaOH_30. e) 2NaOH_60. f) 6NaOH_45. g) 10NaOH_30. h) 10NaOH_60.	60
Figura 28 – Resultados de tração (resistência à tração e módulo de elasticidade) das amostras de PA 6,6 e compósitos de PA6,6 e fibras de aramida, em diferentes concentrações.....	61
Figura 29 – Influência dos tratamentos químicos e lavagem com hexano na resistência à tração e no módulo de elasticidade para amostras reforçadas com 5% de fibra de para-aramida.	62
Figura 30 – Influência dos tratamentos químicos na resistência à tração e no módulo de elasticidade para amostras reforçadas com 10% de fibra de para-aramida.....	62

Figura 31 – Influência da adição de fibras de para-aramida na resistência à flexão (a) e no módulo elástico, em flexão (b).....	64
Figura 32 – Influência dos tratamentos químicos e da lavagem com hexano na resistência à flexão (a) e no módulo de flexão (b) para amostras reforçadas com 5% de fibra de para-aramida.	65
Figura 33 – Influência dos tratamentos químicos e da lavagem com hexano na resistência à flexão (a) e no módulo de flexão (b) para amostras reforçadas com 5% de fibra de para-aramida.	65
Figura 34 – Gráfico de distribuição do comprimento médio das fibras após processamento.....	70
Figura 35 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após processamento e retirada do compósito com 5% de fibra de para-aramida. Em linha verde pontilhada, fibra após processamento e retirada do compósito com 10% de fibra de para-aramida. .	71
Figura 36 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após tratamento com 2% de NaOH e 30 minutos de exposição. Em linhas verde e roxa, fibras após tratamento e processamento retiradas dos compósitos com 5% e 10% de fibra de para-aramida, respectivamente.....	72
Figura 37 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após tratamento com 6% de NaOH e 45 minutos de exposição. Em linha verde, fibra após tratamento e processamento retirada do compósito com 5% de fibra de para-aramida.....	72
Figura 38 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após lavagem com hexano. Em linha verde, fibra após lavagem e processamento retirada do compósito com 5% de fibra de para-aramida.....	73

Figura 39 – Imagens de MEV mostrando a distribuição das fibras pela matriz. (a) PA5KUT. (b) PA10KUT. (c) PA5_2NAOH. (d) PA10K_2NAOH.	75
Figura 40 – Imagens com 200x de magnitude com a comparação entre os compósitos reforçadas com fibras sem tratamento. (a) e (b) PA5KUT. (c) e (d) PA10KUT.....	76
Figura 41 – Imagens com 200x de magnitude com a comparação entre os compósitos reforçadas com 5% de fibras sem tratamento (a) e (b), fibras lavadas com hexano (c) e (d), fibras tratadas com 2% de NaOH (e) e (f) e fibras tratadas com 6% de NaOH (g) e (h).	77
Figura 42 – Imagens com 200x de magnitude com a comparação entre os compósitos reforçados com 10% de fibras sem tratamento (a) e (b) e tratadas com 2% de NaOH (c) e (d).	78
Figura 43 – Perfil de decomposição térmica das amostras.	83
Figura 44 – Primeira derivada do percentual de perda de massa pela temperatura para todas as amostras.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais da poliamida 6,6. (11)	8
Tabela 2 - Comparação entre para e meta-aramida. (16).....	10
Tabela 3 - Comparação entre diversos grades de Kevlar®. (16)	14
Tabela 4 - Propriedades gerais do Kevlar 49. (16).....	15
Tabela 5 - Perfil de temperatura da extrusão	35
Tabela 6 - Perfil de temperatura de injeção.	36
Tabela 7 - Configuração de operação de injeção.....	36
Tabela 8 - Condições de processo de lavagem das fibras.....	38
Tabela 9 – Condições de processo de tratamento superficial das fibras.	38
Tabela 10 – Características e identificação das amostras produzidas.....	41
Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração.	46
Tabela 12 - Resultados de XPS.....	53
Tabela 13 – Comprimento médio das fibras antes e após lavagem ou tratamento químico com NaOH.....	55
Tabela 14 – Resultados de TGA.....	58
Tabela 15 - Resultados de ensaio de tração e comprimento médio das fibras.	61
Tabela 16 – Resultados do ensaio de flexão e comprimento médio das fibras.	63
Tabela 17 – Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe.....	66
Tabela 18 – Redução no comprimento médio das fibras após lavagem ou tratamento, após processamento e total.	69
Tabela 19 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m), de cristalização (T_c) e fração cristalina das amostras. Resultados obtidos a partir de análises de DMA e DSC.....	80
Tabela 20 – Resultados de HDT.....	82
Tabela 21 – Resultados de TGA para os compósitos.	82

1 INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial no século XIX, tanto a produção quanto a demanda por produtos e bens de consumo aumentaram, muito influenciados pelo aumento na expectativa de vida e no número de habitantes do mundo. Esse aumento, principalmente na produtividade das indústrias gerou enormes quantidades de resíduos e, conseqüentemente, houve um grande impacto ambiental. No entanto, a sociedade demorou algumas décadas para notar e incentivar atividades que amenizassem os impactos ambientais causados pela industrialização (1). A partir destas ações, aumentou-se a conscientização sobre impactos ambientais e assim surgiram novos conceitos sobre reutilização, reciclagem e redução. E foi baseado nestes conceitos modernos que o presente estudo foi proposto.

As fibras de aramida, mais especificamente as fibras de para-aramida – também comercialmente chamada de DuPont™ Kevlar® – se destacam pelos altos valores específicos de resistência à tração e módulo de elasticidade. Devido, principalmente, a essas duas características, estas fibras são utilizadas em produtos especiais com alto valor agregado e grande diferenciação no mercado. Apesar de serem bastante conhecidas na indústria de segurança – coletes a prova de balas, blindagens automobilísticas, luvas de proteção contra corte, etc. – estas fibras possuem aplicações também em outros mercados, tais como na indústria petrolífera, que utiliza um sistema trançado de filamentos contínuos de Kevlar® como reforço para a estrutura de cabos submersos; na indústria de mineração, na qual as fibras de aramida são utilizadas como reforço em esteiras transportadoras; na indústria de pneus, dentre outras. A Figura 1 ilustra algumas dessas aplicações.



Figura 1 - Aplicações típicas de fibras de aramida. (2)

Devido a esta vasta gama de aplicação, as fibras de aramida são produzidas e consumidas em milhares de toneladas ao ano. E com isso, gera-se um problema com relação à logística reversa do material, ou seja, como reutilizá-lo ou reciclá-lo de forma a diminuir a destinação incorreta deste material.

Conhecimentos prévios estabelecem que fibras de aramida são adicionadas em matrizes poliméricas quando o interesse é aumentar o módulo de elasticidade e a resistência à tração da matriz. Porém, também existem outras propriedades de interesse como, por exemplo, o aumento da resistência à abrasão com possível redução do coeficiente de atrito. Estudos mostram que adicionar de 5 a 15%, em massa, de fibras de para-aramida aumentam consideravelmente a resistência à abrasão do compósito, diferentemente, por exemplo, de compósitos reforçados com fibra de vidro. (3–8)

Este estudo propõe reutilizar as fibras provenientes de refugo industrial como reforço mecânico em matrizes poliméricas. Os desafios associados a essa reutilização estão relacionados à presença de impurezas, diversos tipos de acabamentos agregados à superfície da fibra (*finishing*) e matéria-prima heterogênea (diversos lotes, datas de fabricação e diferentes *grades*).

Este projeto conta com três etapas distintas com objetivos distintos. A primeira etapa foi referente a um estudo preliminar do compósito, na qual foram avaliadas as principais dificuldades que poderiam ser encontradas no decorrer do projeto, principalmente com relação à alimentação da fibra durante a extrusão, visto que as fibras formavam emaranhados de baixa densidade, como um “algodão”. A partir desse estudo preliminar, foi notado que seria possível adicionar a fibra juntamente com a poliamida, após misturados em um misturador Henschel. Entretanto, foi observado que a adição da fibra de aramida impactou negativamente na resistência à tração do compósito e a adesão interfacial fibra/matriz poderia ser melhorada.

A segunda parte do projeto avaliou quais foram os impactos químicos e físicos nas fibras de aramida após as mesmas serem tratadas com soluções de hidróxido de sódio ou lavadas com metanol ou hexano, a fim de melhorar a

resistência à tração através do aumento na adesão interfacial. Os resultados obtidos mostraram que algumas condições foram muito severas e danificaram mecanicamente as fibras.

Sendo assim, foram selecionados os melhores procedimentos de tratamento das fibras para a produção dos compósitos na terceira etapa do projeto, durante a qual foram produzidos e analisados compósitos em matriz de poliamida 6,6 com diferentes composições de fibras (5 e 10% em massa) e diferentes tratamentos.

2 OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica na reutilização de fibras de aramida provenientes de refugo industrial como reforço mecânico em matriz de Poliamida 6,6. Esta viabilidade técnica considerou as propriedades finais obtidas para o compósito, suas futuras aplicações e a complexidade adicional ao processamento necessária para obter essas propriedades (por exemplo, processo de lavagem da fibra para remoção de impurezas e incorporação da fibra na matriz por meio de extrusão).

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliamida 6,6

Poliamidas são encontradas na natureza principalmente como proteínas, que constituem diversos organismos animais e outros materiais de origem animal, tal como lã e seda. Entretanto, a palavra “poliamida” ou “nylon” remete imediatamente à primeira fibra sintética produzida no mundo e também ao primeiro termoplástico de engenharia. (9,10)

O desenvolvimento da poliamida iniciou-se em 1928 com as primeiras pesquisas de polimerização por condensação de Wallace Hume Carothers. Estes estudos trouxeram como resultado uma poliamida de elevada massa molar em 1935, porém a primeira poliamida comercial foi lançada em 1938 como um filamento de diâmetro largo, principalmente utilizado em escovas de dente. Em 1941, iniciou-se a comercialização da poliamida em grânulos para moldagem e em pouco tempo, se tornou um material altamente inovador, pois poderia ser utilizado em altas temperaturas e também, por aliar rigidez com tenacidade e auto-lubrificação, permitindo a substituição dos metais, por exemplo, em engrenagens. (10)

A poliamida 66, a primeira a ser desenvolvida, possui esta nomenclatura pois foi sintetizada a partir da reação de uma hexametilenodiamina e ácido adípico, ou seja, uma diamina com seis átomos de carbono entre as funções amina e um ácido dibásico contendo também seis átomos de carbono. A Figura 2 ilustra a reação de polimerização da poliamida 6,6.

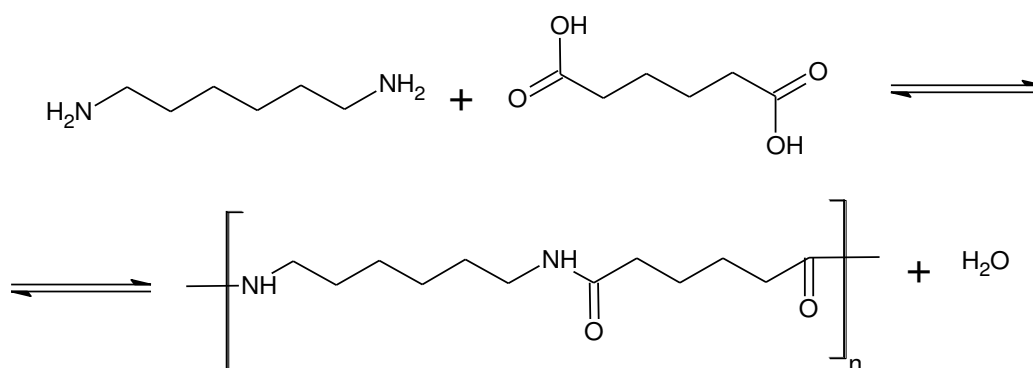


Figura 2 - Reação de polimerização da poliamida 6,6.

3.1.1 Propriedades

A estrutura molecular da poliamida 6,6, apresentada na Figura 2, permite ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio. Além disso, as macromoléculas, com conformação zig-zag planar, se alinham paralelamente de forma a constituir estrutura cristalina triclinica. (10)

A poliamida 6,6 é conhecida por seu excelente balanço de propriedades tais como: tenacidade, resistência à fadiga, baixo coeficiente de atrito, resistência à abrasão, resistência a óleos e a solventes, ao fogo, à fluência, estabilidade dimensional a altas temperaturas, possibilita que os produtos finais possuam boas características estéticas e facilidade em moldagem. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades de uma poliamida para uso comum (referente ao Zytel® 101 NC010, poliamida 6,6 fornecida pela DuPont).

Tabela 1 - Propriedades gerais da poliamida 6,6. (11)

Propriedade	Valor		Unidade
	Seca	Condicionada	
Melt Flow Index (MFI)	24	*	cm ³ /10min
Módulo de elasticidade	3100	1400	MPa
Resistência à tração	82	55	MPa
Módulo de flexão	2800	1200	MPa
Resistência ao impacto tipo Izod com entalhe	5.5	12	kJ/m ²
Temperatura de fusão, 10 °C/min	262	*	°C
Temperatura de transição vítrea, 10 °C/min	60	*	°C
HDT a 1.8 MPa	70	*	°C
Absorção de umidade, 2 mm	2.6	*	%
Absorção de água, 2 mm	8.5	*	%
Densidade	1140	*	kg/m ³
Densidade do fundido	980		kg/m ³

* Valores não disponíveis

Nota-se que há um fator extremamente importante para a definição das propriedades de praticamente todas as poliamidas, o teor de

umidade. Poliamidas, em geral, são polímeros que possuem elevada afinidade com água (por exemplo, após 24 horas de exposição em um ambiente com 50% de umidade relativa do ar, o teor de umidade da poliamida 66 pode chegar a mais de 1,0% em peso). Esta afinidade é decorrente do caráter polar das ligações amida e, como consequência, a molécula de água se insere entre as ligações hidrogênio, diminuindo a interação intermolecular e causando um efeito plastificante no polímero, o que acarretará em maiores limites de deformação (tanto na ruptura quanto no escoamento), menor tensão de escoamento, maior tenacidade e maior resistência ao impacto. Devido à alta absorção de água, grânulos de poliamidas devem ser secos, visto que teores de umidade acima de 0,2%, em peso, (limite máximo aconselhável) conciliados com altas temperaturas de processamento podem causar degradação do polímero via hidrólise. (11)

3.1.2 Aplicações usuais

Devido à excelente combinação de propriedades da poliamida 6,6, existe uma vasta gama de aplicação. Uma maneira prática de exemplificar as aplicações é segregando de acordo com as propriedades específicas. Por exemplo, ao considerar a resistência ao impacto e isolamento elétrico, a poliamida 6,6 pode ser aplicada em pequenas ferramentas ou em estruturas externas de equipamentos que estão sujeitos a quedas repentinas, tal como barbeadores elétricos e outros utensílios domésticos. Se considerar o baixo coeficiente de atrito (auto lubrificante), boa resistência à abrasão, estabilidade dimensional a altas temperaturas e resistência a óleos e solventes, tem-se como principais aplicações engrenagens, elementos deslizantes, peças automotivas, peças de máquinas de lava-louças, dentre outros.

3.2 Para-aramida (Kevlar®)

Com o objetivo de sintetizar algumas poliamidas aromáticas *para*-orientadas em 1965, Stephanie Kwolek e colaboradores, continuaram os estudos para

solucionar alguns problemas ainda existentes, tais como os monômeros utilizados e a necessidade de solubilizar o polímero para conseguir extrudá-lo. Somente em 1970 foi possível obter uma fibra com propriedades desejadas e com processamento comercialmente viável, e somente em 1973 a fibra de parafenileno tereftalamida (PPTA), então batizada de Kevlar®, começou a ser comercializada pela DuPont. (12–14)

Segundo a Organização Internacional de Normas (ISO), o termo aramida é um termo genérico para “uma fibra sintética composta por poliamida de longa cadeia em que, no mínimo, 85% de suas ligações amida estão diretamente ligadas a dois anéis aromáticos, e cujos grupos imida possam ser substituídos por até 50% dos grupos amida” (15). O mero da para-aramida é exibido na Figura 3, mas existem outras variações de aramida, sendo a meta-aramida a mais conhecida – vendida comercialmente pela DuPont com o nome Nomex®. Em relação a sua estrutura molecular, a principal diferença entre a para e a meta-aramida está nas posições das ligações com os anéis aromáticos. Entretanto, esta mudança molecular afeta diretamente a estrutura cristalina e, por sua vez, as propriedades mecânicas. A Tabela 2 compara as propriedades esperadas para uma para-aramida e uma meta-aramida. (16)

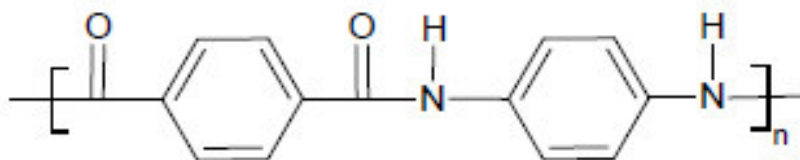


Figura 3 - Unidade de repetição molecular da para-aramida

Tabela 2 - Comparação entre para e meta-aramida. (16)

Fibra	Densidade (g/m ³)	Resistência à tração (GPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
p-aramida	1,45	2,9	2,8	135
m-aramida	1,38	0,6	22	17

A aramida é um cristal líquido polimérico, do inglês, LCP – *Liquid Crystal Polymer*. Em termos moleculares, os LCP's se diferenciam dos outros tipos de polímeros, pois suas moléculas extensas e rígidas continuam altamente orientadas mesmo no solubilizado. O esquema ilustrado na Figura 4 compara os LCP's com polímeros semicristalinos e amorfos tanto no estado fundido como no estado sólido. (12,14,17)

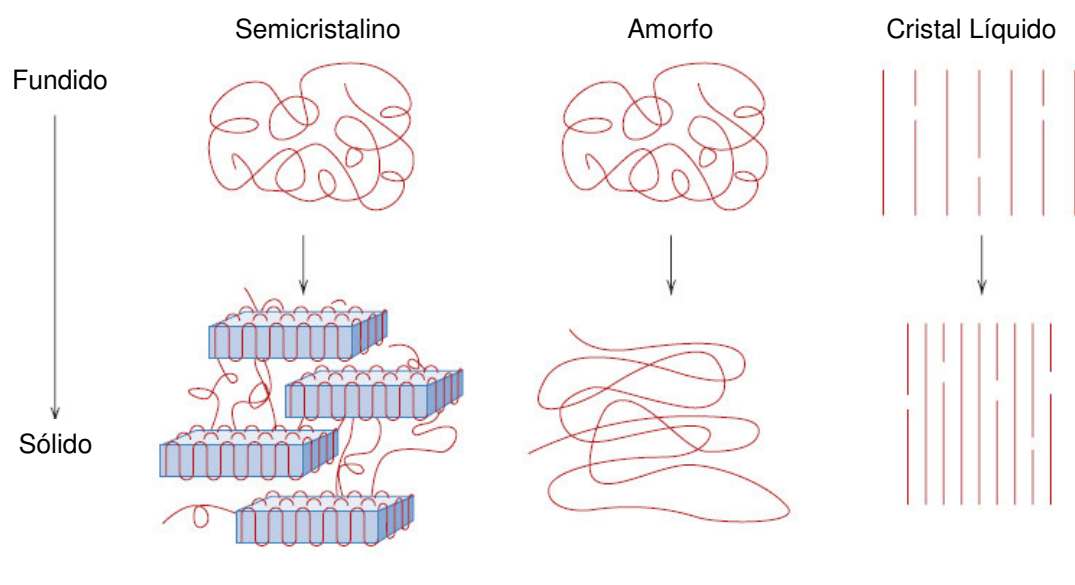


Figura 4 - Comparação entre polímeros semicristalinos, amorfos e cristal líquido nos estados fundido e sólido. (17)

3.2.1 Polimerização

A reação de polimerização da para-aramida é representada na Figura 5.

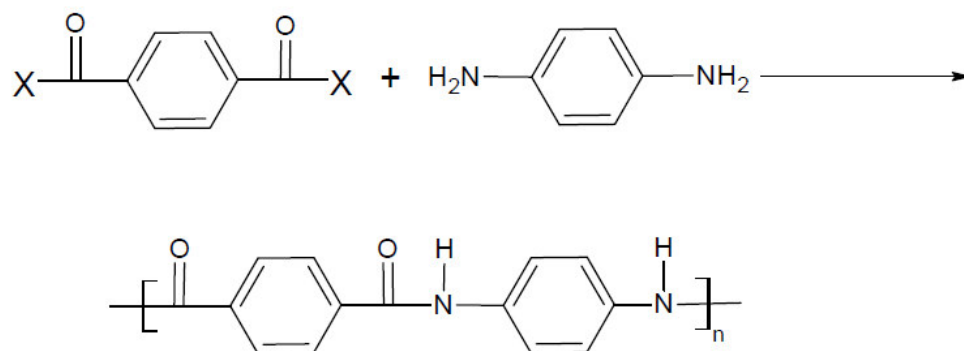


Figura 5 - Reação de polimerização do p-fenileno tereftalamida

Esta reação inicia-se com o ácido tereftálico e a *p*-fenilenodiamina em solvente. Então, o polímero produzido é solubilizado em ácido sulfúrico e, logo em seguida, formam-se as fibras através do processo de fiação úmida. Os filamentos são lavados em uma solução com carbonato de sódio para neutralização e remoção do ácido sulfúrico (18). Como resultado, obtém-se uma fibra com alta resistência mecânica, química e térmica. Este processo de fiação desenvolvido por Blades (19,20), outro pesquisador da DuPont, foi crucial para o desenvolvimento e comercialização da fibra (14). O esquema ilustrado na Figura 6 demonstra como a orientação molecular é influenciada durante o processo de fiação das fibras.

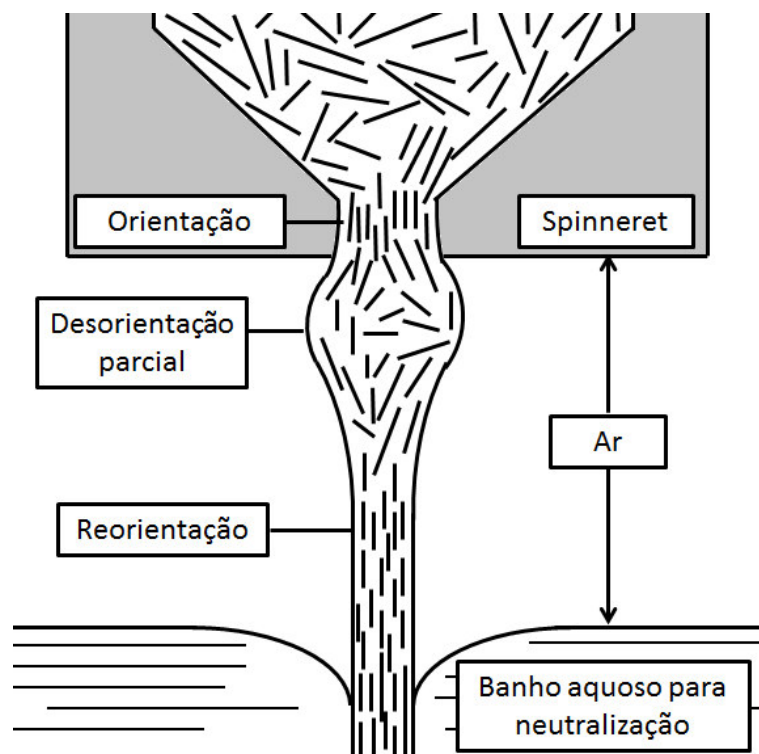


Figura 6 - Orientação molecular durante processo de fiação. Adaptado de Yang (16) e Tanner e colaboradores (14).

3.2.2 Estrutura e Morfologia

A estrutura cristalina da fibra de para-aramida é monoclinica com dimensões $a = 7,78 \pm 0,06$, $b = 5,28 \pm 0,05$ e $c = 12,9 \pm 0,2$ Å, segundo Penn e Larson. Porém, de acordo com os mesmos autores, existem divergências com

relação às dimensões dos cristalitos, com comprimento ao longo do eixo c entre 100 e 700 Å e dimensão lateral entre 20 e 140 Å. (18)

Uma segunda estrutura cristalina também foi observada, porém como uma estrutura transiente, presente apenas no polímero em alguns momentos durante o processamento e retornando à primeira estrutura. (16)

Outro ponto importante ao estudar a estrutura cristalina do Kevlar® é a presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina. Verificou-se que a periodicidade desses defeitos leva a um modelo de estrutura cristalina apresentado na Figura 7. Estes defeitos, apesar de serem elos fracos na estrutura axial da fibra, se conectam com eficiência, aumentando a resistência da fibra. Essa periodicidade de defeitos é também encontrada em outras fibras poliméricas, porém esta conexão entre as zonas de defeitos na própria região cristalina é o que difere as fibras de Kevlar® das outras fibras convencionais. (16)

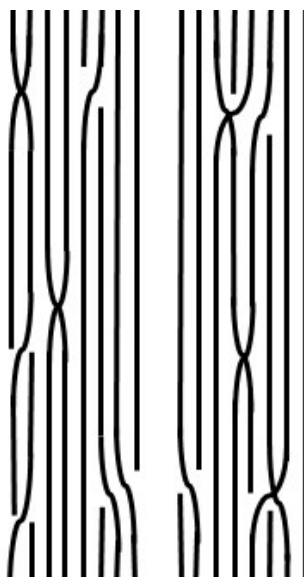


Figura 7 - Presença de defeitos nos cristais poliméricos. Adaptado de Yang. (16)

Se observarmos novamente a estrutura química da para-aramida, pode-se notar que a função amida facilita a interação intermolecular através de ligações de hidrogênio. Porém são interações de menor energia de ligação quando comparadas às ligações covalentes da própria cadeia (incluindo a rigidez dos anéis aromáticos), o que influencia diretamente na anisotropia do material e na facilidade de fibrilação dos filamentos (16).

A massa molar numérica média (M_n) típica é de 20000 Daltons, correspondendo a um grau de polimerização de 84 e tamanho de cadeia médio de 108 nm. A distribuição de massa molar (M_w/M_n) está na ordem de 2 a 3. (16)

3.2.3 Propriedades Gerais

Além das propriedades mecânicas influenciadas pela estrutura do material, a elevada estabilidade térmica da aramida também se deve às fortes ligações intra e intermoleculares. Apesar de variar com a massa molar do polímero, alguns pesquisadores assumem a temperatura de 537 °C como temperatura de fusão do Kevlar® 49 (16). Assim como as temperaturas de transição, a temperatura inicial de degradação do Kevlar® também está relacionada à massa molar do polímero, porém é certo que até temperaturas de 350 °C, não há perda de massa significativa. Outro ponto é que foram observados diferentes comportamentos de decomposição em ar e em nitrogênio, sendo que no primeiro caso ocorre uma reação exotérmica e no segundo caso uma reação endotérmica, sugerindo diferentes reações (16,18).

Apesar de atualmente existirem fibras em diversas cores, a fibra de Kevlar® é bastante conhecida por sua coloração amarela ou dourada. Quando aquecida acima de 450 °C, a fibra muda de cor gradualmente e carboniza. (16)

Existem diversos *grades* de Kevlar® que se diferenciam principalmente com relação às propriedades mecânicas. Alguns *grades* e suas diferenças estão exemplificados na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre diversos grades de Kevlar®. (16)

Grade	Densidade (g/m ³)	Resistência à tração (GPa)	Deformação máxima (%)	Módulo (GPa)
Kevlar® 29	1,43	2,9	3,6	70
Kevlar® 49	1,45	2,9	2,8	135
Kevlar® 119	1,44	3,1	4,4	55
Kevlar® 129	1,45	3,4	3,3	99
Kevlar® 149	1,47	2,3	1,5	143

Devido a sua baixa densidade – cerca de 40% menor do que as fibras de vidro e 18% das fibras de carbono – as fibras de para-aramida garantem ao compósito excelentes propriedades específicas. (21)

Os diferentes grades possuem características distintas devido às diferenças em massa molar, porcentagem de para-aramida e cristalinidade.

Como neste projeto não é possível identificar o *grade* de Kevlar® utilizado, pois é proveniente de refugo industrial com diversos *grades* processados, foi tomado como referência o Kevlar® 49, que é o mais disponível no mercado. As principais propriedades da fibra Kevlar® 49 estão exibidas na Tabela 4.

Outro ponto a ser salientado é que a fibra de aramida utilizada neste estudo provém de aplicações têxteis e possui substâncias superficiais para melhorar o processo de tecelagem e diminuir o desgaste das fibras e das máquinas. Por isso, torna-se necessário submeter às fibras de aramida a processos de lavagem e remoção destes agentes lubrificantes, pois estes atuarão como impurezas no compósito, que podem reduzir a adesão entre a fibra e a matriz e, conseqüentemente, a transferência de tensão da matriz para a fibra.

Tabela 4 - Propriedades gerais do Kevlar 49. (16)

Propriedade	Kevlar® 49
Resistência à tração (GPa)	2,9
Deformação máxima (%)	2,8
Módulo de Elasticidade (GPa)	135
Densidade (g/cm ³)	1,44
Umidade a 20 °C e 55% U.R. (%)	4,0
Diâmetro da fibra (µm)	12
Temperatura máxima de uso (°C)	250

3.2.4 Aplicações usuais

Embora a única geometria disponível para as aramidas seja em forma fibrilar, existem diversas aplicações já existentes, tais como:

- a) Sistemas laminados compósitos: estes sistemas podem ser compostos por matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas, porém o mais comum é com matrizes termofixas. As vantagens do reforço com Kevlar® em relação às fibras de vidro ou de carbono são menores densidade, alta resistência à tração e módulo, alta tenacidade e resistência ao impacto;
- b) Tecidos balísticos: a fibra de Kevlar® tem sido vital para a proteção de vidas humanas. Em geral, pode-se confeccionar dois tipos de sistemas balísticos, sistemas rígidos, utilizados principalmente em blindagem de veículos; e sistemas flexíveis, mais utilizados nos coletes balísticos;
- c) Elastômeros reforçados: as principais aplicações em elastômeros são reforços de pneus e correias transportadoras, nos quais a principal finalidade da adição do Kevlar® está no aumento da durabilidade do produto final; e também em reforços de mangueiras da indústria de petróleo, com a finalidade de diminuição da massa total do produto e aumento de flexibilidade (quando comparadas com mangueiras reforçadas com ligas metálicas);
- d) Cabos e cordas: existem diversas aplicações para cabos e cordas feitas com Kevlar®, desde ancoramento de grandes embarcações à transmissão de energia. Geralmente esses cabos e cordas são atrativos devido à alta resistência à tração e à menor densidade;
- e) Aplicações com polpa de Kevlar®: o desenvolvimento da polpa de Kevlar® teve como principal incentivo a substituição dos asbestos; por isso há uma enorme gama de aplicação, incluindo produtos para fricção, papéis industriais, gaxetas e agente tixotrópico para selantes, revestimentos e adesivos.

3.3 Compósitos

Por materiais compósitos, entende-se como um material multifásico com dois ou mais componentes em que um deles forma uma fase contínua (ou matriz) e as outras fases são as cargas ou agentes de reforço, cujas funções são voltadas ao reforço mecânico da matriz. (22).

O desenvolvimento de compósitos sintéticos teve como principal marca as resinas termofixas de poliéster reforçadas com fibra de vidro em 1942. A partir de então, juntamente com as novas sínteses, houve um grande avanço nesta área. Compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono surgiram em 1964, com fibra de boro em 1965 seguido de compósitos híbridos com fibra de carbono e de vidro em 1969 e reforços em fibras de aramida e grafite na década de 70. (23)

Nas últimas décadas, os compósitos têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações, principalmente onde seja de extrema importância conciliar baixa densidade com elevadas propriedades mecânicas. Nesta condição, por exemplo, se encaixam as indústrias aeronáutica e automotiva, que tem como grande desafio diminuir o gasto energético de seus produtos, principalmente por meio da diminuição do peso total do produto, ou seja, modificar os materiais das peças atuais por materiais com resistência similar ou superior e menor densidade. Os reforços particulados de um compósito podem apresentar diversas geometrias, dentre elas:

- i) Aciculares: partículas que apresentam uma alta razão de aspecto, ou seja, uma alta razão da sua maior dimensão pela menor dimensão. Devido a esta característica, apresentam maior poder de reforço mecânico;
- ii) Esféricos: como o próprio nome já diz, estas partículas apresentam forma próxima a uma esfera, com razão de aspecto próxima a 1;
- iii) *Flakes*: ou plaquetas, partículas com formatos laminares, ou seja, com grande área comparada ao volume total;
- iv) Irregulares: partículas com diversos formatos, com superfícies descontínuas. (24)

Apesar destas diferentes geometrias, as fibras são as mais comumente utilizadas para reforço mecânico. Vários fatores afetam as propriedades de compósitos poliméricos, entre os quais, destacam-se: concentração dos componentes individuais, orientação e comprimento das fibras e adesão interfacial. Como exemplo, a Figura 8 apresenta as influências dos diversos fatores em na resistência à tração de compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro.

Nesta figura, nota-se que variações no comprimento médio das fibras afetam a resistência mecânica do compósito de forma sigmoideal (formato de “S”). O aumento de adesão desloca a curva para a esquerda e aumento na concentração e na orientação das fibras desloca a mesma para cima. Sendo assim, variações no comprimento médio das fibras podem ser compensadas com melhorias na adesão ou aumento da concentração e orientação das fibras.

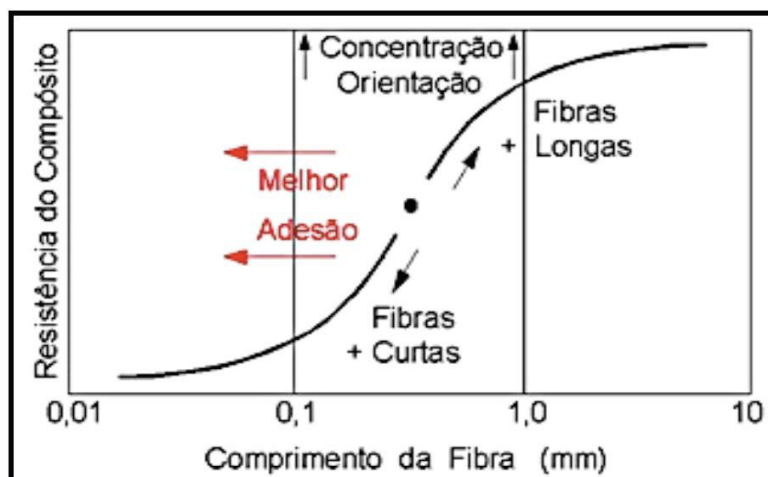


Figura 8 - Principais fatores que afetam a resistência mecânica de um compósito reforçado com fibras. (24)

3.3.1 Previsão das propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras curtas

Para prever as propriedades mecânicas de um compósito, o modelo mais simples existente (e de certa forma um pouco instintivo) é a Regra da Mistura, que fornece a contribuição individual de cada fase para o compósito final e é uma boa ferramenta para determinar, por exemplo, a densidade final do

compósito. A Equação 1 é um exemplo da regra da mistura aplicada para a previsão da resistência à tração do compósito.

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad (1)$$

Onde,

V_f representa a fração volumétrica da fibra;

σ representa a resistência à tração: sub-índices c e f correspondem à compósito e fibra, respectivamente;

σ'_m representa a resistência à tração da matriz na deformação máxima da fibra.

Entretanto, para este caso, esta regra somente é válida para compósitos reforçados com fibras contínuas, orientadas em uma mesma direção, testados na direção de orientação e em materiais com mesmo coeficiente de Poisson, ou seja, deve-se ter cuidado ao utilizá-la para compósitos reforçados que não atendam estas considerações específicas.

Prever o comportamento mecânico de compósitos reforçados com fibras descontínuas é muito mais complexo do que a regra de mistura, pois muitos outros fatores devem ser levados em consideração, como por exemplo o comprimento mínimo necessário das fibras para haver transferência de tensão da matriz para a fibra e a adesão na interface fibra/matriz.

Em compósitos com fibras descontínuas, a matriz transfere parte da tensão aplicada no compósito para a fibra. Essa transferência de tensão ocorre ao longo do comprimento da fibra e aumenta conforme se aproxima do centro da mesma. A partir de um dado comprimento, essa tensão transferida atinge a tensão de ruptura sob tração da fibra, causando assim a sua fratura. Esse comprimento mínimo em que se atinge o máximo da resistência da fibra é chamado de comprimento crítico (l_c). Fibras com comprimentos menores do que l_c não apresentarão efeito máximo de reforço no compósito. Essa situação

pode ser observada na Figura 9, na qual se mostra situações para comprimento da fibra abaixo, igual e maior do que l_c e as respectivas transferências de tensão. (24)

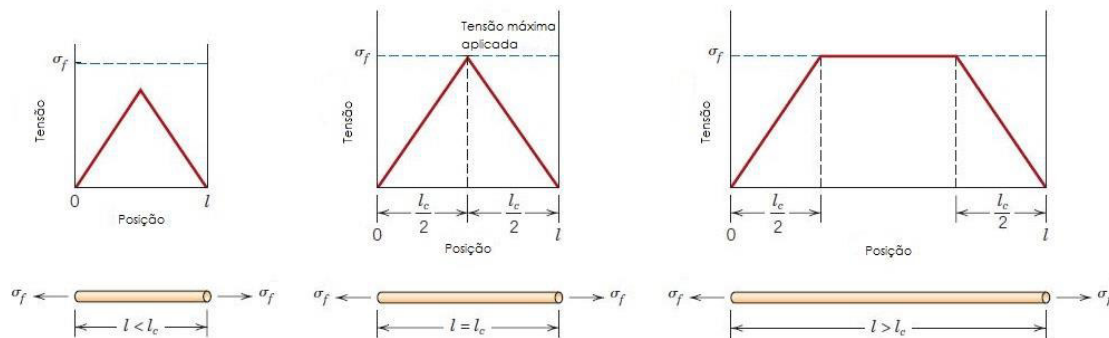


Figura 9 – Esquema da variação de tensão aplicada na fibra (σ_f) em diferentes comprimentos de fibra (l_c). Imagem adaptada de Callister (17).

Ao considerar o comprimento crítico de fibras curtas para a Regra da Mistura (Equação 1), temos que:

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

Onde,

l representa o comprimento médio da fibra

l_c representa o comprimento crítico da fibra

Ou seja, quanto maior for a diferença entre o comprimento médio das fibras e o seu comprimento crítico, maior será a contribuição das fibras na resistência mecânica do compósito.

Previsões utilizando a Equação 2 se aproximam mais da realidade de um compósito reforçado com fibras curtas do que ao utilizar a Equação 1. Entretanto, a Equação 2 não considera outro fator importante para a transferência de tensão e eficiência de reforço: a adesão na interface matriz/reforço.

Em 1965, Kelly e Tyson (25) publicaram um estudo sobre a influência de reforços fibrosos nas propriedades mecânicas – principalmente de tração – de compósitos metálicos. A princípio, este estudo foi baseado em matrizes

metálicas, porém a equação proposta, conhecida como Kelly-Tyson (Equação 3), também se tornou válida para a teoria da micromecânica de reforços em matrizes poliméricas. Através da equação Kelly-Tyson é possível correlacionar a razão de aspecto crítica do reforço fibroso com a adesão interfacial e a resistência sob tração da fibra.

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2 \tau} \quad (3)$$

Onde,

l_c representa o comprimento crítico da fibra;

d é o diâmetro da fibra

σ_f representa a resistência à tração da fibra;

τ representa a resistência ao cisalhamento na interface matriz/reforço ou tensão de escoamento ao cisalhamento da matriz, o que for menor.

Portanto, através da Equação 3, ao aumentar a adesão interfacial (aumento de τ), diminui-se a razão de aspecto crítica da fibra, ou seja, comparando com o que foi visto na Figura 8, há um deslocamento da curva sigmoideal para a esquerda, diminuindo o comprimento médio das fibras para obter reforço eficiente.

Existe também um terceiro fator importante para o reforço mecânico ao utilizar fibras, o chamado volume mínimo de fibra para reforço mecânico (f''), que representa o volume mínimo de fibras para que este reforço seja realmente positivo. Matrizes reforçadas com fibras em volumes menores do que f'' apresentarão resistência mecânica menor do que a própria matriz sem reforço. (26)

Uma explicação mais simplista sobre o volume mínimo de fibra para reforço pode ser realizada utilizando a Figura 10. A curva 1 representa a resistência, sob tração, do compósito (σ_c). Supondo que o alongamento da fibra é igual ao alongamento da matriz, temos que $\overline{\sigma}_M = E_M/\varepsilon^*$, onde ε^* é a deformação máxima da fibra e, conseqüentemente, $\overline{\sigma}_M$ é a tensão aplicada na matriz.

Portanto, a curva 1 se inicia no ponto $\overline{\sigma_M}$, e aumenta – seguindo a regra da mistura – conforme o acréscimo de fibras até chegar ao ponto de fração volumétrica máxima de fibra, representado pela resistência à tração máxima da fibra (σ_f). A curva 2 representa a resistência à tração da matriz com relação somente à sua área transversal (σ_{MN}), ou seja, desconsiderando a área transversal das fibras. Por isso, esta curva se inicia no ponto de resistência à tração da matriz (σ_M) e, com o aumento da fração volumétrica de fibras, diminui-se a área transversal da matriz e, conseqüentemente, diminui-se a resistência à tração do material. (26)

A partir do ponto de intersecção destas duas curvas, conhecido também por fração volumétrica crítica f' , a resistência à tração começa a apresentar um aumento relativo. Entretanto, apenas a partir do volume mínimo para reforço (f'') há um aumento real da resistência quando comparado com uma seção transversal de mesma área composta pela matriz pura.

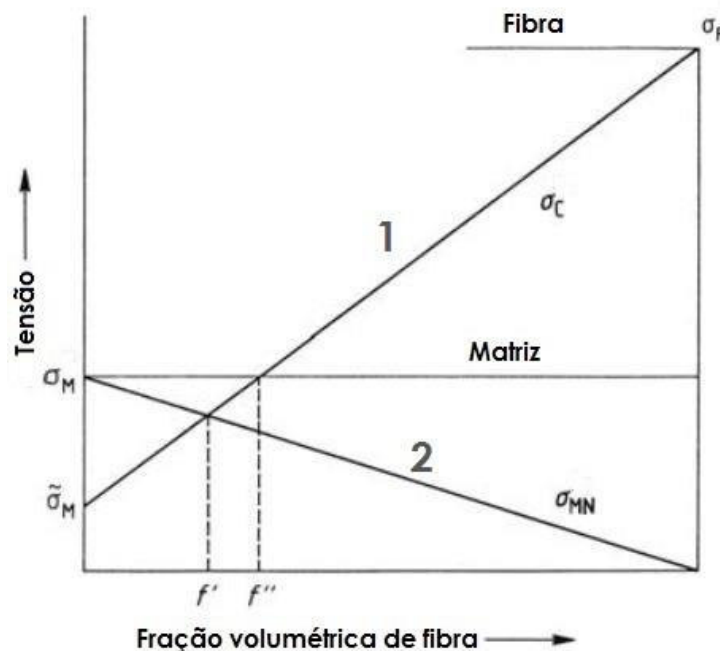


Figura 10 – Influência da fração volumétrica de fibra na resistência à tração do compósito. Adaptado de Ilshner e colaboradores (26).

Segundo Ilschner e colaboradores, esta fração volumétrica mínima de reforço pode ser aproximada pela Equação 4.

$$f'' \approx \sigma_M^* / \sigma_F^* \quad (4)$$

Onde,

σ_M^* é a tensão de tração da matriz;

σ_F^* é a tensão de tração da fibra.

Quando a propriedade avaliada é o módulo elástico, considerando-se que as fibras estão orientadas paralelamente ao sentido da tensão aplicada (modelo de Voigt), pode-se calcular o limite superior de rigidez de acordo com a Equação 5. (27)

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad (5)$$

Onde:

E representa o módulo elástico; sub-índices c , f e m correspondem à compósito, fibra e matriz polimérica, respectivamente;

Por outro lado, ao considerar a tensão aplicada transversalmente à orientação das fibras (modelo de Reuss), pode-se estimar o limite inferior do compósito através da Equação 6. (27)

$$E_c = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m V_f + E_f V_m} \quad (6)$$

Utilizando as Equações 4 e 5 é possível então calcular os dois limites (inferior e superior) entre os quais é esperado encontrar o módulo elástico do compósito (Figura 11). (27)

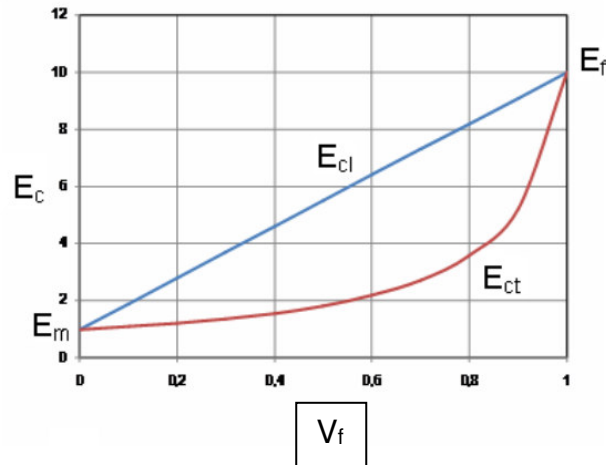


Figura 11 - Módulo de elasticidade do compósito com fibras orientadas em ambas as direções (longitudinal - E_{cl} e transversal - E_{ct}) em função da fração volumétrica de fibra no compósito. (27)

3.3.2 Mistura e adesão

O processo de mistura é uma operação importante no processamento de polímeros, pois diminui a tendência a formar um gradiente na concentração da carga, o que reduz algumas propriedades (principalmente propriedades mecânicas). Um típico exemplo que será visto neste trabalho é a mistura de dois componentes, sendo uma matriz polimérica e uma segunda fase descontínua, em uma extrusora de rosca dupla. Uma mistura consiste em dois ou mais componentes identificáveis.

Existem dois tipos de mistura, mistura distributiva e mistura dispersiva. Ambas estão ilustradas na Figura 12.

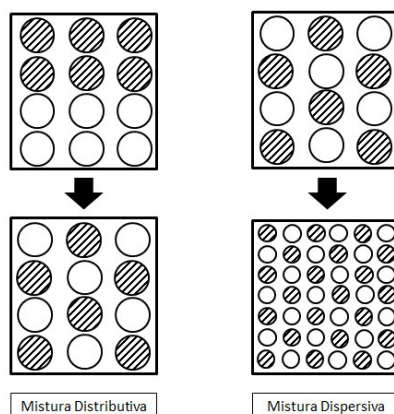


Figura 12 - Mistura distributiva (à esq.) e Mistura dispersiva (à dir.)

O termo *mistura distributiva* é usado para qualquer operação em que há um aumento na aleatoriedade da distribuição das partículas, porém sem a diminuição de seu tamanho. A entropia de um sistema em mistura simples se torna máxima quando o sistema atinge a aleatoriedade. Ou seja, esta mistura se refere à homogeneização dos diferentes componentes no espaço, sem requerer altas tensões para ocorrer, de forma que qualquer elemento de volume retirado da mistura possua composição o mais próxima possível da composição média. (28,29)

Mistura Dispersiva se refere à redução do tamanho das partículas e ocorre quando a tensão aplicada é maior do que a tensão de coesão do componente.

Um bom exemplo para compreender a diferença entre as duas misturas é quando se deseja adicionar negro de fumo em um determinado polímero com o intuito de colorir o produto final. Assim, a distribuição das partículas de negro de fumo de forma homogênea é adequada para conferir a aparência desejada, ou seja, o mais importante neste caso é garantir a homogeneidade da mistura independentemente do tamanho das partículas (mistura distributiva). Porém, se for desejado conferir condutividade elétrica à mesma mistura, então os agregados de negro de fumo devem ser quebrados a um tamanho que permita a formação de uma rede contínua por todo o material (mistura dispersiva). (29)

Ao correlacionar a fase de mistura com as propriedades finais do compósito polimérico, é importante não somente se preocupar com a homogeneidade da carga (mistura distributiva), mas também nas dimensões finais das partículas (mistura dispersiva) que está diretamente relacionada à geometria e à interação interfacial entre a carga e a matriz, pois ambos influenciam na transferência das tensões da matriz para a carga.

Conforme dito anteriormente, outro ponto importante para obtenção de um compósito com propriedades desejadas é a interação na interface fibra/matriz. Esta interface é a região de contato entre a carga e a matriz e que é descontínua em suas propriedades, pois essas mudam drasticamente ao sair do domínio da matriz para o domínio da fibra. Pode-se considerar que a interface é essencial para a aplicação do compósito, visto que essa região é responsável pela transferência de tensão para a carga. Durante o processo de

mistura, o polímero fundido molha a carga de forma a incorporá-la à matriz. Após a solidificação da matriz polimérica, cria-se então a região da interface.

A molhabilidade da matriz na superfície da carga pode ajudar a adesão. A molhabilidade pode ser definida como a “habilidade da matriz ou resina líquida se espalhar sobre a superfície do reforço”. Quanto maior esta habilidade, maior será o contato efetivo entre ambos e, conseqüentemente, maior será a capacidade de adesão do reforço na matriz. (24)

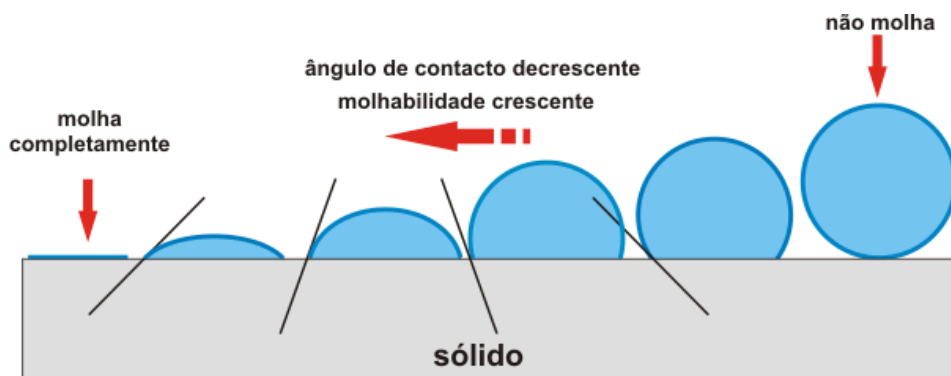


Figura 13 - Esquema de Molhabilidade. (30)

Ao observar a Figura 13, nota-se que à direita da figura, a gota do líquido não molha a superfície, com ângulo de molhamento igual a 180° . Neste esquema estão consideradas três fases: líquida, sólida e a gasosa, do ambiente que está em contato com as outras duas fases. Por isso, para haver aumento do molhamento da fase líquida na fase sólida, deve-se substituir parte da interface sólido-gasoso pela interface sólido-líquido, havendo uma redução de energia livre do sistema final. (24)

A molhabilidade pode ser quantificada através do ângulo de molhamento θ , o qual é igual a 0° para molhamento total e 180° para situações sem molhamento. Este ângulo está relacionado às tensões superficiais do líquido e do sólido, à tensão interfacial líquido-sólido, à existência de gases ou filmes na superfície sólida, à temperatura e também pela rugosidade superficial (aumento da rugosidade melhora a molhabilidade). (24)

Importante destacar que garantir uma boa molhabilidade não garantirá uma boa adesão na interface, pois o aumento da molhabilidade representa um aumento na extensão do contato entre o líquido e o sólido, o que é uma condição necessária para uma alta adesão, mas não é suficiente. (24)

A adesão será influenciada pelas ligações químicas e mecânicas entre as duas superfícies. As ligações mecânicas se devem ao ancoramento mecânico do reforço na matriz. No caso de ligações químicas, reações químicas podem ser geradas entre o contato da matriz com a carga, aumentando a interação na interface. Geralmente não é desejado depender somente das interações mecânicas, pois aumentos na temperatura podem diminuir esses ancoramentos. Desta forma, em alguns casos, as cargas são modificadas para melhorar tanto a molhabilidade quanto a adesão. Por exemplo, fibras de carbono são oxidadas superficialmente e fibras de vidro são recobertas com agentes silano (agentes de acoplagem). (24)

3.3.3 Compósitos poliméricos reforçados com fibras de para-aramida

Diversos estudos foram realizados com o objetivo de estudar melhor a adesão entre a fibra de para-aramida e diversas matrizes poliméricas; além de avaliar métodos de aumentar essa adesão interfacial, seja por tratamentos superficiais que modificam quimicamente a superfície ou por alteração da rugosidade da superfície da fibra (31–45).

Kim e Mai (46) estudaram diferentes técnicas de ataques químicos da superfície e tratamento por plasma e verificaram que estes processos possuem a vantagem de não somente alterar quimicamente a superfície da fibra, mas também aumentam a sua rugosidade. A adição de agentes de acoplamento também pode ser eficaz, mas desde que realizada após tratamento com plasma de oxigênio, visto que no primeiro momento as camadas mais externas da fibra de Kevlar® e com altas concentrações de carbono são removidas, expondo assim as camadas abaixo que são ricas em nitrogênio. A depender do tipo de matriz, a alta concentração de carbono na superfície da fibra pode interferir negativamente na interação fibra/matriz.

Park *et al* (34) e Jia (35) investigaram os efeitos do tratamento químico da fibra de aramida através de solução com diversas concentrações de H_3PO_4 e concluíram que este tratamento aumenta a adesão e interação na interface entre a matriz termofixa de epóxi e a fibra. Provavelmente, este efeito ocorre devido à presença de grupos polares na superfície do Kevlar®.

Yu, Ait-Kadi e Brisson (36) compararam o aumento de adesão entre fibras curtas de aramida e matrizes de poliamida (PA 6 e PA 11) quando as fibras são apenas lavadas com acetona e quando são lavadas e tratadas quimicamente. As fibras foram lavadas com acetona para remoção de impurezas superficiais (ou agentes lubrificantes) e os tratamentos foram realizados com cloretos de acila, que facilitam a hidrólise e enxertia. Além do aumento de adesão nas fibras tratadas, também foi observado que o tratamento químico aumenta a capacidade de nuclear e conseqüentemente, aumenta-se a cristalinidade do compósito.

Eagles, Blumentritt e Cooper (37) mostraram que o tratamento com água fervendo aumenta a rugosidade da fibra e, conseqüentemente, obtiveram resultados intermediários quando comparado com o mesmo compósito com fibra sem tratamento e com fibra enxertada. A grande desvantagem desse processo é o alto tempo necessário para produzir a fibra com maior rugosidade, visto que neste caso as fibras ficaram imersas em água destilada em ebulição por seis dias e meio.

Recentemente no Brasil, Oliveira e colaboradores (38) estudaram o reaproveitamento de fibras de aramida como reforço em matriz de polipropileno. Não foi realizado nenhum tratamento superficial na fibra, porém utilizaram polipropileno funcionalizado com anidrido maleico para melhorar a adesão e puderam observar o aumento significativo na resistência à tração com a adição da fibra. Num segundo estudo com objetivo similar, Silva e Ferreira (39) utilizaram a fibra como reforço em matriz de poliamida 6. Neste estudo não foi realizado tratamento superficial nas fibras e foi observada baixa adesão interfacial. Outro ponto observado neste estudo foi que baixas concentrações da fibra (menores do que 9% em massa) interferem negativamente na resistência à tração do compósito, justificado pelos autores pelas imperfeições na matriz causadas pelas pontas das fibras e defeitos de superfície.

Dentre esses diferentes estudos sobre tratamentos superficiais de fibras de aramida, o trabalho de Chatzi e co-autores (40) se destaca pela hidrólise da superfície da fibra através de soluções com 10% de NaOH com baixo tempo de

reação e temperatura ambiente. Neste estudo verificou-se que há um rápido aumento de grupos carboxilados no início, porém eles diminuem após 20 minutos de reação. Isso é explicado pelos autores como sendo efeito do processo de hidrólise das moléculas superficiais da fibra (formação de grupos carboxilados) que compete com o processo de remoção destas moléculas pela própria solução. Segundo os autores, os principais benefícios em utilizar este tipo de tratamento estariam em: não afetar fisicamente a camada externa da fibra, o que manteria a sua resistência mecânica original; o fato de ser um processo rápido e simples; e o efeito do tratamento não ser afetado por possíveis impurezas ou contaminantes presentes na superfície da fibra. Apesar dos autores não avaliarem o impacto dessas fibras tratadas quando adicionadas em uma matriz polimérica, Yuan *et al.* (47) utilizaram fibras de para-aramida tratadas com NaOH como reforço mecânico em compósito híbrido com pó de madeira e polipropileno e verificaram que este tratamento impactou positivamente nas propriedades mecânicas do compósito.

Nos compósitos com matrizes semicristalinas, existe uma região na qual a matriz se cristaliza em torno da fibra, a qual é chamada de região transcristalina. Nessa região, os esferulitos possuem características anisotrópicas devido à orientação molecular, portanto as propriedades nessa região se diferenciam das propriedades gerais da matriz. Os diversos tratamentos superficiais realizados nas fibras de para-aramida influenciam no crescimento da zona transcristalina, portanto afetam as propriedades finais do compósito não somente devido à adesão entre fibra e matriz, mas também devido à alteração da transcristalinidade. (48–54)

Conforme já comentado nos parágrafos anteriores, independente do fato das fibras de para-aramida possuírem similaridade química com as matrizes de poliamida, existem diversos estudos que mostram a importância e busca contínua de melhoria na adesão interfacial entre a fibra e matriz (3,36,37,45,55,56).

3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS), também conhecida como Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (ESCA) é largamente utilizada no estudo de superfícies sólidas e estruturas, pois pode ser utilizada para todos os elementos e também para análises quantitativas da superfície. (57)

A base teórica da análise de XPS se baseia na equação que descreve o efeito fotoelétrico (Equação 7), escrita por Einstein em 1905. (57,58)

$$h\nu = KE + BE + \phi_{amostra} \quad (7)$$

Onde:

$h\nu$ é a energia do raio-x absorvida;

BE é a energia de ligação do elétron da matéria;

KE é a energia cinética do fotoelétron ejetado;

$\phi_{amostra}$ é a função de trabalho da superfície, ou seja, é energia mínima para retirar um elétron do material.

Portanto, a energia de ligação – que é distinta para cada tipo de ligação química – é facilmente determinada ao conhecer a energia cinética do fotoelétron ejetado por um fóton com energia $h\nu$ conhecida.

A Figura 14 ilustra o efeito fotoelétrico utilizado nas análises de XPS, no qual é possível observar que um fóton com energia $h\nu$ definida é absorvido por um elétron na camada K do átomo que, ao ser excitado pelo fóton, emite um fóton secundário que será detectado pelo equipamento.

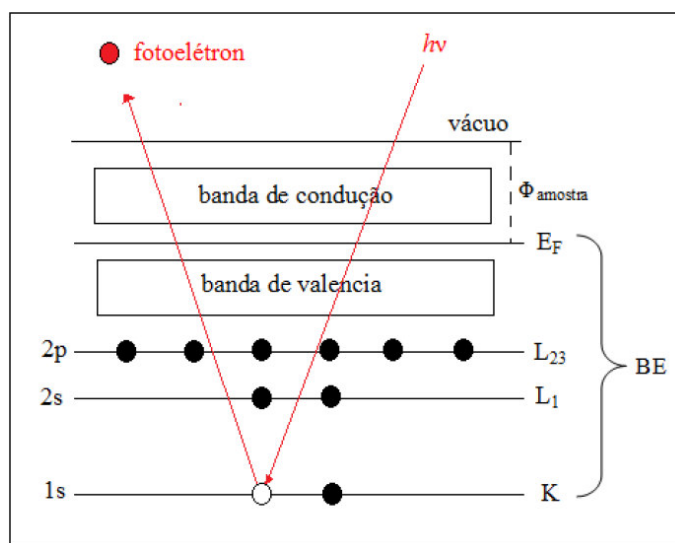


Figura 14 - Esquema do efeito fotoelétrico utilizado na análise de XPS. (58)

A análise de XPS é válida para todos os elementos, exceto Hidrogênio e Hélio, devido à falta de elétrons internos. Este experimento pode ser realizado em sólidos na forma de pó ou discos, de preferência com amostras de baixa volatilidade. Geralmente são utilizadas amostras entre 10 e 100 mg e podem ser analisadas em uma alta gama de temperatura (congeladas com nitrogênio líquido a aquecidas a milhares de graus Celsius). Entretanto, as amostras devem ser estáveis ao vácuo e a substância não pode degradar na presença de radiação de raios-X. (57,58)

Esta análise é bastante indicada para análise de superfície, pois a profundidade de elétrons ejetados está entre 1,5 e 4,0 nm. Desta forma, ou o objetivo é analisar a superfície ou então deve ter ciência de que o resultado obtido para superfície seja representativo para toda a amostra. (57)

A intensidade I das linhas pode ser utilizada para realizar análises quantitativas da superfície de sólidos. Esta intensidade I (Equação 8) é um produto de três fatores: Instrumentação (A), Processo de Fotoionização (B) e características da amostra (C). (57)

$$I = ABC \quad (8)$$

A sensibilidade do método pode ser aumentada diminuindo o ângulo de inclinação da amostra (ângulo α) ou reduzindo KE ao selecionar um nível com energia de ligação maior e um raio-X com menor energia. Desta forma, a intensidade da linha é diretamente proporcional à concentração e, a partir do espectro obtido, pode-se obter a composição quantitativa da camada. A Figura 15 mostra um típico resultado de XPS para um tipo de fibra de aramida. (57,59)

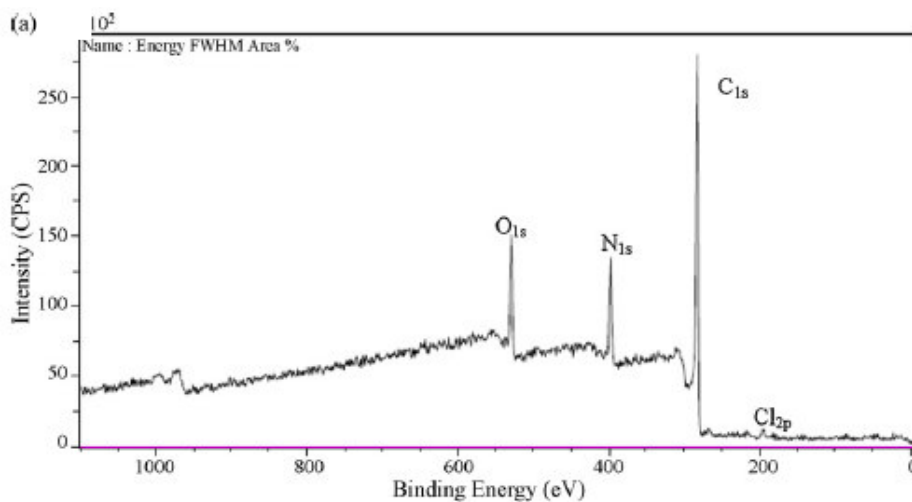


Figura 15 – Resultado de XPS obtido para um tipo de fibra de aramida (F-12). (59)

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

As fibras de para-aramida, utilizadas no presente estudo, possuem nome comercial Kevlar[®], marca registrada da DuPont. As fibras foram obtidas em uma empresa de tecelagem que possui um moinho de facas industrial capaz de moer as fibras de aramida. Entretanto, por serem fibras de refugo industrial não há registro sobre qual grade de Kevlar[®] estas fibras pertencem.

Como matriz, foi utilizada a poliamida 6,6, de nome comercial e grade Zytel[®] 101 NC010, fornecido pela DuPont do Brasil S/A. Este é um grade para uso genérico e é indicado para moldagens tanto por injeção quanto por extrusão. Suas principais características estão exibidas na Tabela 1. (11)

Os reagentes utilizados nos tratamentos químicos foram hidróxido de sódio P.A., Metanol P.A. – A.C.S. e Hexano, todos fornecidos pela Synth.

4.2 Métodos

4.2.1 Análises preliminares

Nesta primeira etapa do projeto, a poliamida 6,6 pura foi comparada com dois compósitos de poliamida 6,6 reforçados com 5% de fibra de para-aramida, sendo o primeiro obtido a partir de uma mistura manual entre a poliamida e as fibras, antes da alimentação na extrusora, e no segundo essa etapa de mistura foi realizada por um misturador tipo Henschel. A comparação inicial foi realizada a partir de ensaios de tração, a fim de avaliar a influência da adição das fibras, sem tratamento, e a influência desses diferentes métodos de mistura. Em um segundo momento, a superfície de fratura foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a distribuição das fibras na matriz e também a aderência interfacial.

4.2.1.1 Processamento

Como tanto a fibra de aramida quanto a poliamida 6,6 absorvem significativas quantidades de umidade, os materiais foram secos em estufa a vácuo a 80 °C por 24 horas antes de todas as etapas de processamento. Os compósitos foram produzidos seguindo a seguinte ordem:

- Mistura: para garantir um fluxo de material constante e homogêneo durante a alimentação na extrusora, as fibras foram previamente misturadas com os grânulos de poliamida 6,6 na concentração mássica de 5% de fibras através de dois métodos: o primeiro, mais simples, foi uma mistura manual com fibras e grânulos agitados dentro de um saco plástico, também chamada de mistura por tamboreamento; no segundo processo, foram colocados os materiais (fibras e grânulos) em um misturador Henschel (Figura 16) durante um minuto, com o indicador de nível de agitação entre 10 e 11, de forma a obter uma mistura similar ao ilustrado na Figura 17. O misturador Henschel é um misturador de alta velocidade que consiste em um recipiente de parede circular contendo em seu interior pás que giram a milhares de rpm. Foi durante a etapa de mistura que a fração, em massa, de cada material foi adicionada para que ao final se obtivesse a composição desejada do compósito;

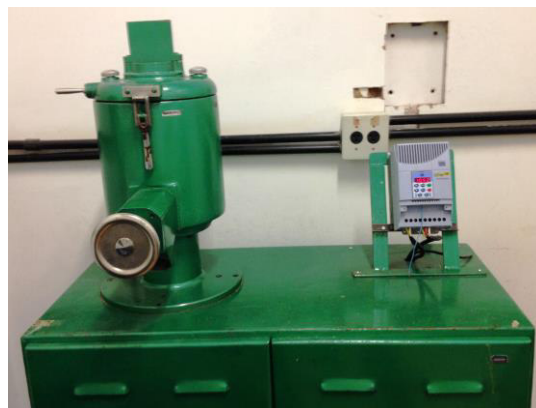


Figura 16 – Misturador Henschel utilizado na preparação do material a ser alimentado na extrusora.



Figura 17 - Mistura obtida após um minuto no misturador Henschel. Fibra de aramida e grânulos de poliamida 6,6.

- Extrusão: foi utilizada uma extrusora de bancada, dupla rosca co-rotacional, marca B&P – Process Equipment and Systems , configurada para o perfil de temperatura conforme Tabela 5, de forma a obter um fundido com temperatura de aproximadamente 275 °C. O material obtido na etapa anterior foi colocado no alimentador automático configurado para alimentar aproximadamente 1kg de material por hora. Em todas as composições, a extrusora foi operada com 85 r.p.m., mantendo-se o nível de torque entre 60 e 80% do torque máximo e tempo de residência do material em torno de 2 minutos. A matriz utilizada apresentava uma saída circular, produzindo um extrudado com formato de “macarrão”. O perfil de rosca utilizado na extrusão é ilustrado na Figura 18. Após extrusão, o material foi picotado e os grânulos foram armazenados para posterior secagem e injeção.



Figura 18 – Perfil de extrusão utilizado no processamento dos compósitos.

Tabela 5 - Perfil de temperatura da extrusão

Zona	Alimentação	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Matriz
Temperatura (°C)	255	265	270	275	275

- Injeção: corpos de prova foram obtidos pelo processo de moldagem por injeção em uma injetora Arburg modelo Allrounder 270V 300-120. A Tabela 6 e a Tabela 7 informam o perfil de temperatura da injetora e as configurações de operação, respectivamente. Os compósitos foram injetados em molde com uma cavidade para produzir um corpo de prova para ensaio de tração segundo ASTM D638 e uma cavidade para produzir um corpo de prova para ensaio de flexão segundo a ASTM D790.

Tabela 6 - Perfil de temperatura de injeção.

Zona	Alimentação	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Bico	Molde
Temperatura (°C)	210	250	265	275	285	90

Tabela 7 - Configuração de operação de injeção.

Pressão de Injeção	830 – 920 bar
Pressão de recalque	600 bar
Contra-pressão	40 bar
Velocidade de injeção	28 cm ³ /s
Tempo de resfriamento	20 s
Tempo total do ciclo	30 s

Para efeitos de comparação, a poliamida 6,6 pura também foi submetida aos processos de extrusão e injeção sob os mesmos parâmetros dos utilizados para os compósitos. Dessa forma, a poliamida 6,6 pura, utilizada como referência também esteve sujeita às possíveis degradações intrínsecas ao processamento.

4.2.1.2 Caracterização do compósito

As amostras produzidas foram denominadas da seguinte forma:

- 100% Poliamida 6,6: “**PA pura**”
- 95% Poliamida 6,6 / 5% fibra de para-aramida, sem utilizar o misturador Henschel: “**PA5K_SM**”
- 95% Poliamida 6,6 / 5% fibra de para-aramida, com mistura realizada no misturador Henschel: “**PA5K_CM**”

Essa denominação foi utilizada para apresentar e discutir os resultados.

Para os ensaios de tração, os experimentos foram realizados segundo norma ASTM D638, em equipamento máquina Universal Instron, modelo 5569, com célula de carga de 5kN e velocidade de separação entre as garras de 5 mm/min. Foi utilizado um extensômetro para o cálculo do módulo de elasticidade na faixa de deformação entre 0,05 e 0,25%. Todos os valores foram relatados como a média entre os valores obtidos para 5 corpos de prova.

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em corpos de prova fraturados no ensaio de tração. As superfícies de fratura foram recobertas com ouro e analisadas no equipamento MEV Philips XL30 FEG com aumentos 100, 2500 e 5000X.

4.2.2 Avaliação dos processos de lavagens e tratamentos superficiais nas fibras de aramida

Esta etapa do trabalho avalia o impacto físico-químico de possíveis procedimentos de lavagens e tratamentos superficiais nas fibras que objetivam o aumento de adesão interfacial entre a fibra e a matriz. A partir dos resultados obtidos nessa seção, foram selecionados os procedimentos com maior potencial de aumento de adesão e que não impactaram significativamente nas características físicas das fibras para produção dos compósitos finais.

4.2.2.1 Lavagem

Aproximadamente um grama de fibras sem tratamento foi lavado em Soxhlet com solução desejada em balão de fundo redondo de 250 mL, aquecido com manta térmica à temperatura de 60 °C para o metanol e 65 °C para o hexano e com um condensador acoplado para evitar evaporação de solventes. Após lavagem das fibras, as mesmas foram enxaguadas com água destilada e secas em estufa a aproximadamente 60 °C por, no mínimo, 48 horas.

As condições de lavagem estão exibidas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições de processo de lavagem das fibras

Processo	Lavagem 1	Lavagem 2
Identificação	MET	HEX
Reagente	Metanol	Hexano
Temperatura	60 °C	65 °C
Tempo	24 horas	24 horas
Concentração	100% metanol	100% hexano

4.2.2.2 Tratamentos superficiais

Os tratamentos superficiais foram realizados em balão de fundo redondo, aquecido com manta térmica e com condensador acoplado. Aproximadamente dois gramas de fibras sem tratamento foram imersos em 150 mL da solução desejada e aquecidos até a temperatura de ebulição de cada solução, entre 100 e 105 °C. As condições de tratamento seguiram um planejamento fatorial com pontos centrais, nos quais os fatores variados foram a concentração de NaOH e o tempo de tratamento. Estas condições estão descritas na Tabela 9.

Tabela 9 – Condições de processo de tratamento superficial das fibras.

Identificação	Concentração da Solução de NaOH (% em massa)		Tempo de tratamento (minutos)	
	Codificado	Não-codificado	Codificado	Não-codificado
2NAOH30	-1	2	-1	30
2NAOH60	-1	2	+1	60
10NAOH30	+1	10	-1	30
10NAOH60	+1	10	+1	60
6NAOH45	0	6	0	45

Após tratamento, as fibras foram enxaguadas com água destilada até que a água residual apresentasse pH 7 e, posteriormente, foram secas em estufa com circulação de ar a aproximadamente 60 °C por, no mínimo, 24 horas.

4.2.2.3 Caracterização das fibras

Para a análise elementar da superfície das fibras, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS). As fibras foram colocadas em adesivo metálico em um suporte de amostras com 8 posições e analisadas em equipamento ThermoScientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) System.

Análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas nas fibras antes e após as lavagens e tratamentos para avaliar as modificações químicas na superfície das amostras. Utilizou-se a metodologia de Refletância Total Atenuada (ATR) no equipamento ThermoScientific modelo Nicolet 6700 com o ATR modelo Smart iTR acoplado. O espectro obtido para cada amostra é referente a uma média de 128 espectros, com resolução igual a 4.

As alterações físicas (visuais) na superfície das fibras foram analisadas individualmente por microscopia confocal através do equipamento Olympus LEXT, modelo OLS 4100. Para cada amostra, 10 fibras foram fixadas em uma lâmina de vidro com fitas adesivas em cada extremidade da fibra.

A estabilidade térmica das fibras, submetidas ao tratamento e lavagens e não tratadas, foram analisadas por termogravimetria (TGA) em equipamento TGA, marca TA Instruments, modelo Q50. As análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio, sob aquecimento a taxa de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 700 °C. Os ensaios foram realizados segundo norma ISO 7111.

Para realizar a medição do comprimento médio das fibras, as mesmas foram colocadas em um eppendorff de 2,0 mL com água destilada e agitadas. Com o auxílio de uma micro pipeta, as fibras foram retiradas do recipiente e

colocadas em uma lâmina de vidro para análise microscópica. Foi utilizado microscópio ótico Olympus modelo CKX41, com câmera acoplada e aumento de 40X. Em cada amostra, foram medidas 200 fibras em ordem aleatória.

4.2.3 Preparação dos compósitos de PA6,6 com fibras de para-aramida

Nesta etapa, compósitos de PA6,6 com fibras de para-aramida foram preparados com base nos procedimentos realizados na etapa anterior. O objetivo desta etapa foi avaliar os efeitos da adição de fibras com e sem tratamento ou lavagem em diferentes concentrações nas propriedades térmicas e mecânicas do compósito.

4.2.3.1 Lavagem e tratamento das fibras e processamento dos compósitos

Devido à baixa produtividade das lavagens e tratamentos realizados nas fibras de acordo com o descrito nos sub-itens 4.2.2.1 e 4.2.2.2, nesta etapa, decidiu-se aumentar o volume de solução e também a massa de fibra imersa na solução. Tanto o processo de lavagem como dos tratamentos superficiais foram realizados com o mesmo sistema, diferenciando-se apenas pelas condições de processo e nos reagentes utilizados. Ambos os processos utilizaram um balão de fundo chato de 500 mL, aquecido por manta elétrica e, em sua boca, foi acoplado um condensador de forma a manter a concentração da solução presente no balão. Em todos os processos, utilizou-se 9 gramas de fibra de aramida imerso em 350 mL de solução.

Compósitos de PA6,6 reforçados com fibras de aramida, submetidas a processos de lavagem e tratamento superficial, foram obtidos por extrusão conforme item 4.2.1.1. Para todas as formulações estudadas, a mistura anterior ao processo de extrusão foi conduzida com auxílio de um misturador Henschel. As formulações estudadas são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características e identificação das amostras produzidas

Identificação da amostra	Tipo de Fibra	Concentração mássica de fibra (%)
PA	–	0
PA5KUT	Sem tratamento ou lavagem	5
PA10KUT	Sem tratamento ou lavagem	10
PA5K_2NAOH	2NAOH_30	5
PA10K_2NAOH	2NAOH_30	10
PA5K_6NAOH	6NAOH_45	5
PA5K_HEX	HEX	5

Nesta etapa do projeto, os corpos de prova de flexão obtidos na injeção foram utilizados para produzir os corpos de prova dos ensaios de resistência ao impacto Izod e de HDT. As condições do processo de injeção foram as mesmas descritas no item 4.2.1.1.

4.2.3.2 Caracterização do compósito

Os ensaios de tração foram conduzidos nas mesmas condições descritas no item 4.2.1.2. Os ensaios de flexão foram realizados pelo método de flexão em três pontos, com os dois apoios separados por 50,72 mm, em uma máquina Universal Instron, modelo 5569, com célula de carga de 1kN e velocidade de separação entre as garras de 1,35 mm/min. Foi selecionada uma deformação máxima para análise de 5% e para cada amostra foram ensaiados 3 corpos de prova.

Nos ensaios de impacto tipo Izod com entalhe, foi utilizado equipamento CEAST 6545/000 e os ensaios foram realizados segundo norma ASTM D256. Os valores reportados para cada amostra são referentes à média e desvio padrão de 10 corpos de prova.

Para a determinação da Temperatura de Deflexão Térmica (HDT), foi utilizado equipamento da marca CEAST HDT/VICAT, com ensaios realizados segundo a norma ASTM D648, com tensão constante de 1,82 MPa. Os valores

relatados de HDT são referentes ao valor médio obtido para 3 corpos de prova de cada composição.

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) foi realizada em equipamento TA Instruments, modelo DMA Q800. Os corpos de prova foram preparados a partir da região central de um corpo de prova de tração, de maneira a apresentar comprimento de 35 mm. Os ensaios foram realizados com uma amplitude de 25 μm , frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Ensaio de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foram conduzidos em um calorímetro da marca TA Instruments, modelo Q2000. Todas as amostras foram analisadas segundo ASTM D3418, com cadinho de alumínio e de acordo com o mesmo procedimento. Aquecimento inicial de 30 até 300 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; isoterma a 300 $^{\circ}\text{C}$ por 3 minutos; resfriamento de 300 a 30 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; isoterma a 30 $^{\circ}\text{C}$ por 3 minutos e; aquecimento de 30 a 300 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (N_2) e em duplicata. A quantificação da fração cristalina de cada amostra foi realizada considerando a Equação (9).

$$\%_{crist} = \frac{\Delta H_m}{\chi_{pp} \cdot \Delta_m^0} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$\%_{crist}$ é a cristalinidade do material;

χ_{pp} é a fração mássica teórica de poliamida 6,6 em cada amostra (90 ou 95%);

ΔH_m é a entalpia de fusão medida para a amostra;

Δ_m^0 é a entalpia de fusão para uma poliamida 6,6 considerada 100% cristalina. Neste caso este valor é de 190 J/g (60).

Na análise de Termogravimetria (TGA), a estabilidade térmica das amostras foi analisada via equipamento TGA da TA Instruments, modelo Q50. As condições de análise foram as mesmas utilizadas no item 4.2.2.3.

Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), corpos de prova de flexão de cada composição foram fraturados criogenicamente e analisados em equipamento MEV Philips XL30 FEG nos aumentos de 50 e 2500X.

As medições dos comprimentos médios das fibras foram realizadas a partir de fragmentos de corpos de prova de tração, solubilizados em ácido fórmico 85% PA (Labsynth), por pelo menos 6 horas, e posteriormente filtrado em funil de Buchner sob vácuo. Deste modo as fibras puderam ser separadas da matriz, colocadas em lâminas de vidro e, através de um microscópio ótico Olympus modelo CKX41, com câmera acoplada e aumento de 40X. Em cada amostra, foram medidas 200 fibras de maneira aleatória.

Importante ressaltar que em todas as análises deste trabalho que apresentaram mais de uma repetição (duplicata, triplicata e assim por diante), as médias apresentadas foram comparadas estatisticamente através das metodologias de tabela ANOVA e comparação de médias utilizando t-student com auxílio do software Minitab versão 17.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises preliminares

Com o objetivo de avaliar as etapas de mistura das fibras de para-aramida (Kevlar®) na matriz de PA6,6 bem como a compatibilidade entre os seus componentes, compósitos de PA6,6/fibras (proporção em massa de 95/5) de para-aramida foram preparados, variando-se as etapas de pré-misturas (tamboreamento e misturador Henschel). Em uma primeira etapa, avaliou-se como as fibras de aramida estavam distribuídas, pois elas foram fornecidas moídas e estavam aglomeradas, como um “algodão”, o que trouxe a dúvida se somente os processos de extrusão e injeção seriam suficientes para garantir a homogeneidade da mistura dispersiva da fibra na matriz.

A primeira dificuldade encontrada durante a preparação dos compósitos foi relacionada ao manuseio das fibras, visto que a baixa densidade aparente das mesmas refletia em um volume aparente muito maior do que o volume ocupado pelos grânulos de PA6,6. Devido a este motivo, optou-se por, nesta etapa do trabalho, produzir somente compósitos com 5% em massa de fibras de aramida.

Além da dúvida sobre a homogeneidade da mistura, houve também o questionamento sobre como seria feito o processamento desse material, uma vez que esse alto aglomeramento das fibras poderia dificultar a alimentação durante a extrusão. Por este motivo, decidiu-se preparar o material alimentado durante a extrusão de duas maneiras distintas, uma com mistura por tamboreamento e a outra com o auxílio de um misturador Henschel, conforme descrito no item 4.2.1.1..

Ao processar o material, ficou evidente a diferença entre o material preparado por tamboreamento e o material preparado pelo Henschel. Este segundo se apresentou mais homogêneo, facilitando assim, a alimentação automática e conseqüentemente diminuindo a incidência de picos de torque da rosca durante a extrusão.

As diferenças foram observadas tanto no processo de extrusão como na coloração dos grânulos, visto que aqueles originados do material misturado manualmente apresentaram diferenças na coloração (diferentes tons de amarelo e, eventualmente, grânulos cinza), enquanto que os grânulos referentes ao material misturado no Henschel apresentaram maior homogeneidade na coloração. Como a fibra de aramida é amarela e a matriz de poliamida 6,6 é branca ou acizentada, a coloração do grânulo é um bom indicador da homogeneidade do extrudado, pois grânulos mais cinzas indicam menor concentração de fibras de aramidadas. Desta forma, este foi um indício de que a utilização do misturador Henschel não somente facilita a extrusão, mas também influencia na distribuição da fibra pelo extrudado.

Além dessas observações e diferenças notadas durante o processamento, ensaios de tração também indicaram diferenças significativas relacionadas ao desvio padrão, conforme pode ser observado na Tabela 11 e na Figura 19.

Tabela 11 – Resultados dos ensaios de tração.

Amostra	Resistência à tração \pm Desv. Padrão (MPa)	Deformação na ruptura \pm Desv. Padrão (%)	Módulo de elasticidade \pm Desv. Padrão (GPa)
PA pura	75,9 \pm 0,8	9,2 \pm 1,1	3,39 \pm 0,21
PA5K_CM	66,4 \pm 3,7	2,8 \pm 0,3	3,80 \pm 0,20
PA5K_SM	63,2 \pm 11,2	2,7 \pm 0,7	3,67 \pm 0,07

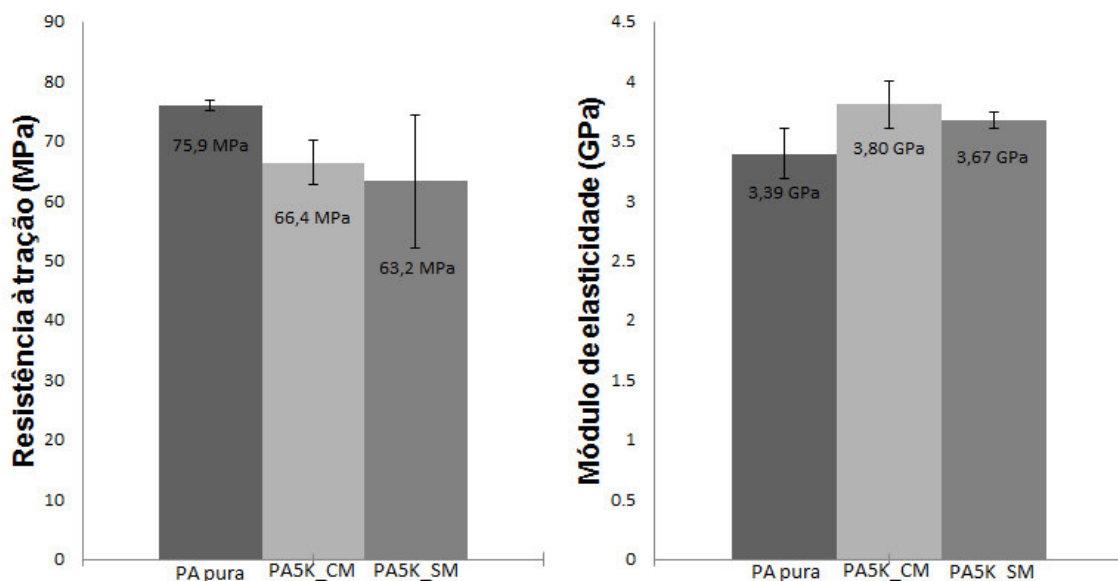


Figura 19 – Resultados de resistência à tração e módulo de elasticidade para as amostras. PA pura; compósito de poliamida 6,6 com 5% de kevlar, com mistura em Misturador Henschel (PA5K_CM); compósito de poliamida 6,6 com 5 % de kevlar, misturada por tamboreamento (PA5K_SM).

Apesar dos resultados médios de resistência à tração e deformação na ruptura do compósito preparado com mistura por tamboreamento (PA5K_SM) não se diferenciarem significativamente dos resultados apresentados pelo compósito preparado com o misturador Henschel (PA5K_CM), nota-se que o desvio padrão apresentado pelo primeiro é maior do que o apresentado pelo segundo. Com isto, pode-se dizer que a etapa de mistura antes da extrusão é um fator importante para tornar a distribuição da fibra na matriz mais homogênea e, conseqüentemente, melhorar a processabilidade do material, as propriedades visuais do extrudado e as propriedades mecânicas do compósito.

Esses resultados mostram que a adição da fibra de aramida aumentou o módulo de elasticidade em 12%, o que já era esperado devido à maior rigidez da fibra com relação à matriz, porém diminuiu em também 12% a resistência à tração e 70% na deformação na ruptura, ou seja, o material se tornou mais frágil, mais rígido e menos resistente em solicitações de tração. Diversos fatores podem influenciar negativamente o compósito de forma a justificar essa diminuição na resistência à tração e redução excessiva da ductibilidade, dentre os principais estão:

- i. presença de contaminantes e má distribuição das fibras na matriz, gerando assim uma distribuição heterogênea da tensão na matriz;
- ii. baixa adesão entre fibra e matriz e;
- iii. quantidade insuficiente de fibra para atuar como reforço mecânico e, ao invés disso, atuar como um agente concentrador de tensão, facilitando a ruptura da matriz.

Para avaliar as possíveis causas (i. e ii.) da redução de resistência à tração, superfícies de fraturas dos corpos de prova foram analisadas por MEV e são apresentadas na Figura 20. Através das imagens obtidas, não foi possível identificar a presença de agentes contaminantes na área da fratura. Entretanto, observou-se uma grande quantidade de fibras arrancadas da matriz, o que sugere uma baixa adesão interfacial com a matriz.

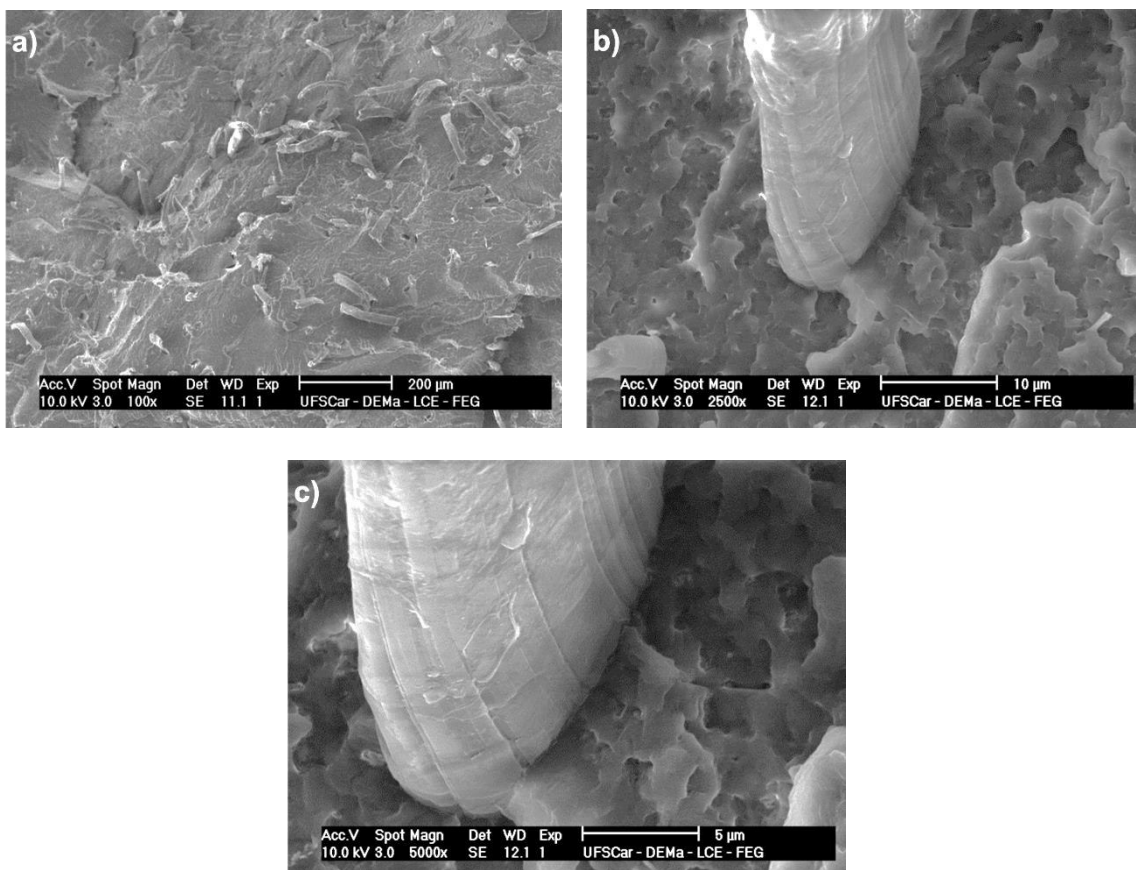


Figura 20 – Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies crio-fraturadas dos corpos de prova para o compósito com 5% de fibra misturada em misturador Henschel. a) Imagem geral da matriz com as fibras distribuídas. b) e c) Interface entre fibra e matriz.

Como tanto a matriz quanto a fibra são poliamidas, esperava-se que houvesse adesão entre as fases e que a transferência de esforços fosse adequada. No entanto, como os resultados de resistência à tração foram inferiores àquele da matriz e as fibras mostraram-se arrancadas da mesma, passou-se a investigar as possíveis causas de uma eventual falta de adesão interfacial. A partir de informações obtidas pelo fornecedor da fibra, levantou-se a hipótese de haver um recobrimento da fibra que possui o objetivo de melhorar o processo de tecelagem, pois o mesmo diminuiria o atrito do fio com as máquinas, diminuindo a abrasão das máquinas e também do próprio fio. A composição desse recobrimento não foi revelada, entretanto, suspeitou-se que o mesmo poderia interferir negativamente na adesão entre a fibra e matriz.

Com o objetivo de remoção de possíveis recobrimentos da fibra, dois procedimentos de lavagens foram estudados. O primeiro realizado com metanol, para a remoção de possíveis impurezas polares e o segundo realizado com hexano, para remoção de impurezas apolares.

Após análise da literatura, foi verificado que existem alternativas de tratamentos químicos que poderiam aumentar a adesão interfacial entre fibras de aramida e matrizes poliméricas, sendo uma delas o tratamento proposto por Chatzi e colaboradores (40), na qual a superfície da fibra de aramida é hidrolisada a partir da reação com soluções de hidróxido de sódio, tendo como produto a cisão da cadeia principal e a criação de duas pontas de cadeias, sendo uma composta por um ácido carboxílico e a outra por uma amina, conforme esquematizado na Figura 23.

Foi decidido que essa alternativa seria a mais interessante para esse projeto pois, devido à explicação dos autores, essa reação afetaria somente a camada mais externa da superfície da fibra e ocorreria independentemente da presença de agentes contaminantes na superfície da mesma, tais como revestimentos para auxiliar no processamento.

5.2 Análise das lavagens e tratamentos superficiais nas fibras de aramida

Com objetivo de modificar a superfície das fibras de aramida para torná-las aderidas à matriz de PA 6,6, os tratamentos com NaOH e lavagens com solventes foram realizados nas condições descritas nas Tabela 8 e Tabela 9. Como é descrito na literatura que apenas as camadas superficiais das fibras seriam afetadas pelos tratamentos, análises químicas foram conduzidas por XPS e FTIR (modo: ATR). Análises das características físicas das fibras, tais como microscopia confocal e medição do comprimento médio das fibras, foram complementares às análises químicas para que se pudesse avaliar quais procedimentos apresentaram melhores potenciais para adesão levando em consideração as modificações das características físicas.

A partir da literatura atual para análises de FTIR (61,62) esperava-se que essa modificação química na fibra alterasse o espectro das amostras nas seguintes regiões: região entre 1650 e 1580 cm^{-1} , referente às ligações N–H de amina primária saturada, com picos médios e fortes, e região entre 3300 e 3500 cm^{-1} ; referente a absorções de hidroxilas de ácido carboxílico, que produzem uma absorção intensa e muito larga na região de 2500 a 3300 cm^{-1} ; as carbonilas de ácidos carboxílicos devem apresentar vibrações nas regiões entre 1715 e 1720 cm^{-1} ; e as ligações N–H das amidas primárias estão entre 3180 cm^{-1} e 3350 cm^{-1} . É esperado que seja observado maiores diferenças entre os espectros da fibra de para-aramida sem tratamento e a fibra 10NAOH_60. As comparações entre esses espectros podem ser observados nas Figura 21.e Figura 22.

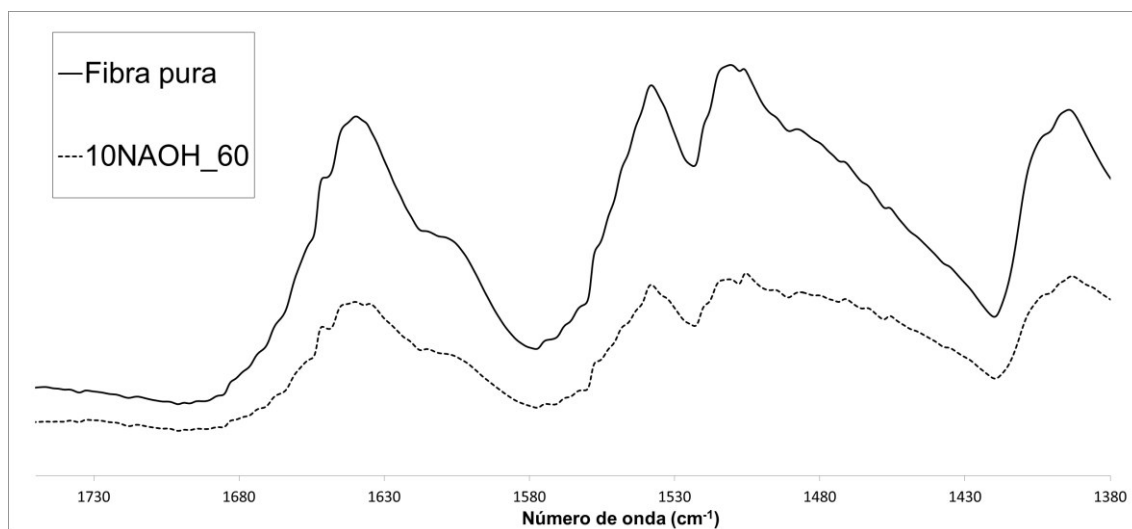


Figura 21 – Espectros das amostras analisadas por FTIR na região entre 1380 e 1740 cm^{-1} .

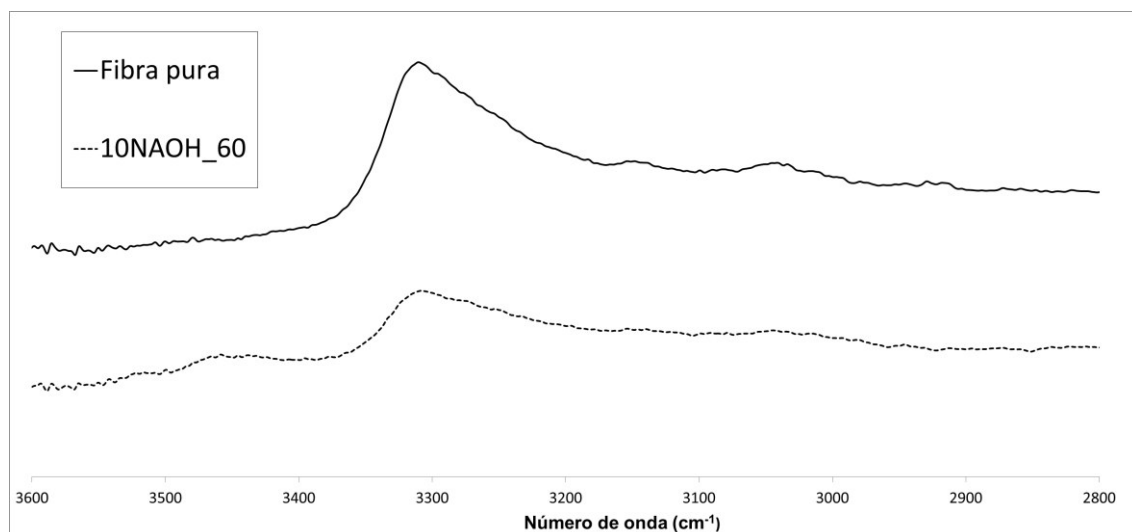


Figura 22 – Espectros das amostras analisadas por FTIR na região entre 2800 e 3600 cm^{-1} .

Em ambas as figuras, as diferenças observadas não são conclusivas por dois fatores principais. O primeiro está relacionado à utilização do ATR, pois esta técnica permite que as amostras apresentem diferentes níveis de absorção, dificultando comparações de intensidade de picos. O outro fator é com relação às regiões referentes a cada ligação presente nas amostras, que em alguns casos são faixas muito largas e que podem se sobrepor. Por

exemplo, as ligações N–H de amina e amida primária e as hidroxilas de ácidos carboxílicos podem apresentar picos entre 2500 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} .

Como não foi possível obter resultados conclusivos entre os espectros de FTIR, decidiu-se analisar as fibras em uma técnica mais sensível e mais superficial. Neste caso, decidiu-se utilizar a técnica de XPS, cujos resultados (composição elementar) estão exibidos na Tabela 12.

A fibra sem tratamento possui 83,7% de carbono, 12,5% de oxigênio e 3,7% de nitrogênio, revelando uma concentração de carbono superior à concentração teórica da para-aramida (77.8% de carbono, 11.1% de oxigênio e 11.1% de nitrogênio). Lembrando apenas que estas concentrações não consideram a presença do hidrogênio, pois o mesmo não é detectável na análise de XPS. De acordo com Penn e Larsen (18), esta diferença observada entre a superfície e a teoria (ou a concentração elementar mais interna da fibra) se deve a possíveis oxidações da superfície e outras substâncias que contenham carbono que podem se aderir à superfície. Prováveis substâncias seriam, conforme já explicado na Introdução deste trabalho, decorrentes dos recobrimentos superficiais para melhoria da fiação, que poderiam ser compostos por alguma resina ou óleo ou até mesmo parafina intencionalmente adicionado à superfície da fibra para, dentre diversos objetivos, facilitar a fiação e tecelagem. O aumento da concentração de N corroboram o relatado por Kim e Mai, indicando que os tratamentos químicos com NaOH retiraram uma fração das camadas mais externas, ricas em C, e expuseram camadas mais internas, ricas em N. (46)

A partir da Tabela 12 também pode-se observar as relações O/C, N/C e Na/C. Nota-se que a relação O/C aumenta com o aumento da concentração de NaOH na solução e com o tempo de exposição, indicando que o tratamento proposto tem influência na oxidação da superfície da fibra. Isso pode ser explicado pelo fato da solução NaOH induzir a quebras da cadeia polimérica na região da ligação amida, conforme é ilustrado na Figura 23. Com a quebra da cadeia na ligação amida, haveria a formação de duas pontas de cadeia, a primeira composta por um sal de ácido carboxílico e a segunda por uma amina primária, ambos diretamente ligados a um anel aromático.

Tabela 12 - Resultados de XPS.

Procedimento	Composição		O/C	N/C	Na/C
	Elemento	Concentração (%)			
Fibra sem tratamento	C	83.7	0.150	0.045	-
	N	3.7			
	O	12.5			
MET	C	81.6	0.162	0.051	-
	N	4.2			
	O	13.2			
	F*	1.0			
HEX	C	80.2	0.158	0.070	-
	N	5.6			
	O	12.7			
	F*	1.5			
2NaOH_30	C	80.0	0.168	0.070	0.012
	N	5.6			
	O	13.4			
	Na	1.0			
2NaOH_60	C	79.7	0.161	0.087	0.008
	N	6.9			
	O	12.8			
	Na	0.7			
6NaOH_45	C	80.6	0.173	0.059	0.009
	N	4.8			
	O	13.9			
	Na	0.7			
10NaOH_30	C	76.9	0.164	0.075	0.003
	N	5.8			
	O	12.6			
	Na	0.2			
	F*	4.5			
10NaOH_60	C	78.3	0.181	0.062	0.034
	N	4.9			
	O	14.2			
	Na	2.7			

*O elemento flúor é considerado contaminante que possivelmente foi incluído na superfície da fibra durante os processos de lavagem e tratamento.

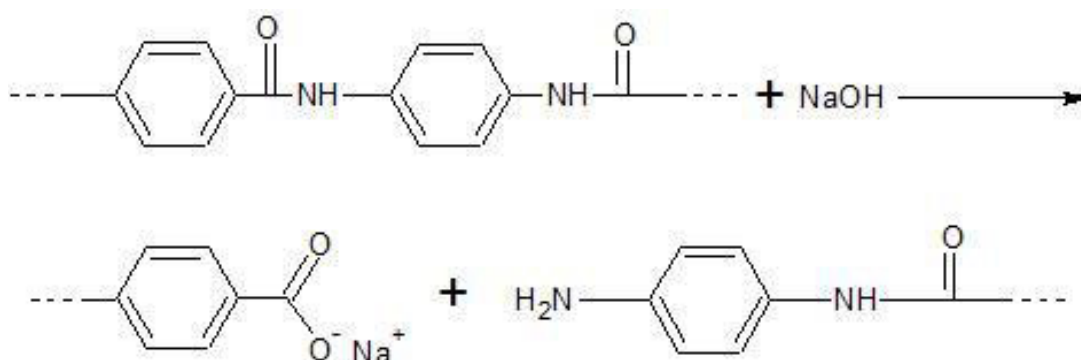


Figura 23 – Hidrólise ocorrida na superfície da fibra de para-aramida. Adaptado de Chatzi e colaboradores. (40)

Apesar das diferenças das composições no XPS serem muito pequenas, há indícios de modificação das superfícies, proporcionadas, principalmente, pelo tratamento com soluções de NaOH em concentrações e tempos elevados.

As análises de FTIR não se mostraram significativas para os espectros obtidos, mas foram observadas diferenças de composição no XPS. Isto pode ter ocorrido devido à análise de XPS ser representativa somente à camada mais exterior das fibras, com uma profundidade de análise de aproximadamente 1 μm (63) e as análises de FTIR, utilizando o ATR, representarem a composição encontrada em profundidades acima de 2 μm em 1000 cm^{-1} (64), sendo que o raio aproximado da fibra é de 6 μm (65), ou seja, os resultados apresentados pelo FTIR podem ter uma influência maior da parte interior da fibra do que da superfície. A combinação dos resultados destas duas análises é um indício de que os tratamentos com a solução de NaOH não afetaram as regiões mais centrais da fibra.

Outras observações sobre os tratamentos puderam ser notados, tais como, mudança em sua aparência e tendência à quebra das mesmas. Por exemplo, durante o manuseio das mesmas, notou-se que as fibras expostas a maiores concentrações de NaOH se rompiam com maior facilidade. Não somente isso, mas também houve uma alteração na coloração das fibras, onde as fibras expostas a maiores concentrações se apresentaram mais escuras, conforme mostrado na Figura 24.



Figura 24 - Comparação visual entre as fibras. a) fibra sem tratamento. b) 2NaOH_30. c) 2NaOH_60. d) 6NaOH_45. e) 10NaOH_30. f) 10NaOH_60.

Devido a essa observação de alteração no comportamento mecânico e superficial, foram analisados os comprimentos das fibras antes e após os processos de lavagem e tratamento químico. Os comprimentos médios e os respectivos desvios padrão são mostrados na Tabela 13 e a distribuição dos dados pode ser observado na Figura 25.

Tabela 13 – Comprimento médio das fibras antes e após lavagem ou tratamento químico com NaOH.

Amostra	Comprimento médio da fibra (μm)	Desvio Padrão (μm)	Redução no comprimento médio (%)
Fibra sem tratamento	999	± 600	–
2NAOH_30	429	± 286	57%
2NAOH_60	448	± 270	55%
6NAOH_45	423	± 262	58%
10NAOH_30	400	± 299	60%
10NAOH_60	295	± 213	70%
HEX	643	± 412	36%
MET	656	± 440	34%

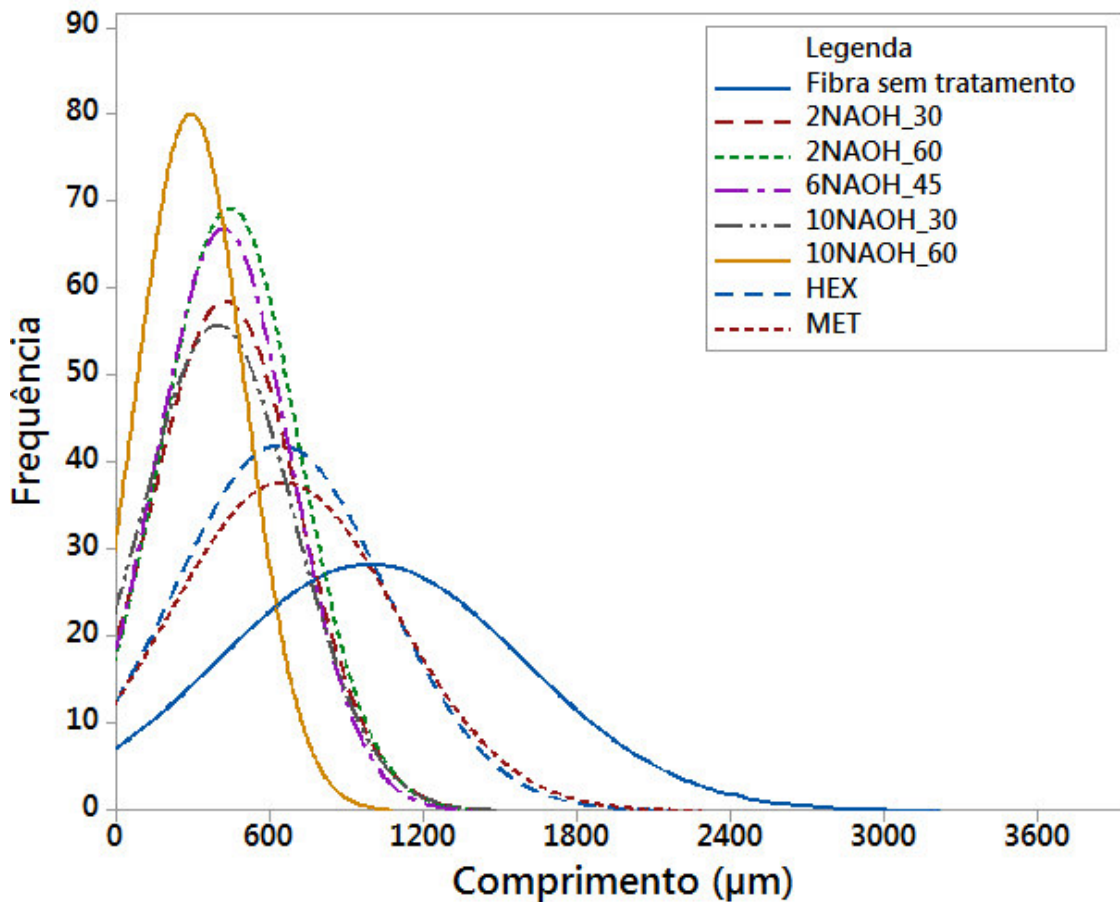


Figura 25 – Comparação da distribuição do comprimento das fibras antes e após os processos de lavagem e tratamento químico.

Estes resultados mostram que as lavagens com metanol e hexano afetaram em menor grau o comprimento médio das fibras, reduzindo-o a aproximadamente 2/3 do comprimento médio inicial. Os tratamentos químicos se mostraram ainda mais agressivos, com redução do comprimento médio das fibras entre 55 a 60% do comprimento médio original, com exceção da condição mais agressiva (10NAOH_60) que apresentou redução de 70%. Portanto, pode-se afirmar que o tratamento agrediu a superfície da fibra – em diferentes graus –, tornando-a menos resistente mecanicamente e provavelmente mais frágil, diferentemente do citado por Chatzi e colaboradores (40).

Análises de TGA foram realizadas nas amostras para avaliar se os tratamentos químicos também alteraram o perfil de decomposição térmica de cada amostra. A Tabela 14 apresenta os resultados de TGA obtidos e a Figura 26 mostra as curvas obtidas da primeira derivada do percentual de perda de massa pela temperatura.

Na Tabela 14 estão exibidas as temperaturas iniciais de degradação (T_i); as temperaturas de decomposição máxima (T_{MAX}), ou seja, o pico da primeira derivada do percentual de perda de massa pela temperatura; a diferença entre T_i e T_{MAX} (ΔT), que é um indício da cinética de degradação das amostras; e, na última coluna, a perda inicial de massa referente a umidade e outros possíveis voláteis.

Nota-se que o perfil apresentado pelas amostras que foram lavadas não se diferenciou significativamente do perfil apresentado pela fibra sem tratamento. Entretanto, as amostras tratadas com NaOH apresentaram redução tanto da temperatura inicial de degradação quanto da temperatura de decomposição máxima, porém com uma tendência a aumentar o ΔT . Esses resultados indicam que as prováveis reações de hidrólise das fibras, devido aos tratamentos químicos, conferem menor estabilidade térmica às fibras. Devido à provável redução no comprimento das macromoléculas superficiais, o início da degradação é facilitado. Porém, o processo de degradação se mantém mais lento do que a degradação da fibra sem tratamento, o que pode ser explicado pela fibra tratada apresentar maior instabilidade térmica somente na região superficial na qual houve hidrólise com o NaOH e, ao degradar essa camada mais superficial (que se inicia a menores temperaturas), o interior da fibra inicia a sua decomposição, porém a taxas mais lentas (visto que apresenta maior estabilidade térmica). No caso da fibra com maior nível de exposição ao NaOH (10NAOH_60), supõe-se que a espessura da camada hidrolisada seja maior do que nas outras amostras, de forma a ser suficiente para manter uma taxa de degradação mais alta.

Outro ponto de diferença foi com relação à massa perdida inicialmente, em que as fibras tratadas apresentaram praticamente o dobro da massa perdida

em relação à fibra não submetida a tratamento. Isso é um indicativo de que a reação ocorrida facilita a absorção da umidade pelo material.

Tabela 14 – Resultados de TGA.

Amostra	T _i (°C)	T _{MAX} (°C)	ΔT (°C)	Perda de massa inicial (%)
Fibra sem tratamento	556	582	26	2
HEX	554	579	25	6
MET	551	578	27	5
2NAOH_30	544	575	31	5
2NAOH_60	519	556	37	8
6NAOH_45	511	547	37	9
10NAOH_30	501	550	50	8
10NAOH_60	512	540	28	7

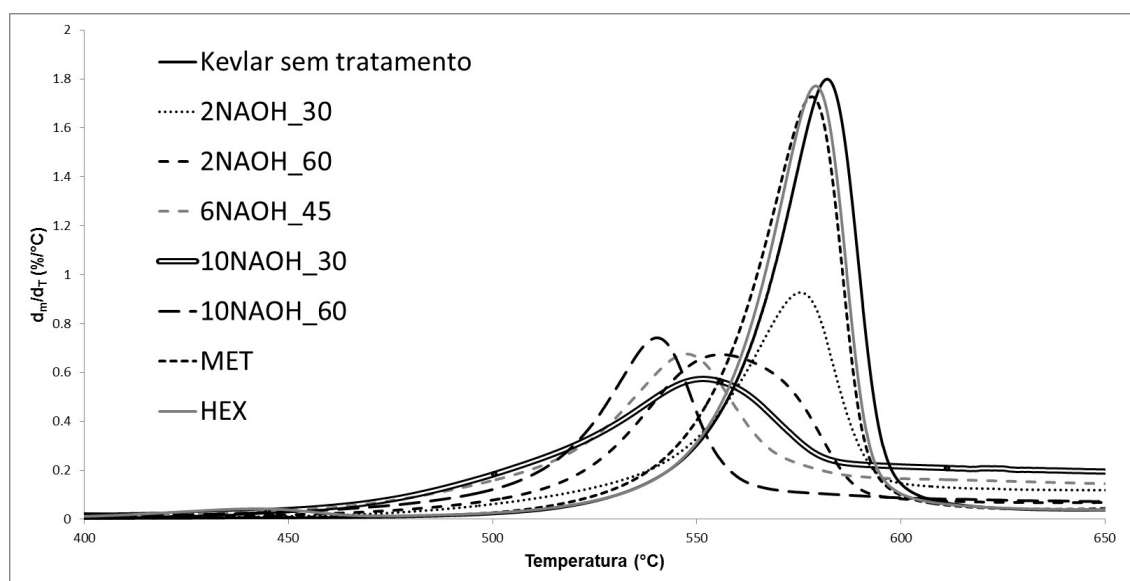


Figura 26 – Curvas da primeira derivada da perda de massa pela temperatura das amostras de fibras de para-aramida sem tratamento e após lavagem e tratamento químico.

Com o objetivo de avaliar mudanças nas características físicas das fibras, geradas devido aos tratamentos e processos de lavagens, análises de microscopia confocal foram realizadas e são apresentadas na Figura 27. Pode-se observar, pelas micrografias apresentadas, que a lavagem com metanol causou pequena alteração na superfície, diferentemente do observado para a

lavagem com hexano e para os tratamentos com NaOH. Esta observação indica que os revestimentos aplicados nas fibras de para-aramida para auxílio do processo de tecelagem possuem características apolares. Outro ponto observado é que a presença da solução aquosa com hidróxido de sódio propicia a criação de pontos aparentemente de falha, chamados neste trabalho de “pontos de ataque”. O aumento do número e concentração desses pontos de ataque está diretamente relacionado com o aumento da concentração de NaOH. Possivelmente, esses pontos atuam como pontos concentradores de tensão, diminuindo a resistência à tração da fibra. Esses pontos também alteram a reflexão da luz na superfície da fibra, alterando assim a sua coloração. Assim, justifica-se a percepção explicada anteriormente sobre alteração da coloração das fibras e também a diminuição do comprimento das fibras expostas a maiores concentrações de NaOH.

Tendo em vista os resultados descritos neste sub-item, optou-se por utilizar as fibras HEX, 2NAOH_30 e 6NAOH_45 para produção dos compósitos, uma vez que estas apresentaram a melhor relação entre modificação química, modificação de superfície e menor impacto do tratamento sobre as propriedades mecânicas e comprimento médio.

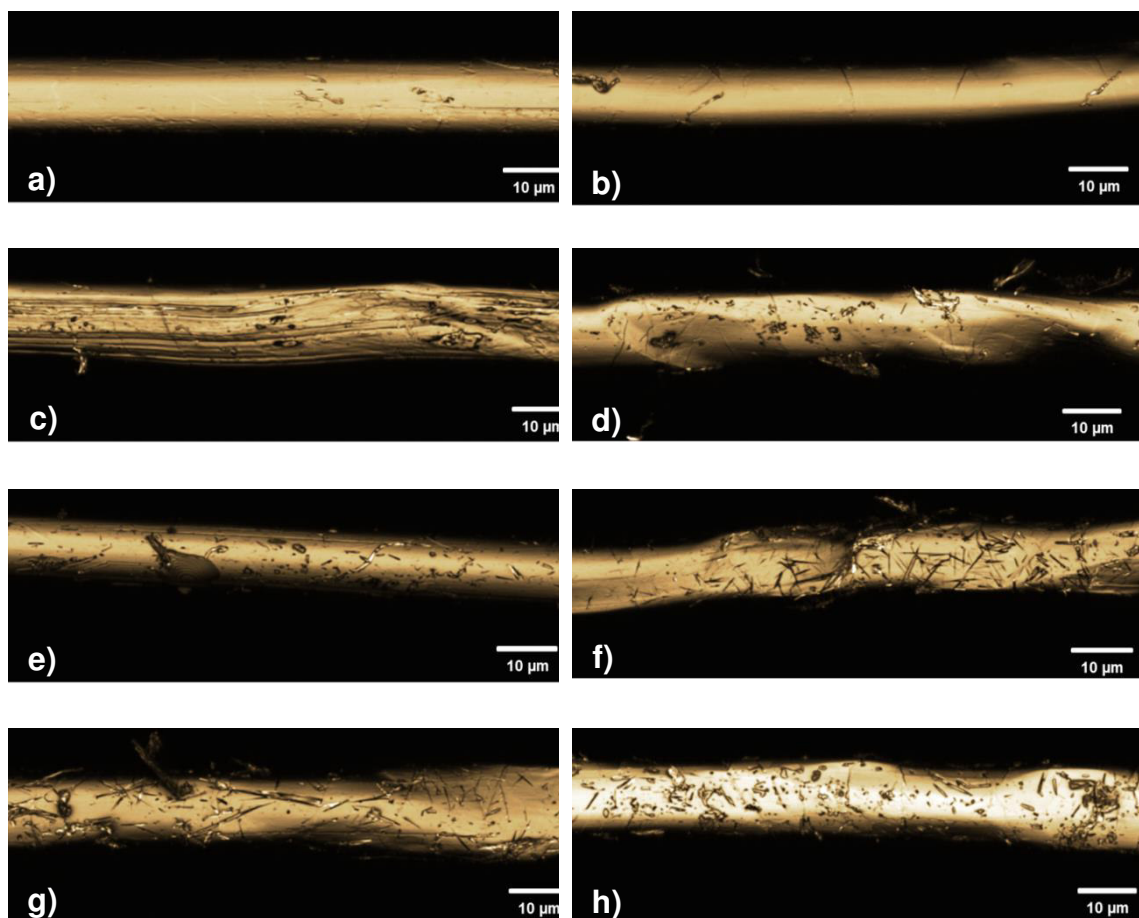


Figura 27 - Imagens de microscopia confocal das fibras. a) fibra sem tratamento. b) MET. c) HEX. d) 2NaOH_30. e) 2NaOH_60. f) 6NaOH_45. g) 10NaOH_30. h) 10NaOH_60.

5.3 Análise dos desempenhos dos compósitos

De acordo com o descrito no sub-item 5.2, os compósitos de poliamida 6,6/fibras de para-aramida com concentrações mássicas de 5 e 10%, foram preparados conforme a Tabela 10.

Os resultados do ensaio de tração são apresentados na Tabela 15 juntamente com os resultados de comprimento médio das fibras para cada composição.

Tabela 15 - Resultados de ensaio de tração e comprimento médio das fibras.

Amostra	Resist. tração \pm Desv. Pad. (MPa)	Deformação na fratura \pm Desv. Pad. (%)	Módulo de elasticidade \pm Desv. Pad. (GPa)	Comprimento médio das fibras (μm)
PA	75.2 \pm 5.2	14.5 \pm 6.2	3.96 \pm 0.15	–
PA5KUT	75.9 \pm 2.2	8.1 \pm 2.1	3.94 \pm 0.13	218 \pm 132
PA10KUT	86.3 \pm 0.7	7.0 \pm 0.1	4.56 \pm 0.07	277 \pm 158
PA5K_2NAOH	78.8 \pm 1.1	7.7 \pm 0.4	4.02 \pm 0.07	184 \pm 108
PA10K_2NAOH	80.9 \pm 0.9	7.2 \pm 0.2	4.28 \pm 0.13	218 \pm 101
PA5K_6NAOH	74.8 \pm 3.2	7.1 \pm 0.7	3.95 \pm 0.13	123 \pm 59
PA5K_HEX	73.3 \pm 1.1	8.5 \pm 1.4	3.82 \pm 0.13	218 \pm 112

A partir dos resultados mostrados na Tabela 15 e nas Figura 28, Figura 29 e Figura 30, nota-se que a resistência à tração e o módulo de elasticidade são afetados positivamente somente para composições com 10% de fibra, aumentando-os em aproximadamente 15%. As composições com menor concentração (5%) não alteraram essas propriedades, para o nível de significância avaliado de 5%. Entretanto, a adição das fibras, em quaisquer das concentrações estudadas, impactaram a ductilidade do compósito, reduzindo a deformação na ruptura entre 40 e 50% da deformação na ruptura da poliamida 6,6 pura.

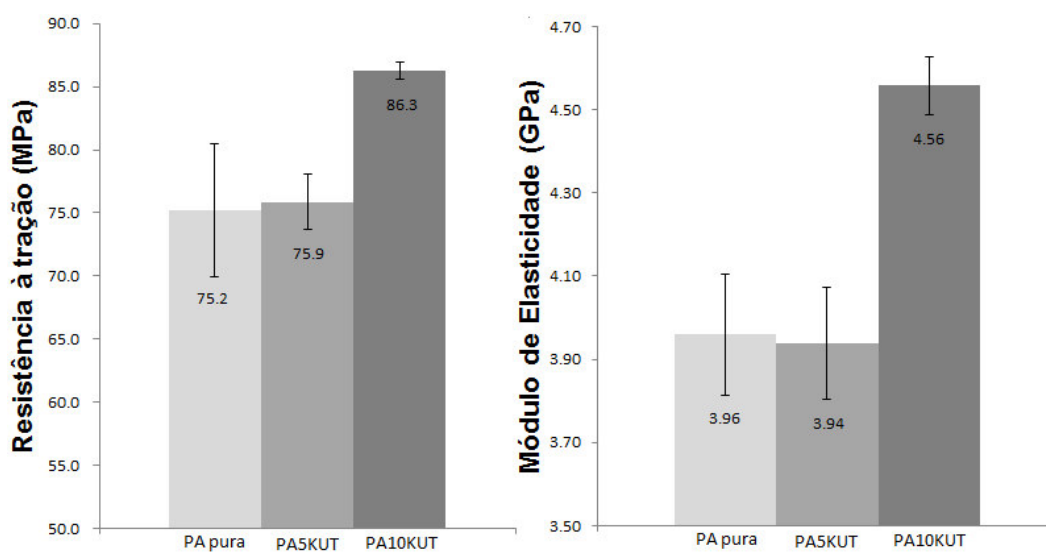


Figura 28 – Resultados de tração (resistência à tração e módulo de elasticidade) das amostras de PA 6,6 e compósitos de PA6,6 e fibras de aramida, em diferentes concentrações.

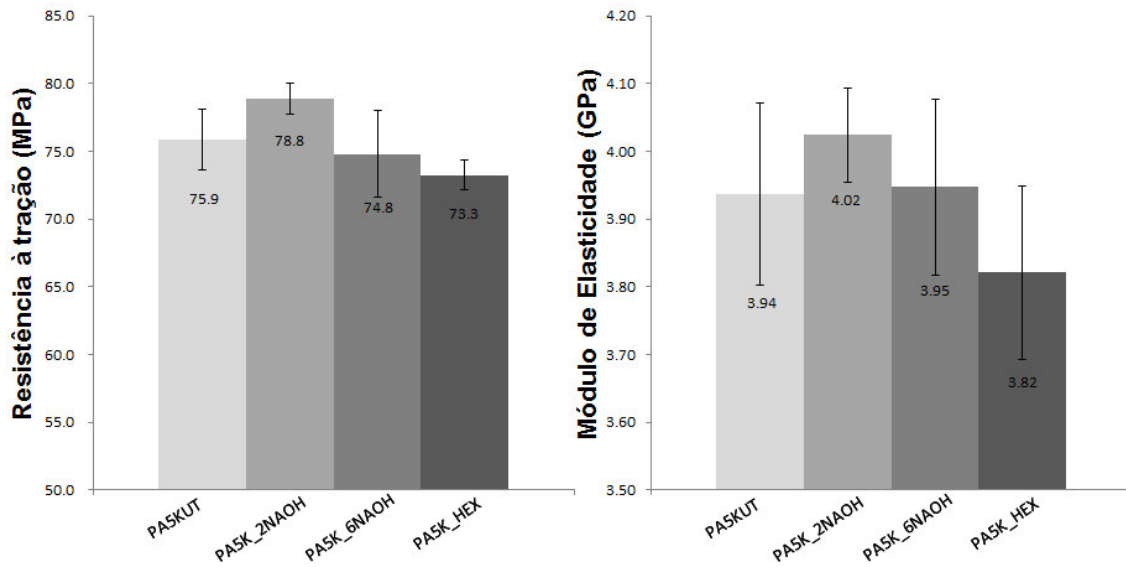


Figura 29 – Influência dos tratamentos químicos e lavagem com hexano na resistência à tração e no módulo de elasticidade para amostras reforçadas com 5% de fibra de para-aramida.

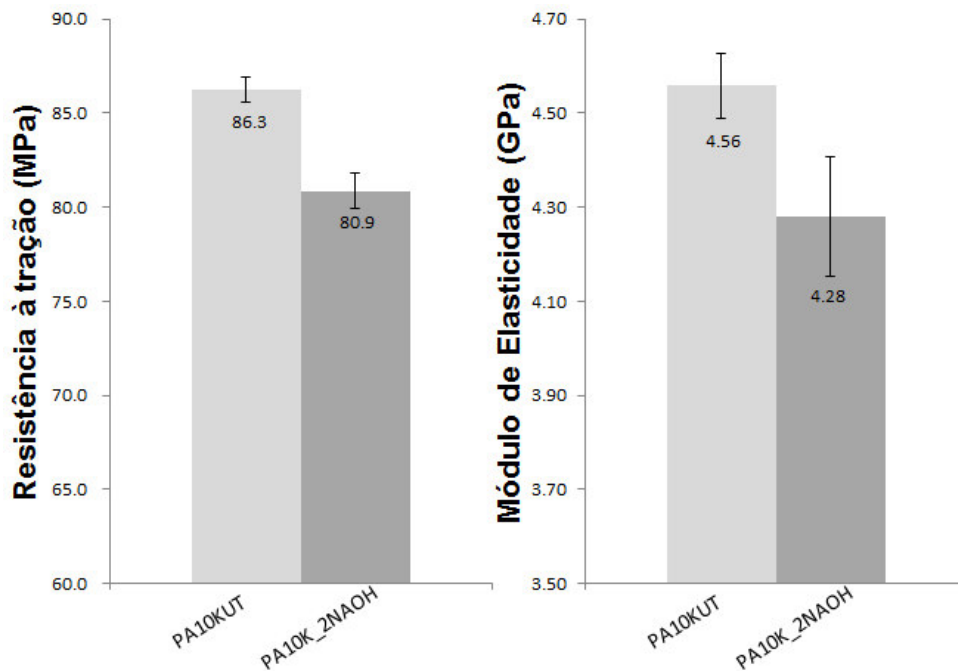


Figura 30 – Influência dos tratamentos químicos na resistência à tração e no módulo de elasticidade para amostras reforçadas com 10% de fibra de para-aramida.

As Figura 29 e Figura 30 reforçam o fato de que os processos de lavagem com hexano e tratamento químico com NaOH não tiveram influência nestas propriedades mecânicas dos compósitos, indicando que possivelmente não houve mudanças significativas na adesão interfacial ou que incrementos na

adesão possam ter sido compensados negativamente pela redução da resistência à tração das fibras após tratamento químico.

Estatisticamente, a amostra PA10KUT apresenta maiores resistência à tração e módulo de elasticidade do que a amostra PA10K_2NAOH. Da mesma forma, a PA10KUT é a única que, estatisticamente, apresentou maior comprimento médio das fibras. Como verificado anteriormente, este tratamento não causou aumentos na resistência dos compósitos com 5% de p-aramida. Não é possível afirmar, no entanto, que este tratamento não proporcionou maior adesão à poliamida 6,6 visto que, o tratamento com NaOH afeta a superfície das fibras, gerando pontos de ataque, tornando-as mais frágeis. Portanto, mesmo se o tratamento proporcionou uma melhoria de adesão, esta não foi suficiente para sobrepor aos efeitos físicos causados às fibras.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de flexão estão mostrados em detalhes na Tabela 16 e nas Figura 31, Figura 32 e Figura 33. Os resultados indicam que a adição das fibras tende a aumentar tanto o módulo de flexão quanto a resistência à flexão.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de flexão e comprimento médio das fibras.

Amostra	Resistência à flexão \pm Desv. Pad. (MPa)	Módulo de flexão \pm Desv. Pad. (GPa)	Comprimento médio das fibras (μ m)
PA	116,9 \pm 1,7	3,26 \pm 0,08	–
PA5KUT	119,8 \pm 1,5	3,51 \pm 0,06	218 \pm 132
PA10KUT	127,3 \pm 1,1	3,99 \pm 0,04	277 \pm 158
PA5K_2NAOH	120,5 \pm 2,4	3,58 \pm 0,01	184 \pm 108
PA10K_2NAOH	127,9 \pm 0,6	3,91 \pm 0,04	218 \pm 101
PA5K_6NAOH	117,5 \pm 5,4	3,52 \pm 0,12	123 \pm 59
PA5K_HEX	116,6 \pm 0,5	3,53 \pm 0,01	218 \pm 112

Com relação ao módulo elástico, em flexão, a adição de 5% de fibra é suficiente para aumentar o módulo de 3,26 GPa para aproximadamente 3,50 GPa, um aumento de 7,5%. Enquanto que com a adição de 10% de fibra, o módulo chega em níveis superiores a 3,91 GPa, representando um aumento de 20%.

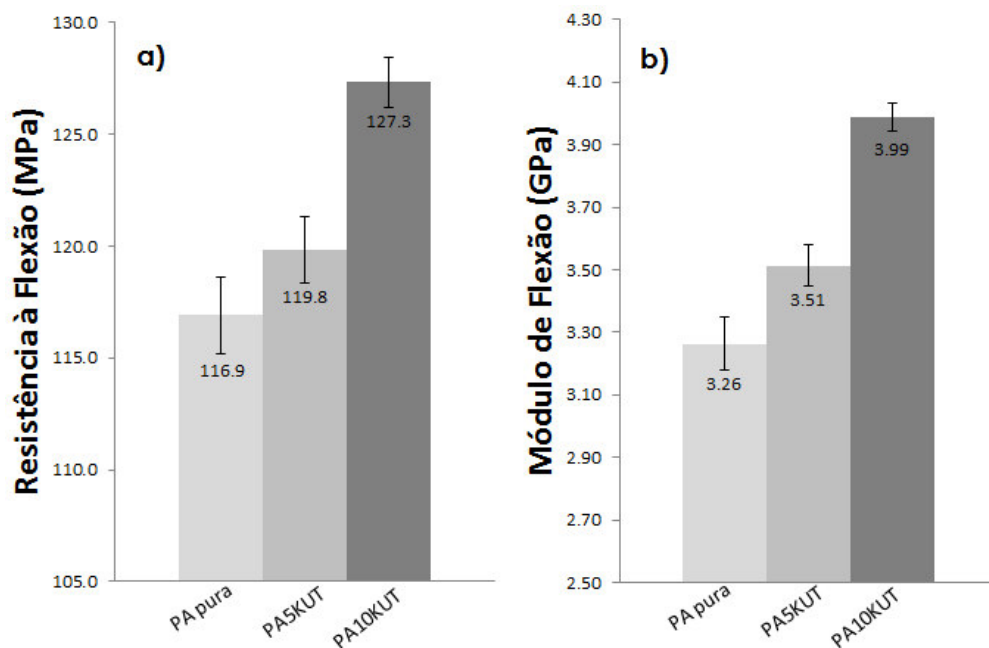


Figura 31 – Influência da adição de fibras de para-aramida na resistência à flexão (a) e no módulo elástico, em flexão (b).

De maneira similar à apresentada para a resistência à tração, a resistência à flexão não sofreu alteração estatisticamente significativa com a adição de 5% de fibra, para um nível de significância de 5 %, mantendo-se no patamar entre 115 e 120 MPa. Mas a adição de 10% de fibra elevou a resistência à flexão para 127 MPa, um aumento de aproximadamente 10%.

Nos ensaios de flexão o compósito é solicitado por compressão nas camadas mais internas da deformação e tração nas camadas mais externas. As fibras de para-aramida possuem altas resistências à tração, porém são relativamente fracas com relação às tensões de compressão. Portanto, é esperado que o aumento na adesão interfacial aumente tanto a resistência à tração quanto dificulte a flambagem das fibras, de forma a resultar em um compósito com maior resistência à flexão. (66)

Independentemente da análise de módulo ou resistência à flexão, em todos os casos se verificou que a lavagem e os tratamentos realizados não trouxeram influência para os resultados.

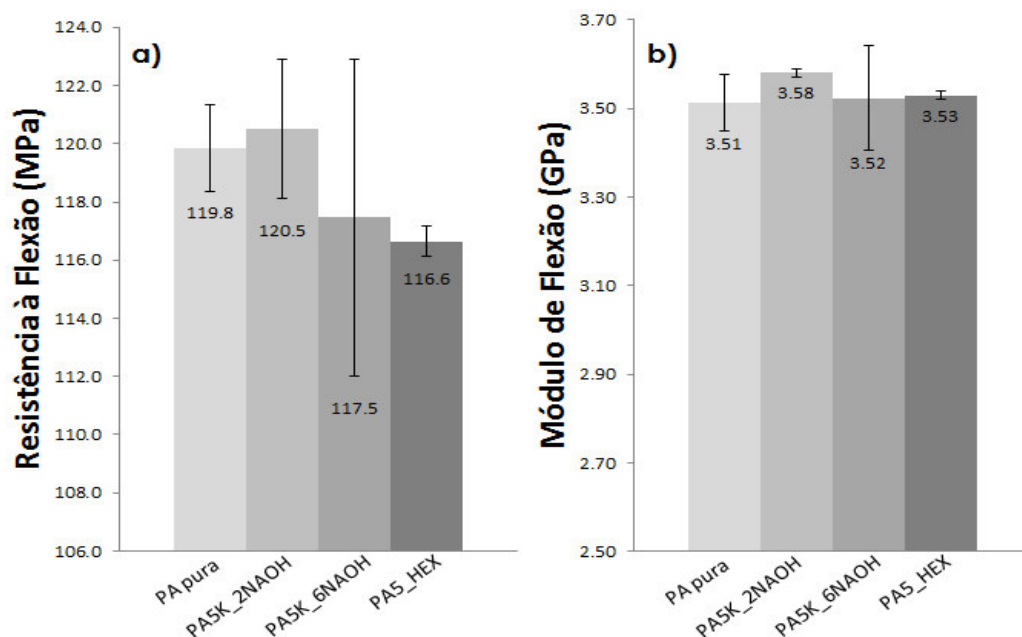


Figura 32 – Influência dos tratamentos químicos e da lavagem com hexano na resistência à flexão (a) e no módulo de flexão (b) para amostras reforçadas com 5% de fibra de para-aramida.

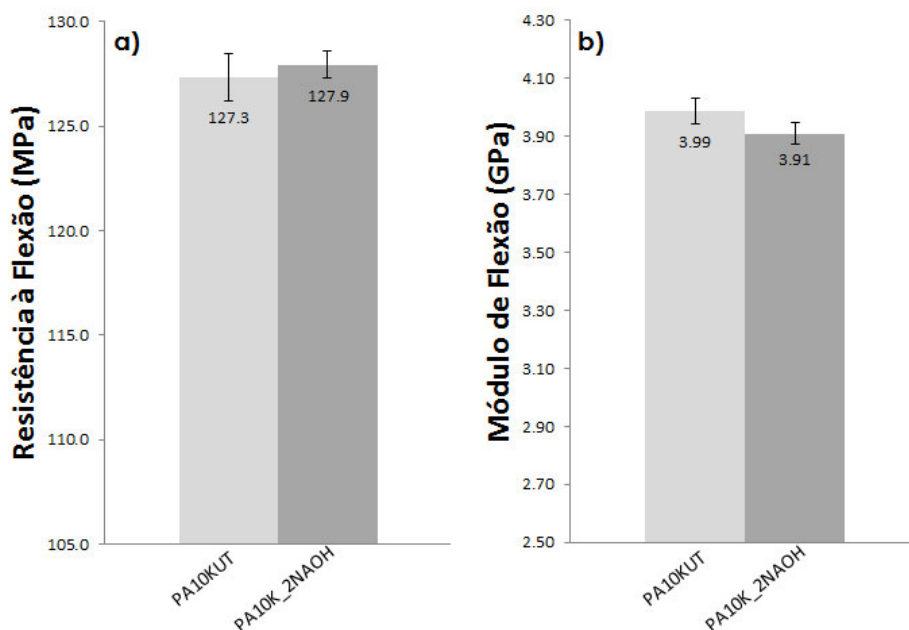


Figura 33 – Influência dos tratamentos químicos e da lavagem com hexano na resistência à flexão (a) e no módulo de flexão (b) para amostras reforçadas com 5% de fibra de para-aramida.

Diversos estudos mostraram que a adição de fibras de para-aramida aumentam a resistência ao impacto principalmente devido aos diferentes mecanismos de absorção de energia que ocorrem no material, tais como o

desacoplamento das fibras, fratura das fibras e deformação plástica da matriz (39,67,68). Baixas adesões interfaciais aumentam a incidência do desacoplamento das fibras, o que é um processo que absorve energia e, conseqüentemente, pode aumentar a resistência ao impacto. Mas melhorias na adesão interfacial não necessariamente refletem numa piora da resistência ao impacto. Os resultados da Tabela 17 mostram que a adição das fibras, sejam elas em maiores ou menores quantidades e independente dos tratamentos superficiais ou lavagens realizados, não influenciou na resistência ao impacto.

Como pode ser observado na Tabela 16 (e também mais adiante, na Figura 34), as fibras possuem uma larga distribuição dos seus comprimentos. Sendo assim, estão presentes no compósito tanto fibras maiores, que contribuirão para o aumento da resistência ao impacto, quanto fibras menores, que atuarão em maior parte como agentes concentradores de tensão, facilitando a iniciação e propagação da trinca. Portanto, pode-se dizer que os mecanismos de absorção de energia causados pela adição de fibras de maiores comprimentos são neutralizados pela presença de fibras menores.

Tabela 17 – Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe.

Amostra	Resist. Impacto \pm Desv. Pad. (kJ/m ²)
PA	3.36 \pm 0.23
PA5KUT	3.10 \pm 0.63
PA10KUT	3.19 \pm 0.11
PA5K_2NAOH	3.04 \pm 0.51
PA10K_2NAOH	3.22 \pm 0.42
PA5K_6NAOH	3.48 \pm 0.11
PA5K_HEX	3.35 \pm 0.32

Após apresentados os resultados dos ensaios de tração, flexão e impacto, deve-se investigar os motivos pelos quais o reforço das fibras de para-aramida se mostraram eficazes somente para concentrações de 10% em massa e porquê os compósitos com fibras tratadas com NaOH e hexano não se diferenciaram mecanicamente dos compósitos com as fibras sem tratamento. Os principais motivos estão relacionados a:

- i. Fração volumétrica de fibra;
- ii. Comprimento médio das fibras;
- iii. Distribuição das fibras pela matriz;
- iv. Adesão interfacial;
- v. Redução da fração cristalina da matriz de poliamida 6,6.

Os resultados e as discussões a seguir visam demonstrar quais desses fatores citados acima tiveram influência nas propriedades mecânicas dos compósitos.

i. Fração volumétrica de fibra

Para os compósitos reforçados com 5% de fibras, pode-se explicar essa falta de efetividade no reforço pela baixa fração volumétrica de fibras no compósito, que pode estar próximo ou abaixo do volume mínimo de fibras para reforço (f'').

Considerando que a densidade da PA6,6 é 1,14 g/cm³ (11) e da para-aramida é 1,45 g/cm³ (16), a adição de 5% de fibra em massa representa aproximadamente 4% em volume. A tensão de tração medida para a PA6,6 é de 75 MPa e a teórica da para-aramida é em torno de 2,9 GPa (16), então neste caso, utilizando a Equação 4, o f'' teórico está em torno dos 3%. Entretanto este cálculo considera que as fibras são perfeitas, ou seja, que não há defeitos que possam levar a um rompimento prematuro da fibra e que, conseqüentemente, pode propagar para a matriz levando ao colapso do compósito. Como este projeto utiliza fibras provenientes de refugo e, como mostrado anteriormente, que os tratamentos químicos facilitam o surgimento de defeitos na superfície, há uma alta probabilidade das fibras utilizadas apresentarem defeitos, distanciando o valor de f'' teórico do valor do f'' real. Por isso, os resultados apresentados nas Tabela 15 e Tabela 16 indicam que a concentração de 5% em massa, ou 4% em volume, está próximo do volume mínimo de reforço real para este compósito, podendo assim dizer que o volume mínimo de reforço teórico é de 3%, porém o volume mínimo de reforço real está próximo de 4%.

A diferença observada na resistência à flexão também está relacionada à fração volumétrica de fibras, pois com 5% de fibras, o volume de fibras é insuficiente para colaborar com o reforço em flexão de maneira significativa. Enquanto que com 10%, o dobro da primeira, o compósito apresenta volume de fibra suficiente para contribuir com a resistência à flexão..

ii. Comprimento médio das fibras

O comprimento médio das fibras antes e após o processamento é de extrema importância para a discussão dos resultados de propriedades mecânicas, e através desses resultados pode-se compreender se a fibra presente no compósito apresentou comprimento médio suficiente para contribuir ao máximo de seu potencial mecânico. Na Tabela 15 e na Figura 34 pode-se observar que grande parte das amostras apresentaram comprimentos médio das fibras similares, justificado pelo fato delas terem sido processadas sob as mesmas condições. Entretanto, a amostra que possuía a fibra exposta a maior concentração de NaOH (6%) e maior tempo de exposição (45 minutos) apresentou menor comprimento médio das fibras, mesmo sendo processada sob as mesmas condições. Esse fato pode ser explicado justamente pelo discutido na seção anterior, em que condições de exposição mais agressivas da fibra ao hidróxido de sódio podem afetar o comportamento mecânico da mesma, de forma que ela se torne mais susceptível à fraturas sob mesmas condições de cisalhamento.

Outro ponto interessante observado a partir dos resultados expostos é que mesmo com a influência do tratamento químico no comprimento médio das fibras, o cisalhamento ocorrido durante o processamento ainda é o principal fator responsável pela diminuição das mesmas. Isso pode ser observado a partir dos dados da Tabela 18, na qual há a comparação entre as reduções das fibras nas diferentes etapas (antes de lavar ou tratar e antes e após o processamento). Nota-se que o procedimento de lavagem e tratamento químico reduzem o comprimento médio das fibras em, aproximadamente, 35 e 60%, respectivamente. E, nessas fibras que sofreram esses processos

anteriores ao processamento (extrusão e injeção), tiveram o comprimento médio reduzido entre 50% e 70% após o processamento. À primeira vista, o tratamento químico parece interferir em níveis semelhantes ao processamento, entretanto, as amostras que não tiveram as fibras lavadas ou tratadas (PA5KUT e PA10KUT) apresentaram redução do comprimento médio de suas fibras em níveis superiores, de forma a obter fibras com comprimentos médios em patamares similares às fibras que sofreram tratamento ou lavagem. Não obstante, não se pode deixar de levar em consideração que as amostras que sofreram tratamento químico em condições mais agressivas, apresentaram redução do comprimento médio em níveis superiores. Portanto, apesar de não se descartar a influência do tratamento químico na redução do comprimento médio das fibras, há uma influência muito maior do próprio processamento, sob o qual todas as amostras foram submetidas e sob as mesmas condições.

Tabela 18 – Redução no comprimento médio das fibras após lavagem ou tratamento, após processamento e total.

Amostra	Redução no comprimento médio devido à lavagem ou tratamento (%)	Redução no comprimento médio devido ao processamento (%)	Redução no comprimento médio após tratamento e processamento (%)
PA5KUT	-	78	78
PA10KUT		72	72
PA5K_2NAOH	57	57	82
PA10K_2NAOH		49	78
PA5K_6NAOH	58	71	88
PA5K_HEX	36	66	78

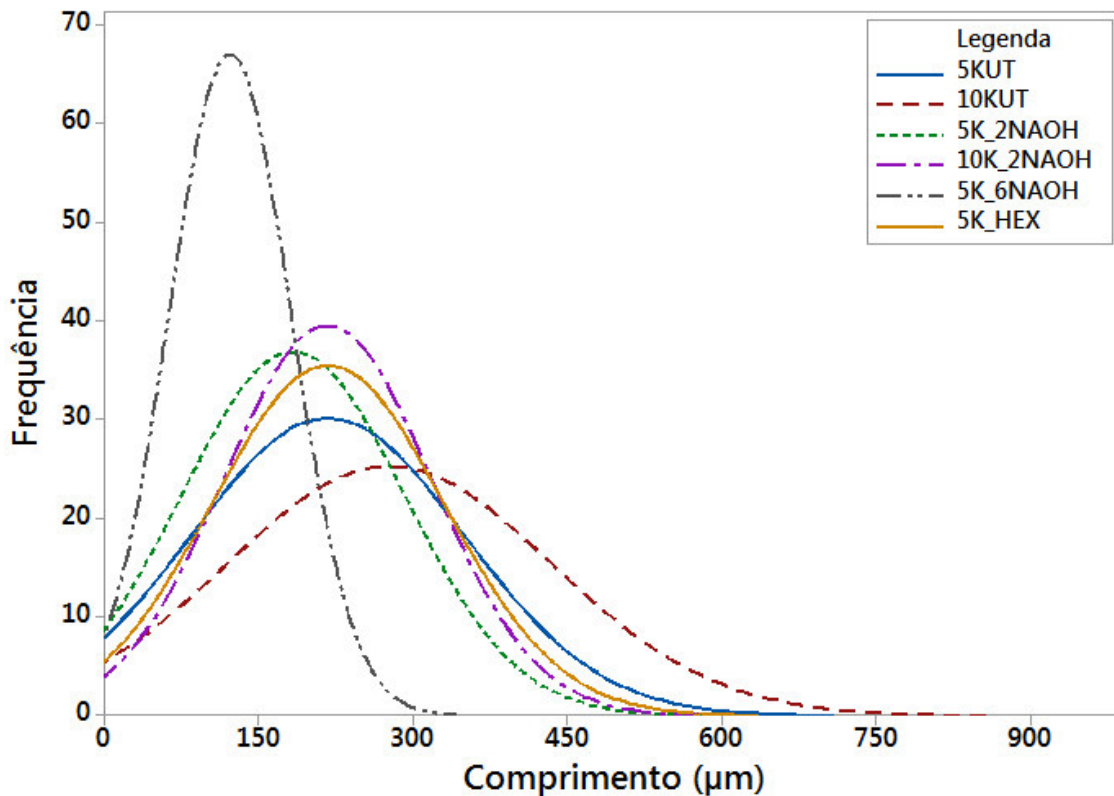


Figura 34 – Gráfico de distribuição do comprimento médio das fibras após processamento.

As Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38 também comparam o comprimento médio das fibras ao longo das etapas do processo, ou seja, primeiramente o comprimento médio da fibra sem tratamento, depois o comprimento após lavagem ou tratamento químico e, por fim, o comprimento após o processamento. Desta maneira fica mais evidente que o processamento atua mais intensamente na redução do comprimento médio das fibras do que as lavagens e tratamentos químicos que o antecederam.

Esse alto nível de redução ocorrido durante o processamento se deve ao fato das fibras terem sido alimentadas junto com a poliamida na zona de alimentação. Possivelmente pode-se diminuir essa interferência do processamento adotando uma alimentação mais tardia das fibras na extrusora, ou seja, ao invés de alimentar na zona de alimentação, pode-se utilizar uma extrusora com capacidade de alimentação lateral nos barris mais próximos da matriz. Ao diminuir o tempo de residência da fibra na extrusora, tende-se a diminuir a redução do comprimento médio das fibras. Por outro lado, outros

problemas podem surgir, tais como: dificuldade de alimentação da fibra devido ao reduzido tamanho e elevado volume aparente, alimentação intermitente, má distribuição das fibras no extrudado, entre outros.

Além disso, os resultados mostram que a concentração das fibras não possui influência sobre a redução do comprimento médio. Portanto, pode-se dizer que para aumentar o comprimento médio das fibras, deve-se investigar melhor as condições de tratamento químico e, principalmente, as condições de processamento.

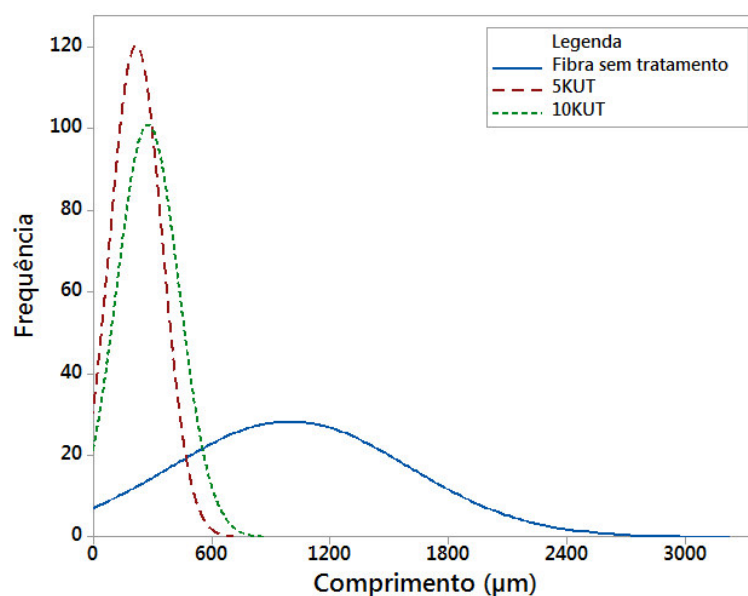


Figura 35 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após processamento e retirada do compósito com 5% de fibra de para-aramida. Em linha verde pontilhada, fibra após processamento e retirada do compósito com 10% de fibra de para-aramida.

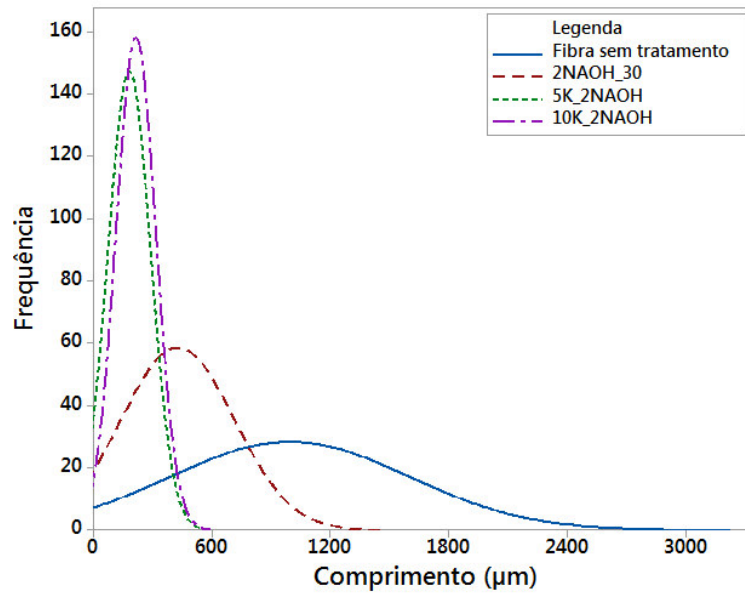


Figura 36 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após tratamento com 2% de NaOH e 30 minutos de exposição. Em linhas verde e roxa, fibras após tratamento e processamento retiradas dos compósitos com 5% e 10% de fibra de para-aramida, respectivamente.

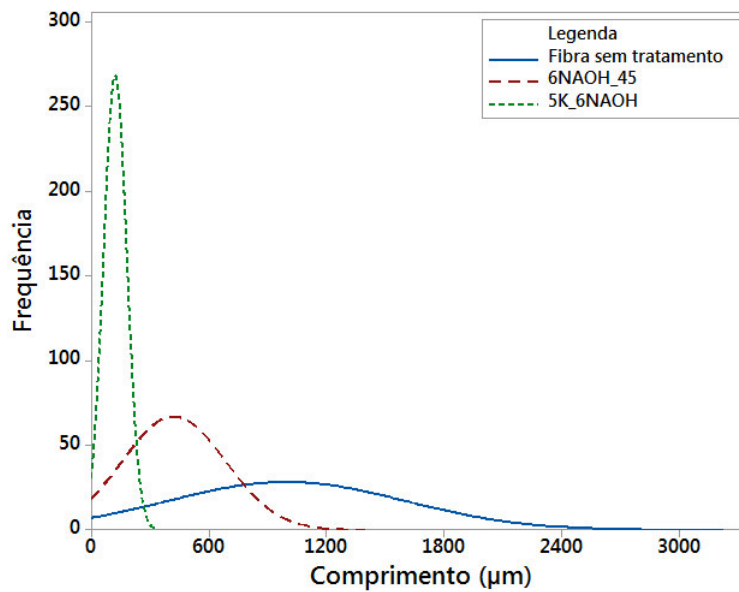


Figura 37 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após tratamento com 6% de NaOH e 45 minutos de exposição. Em linha verde, fibra após tratamento e processamento retirada do compósito com 5% de fibra de para-aramida.

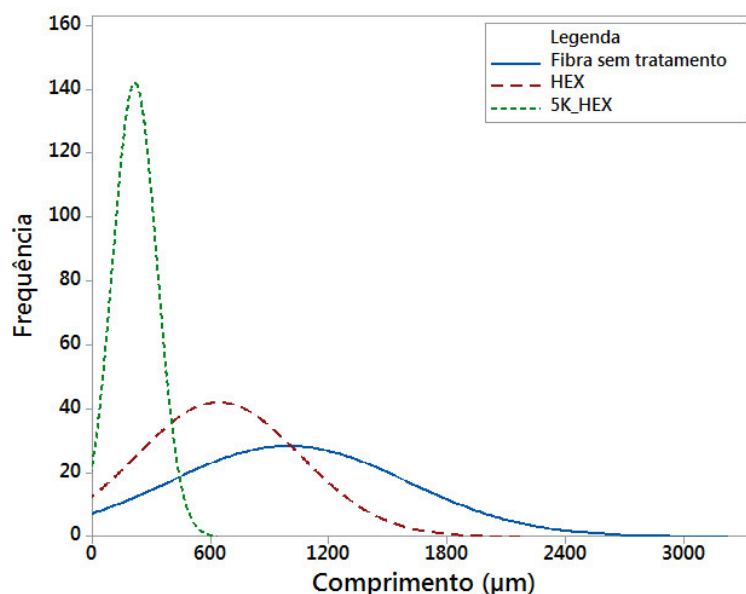


Figura 38 – Comparação do comprimento médio das fibras em diversas etapas. Em linha contínua azul, fibra antes do processamento e sem tratamento. Em linha tracejada vermelha, fibra após lavagem com hexano. Em linha verde, fibra após lavagem e processamento retirada do compósito com 5% de fibra de para-aramida.

Portanto, a partir dos resultados de comprimento médio das fibras, pode-se iniciar uma discussão mais detalhada sobre o comprimento crítico das fibras para esse compósito e o comprimento médio das fibras de cada amostra. A partir da Equação 3 e dos dados da fibra de para-aramida fornecido na Tabela 2 pode-se calcular o comprimento crítico (l_c) desse compósito. Considerando uma situação ideal, na qual a resistência ao cisalhamento da matriz seja de aproximadamente 66 MPa (11) e menor do que a resistência ao cisalhamento interfacial fibra/matriz o l_c desse compósito é de 265 µm, ou seja, como há uma alta probabilidade de que a tensão de cisalhamento interfacial das amostras analisadas seja menor do que a tensão de cisalhamento da matriz, pode-se considerar que o l_c das amostras será maior do que 265 µm. Portanto, ao comparar o valor calculado de l_c com os valores de comprimento médio das fibras das amostras processadas, nota-se que todas as amostras possuem comprimento médio das fibras menor do que 277 µm e muito provavelmente

todas as amostras estão abaixo do l_c real. Isto não significa que as fibras não contribuem para o reforço mecânico, porém isto indica que ainda há possibilidade de melhorar o reforço mecânico ao aumentar o comprimento médio, de forma que esse comprimento fique mais próximo do l_c e, assim, as fibras podem contribuir com o máximo do potencial de reforço da para-aramida.

iii. Distribuição das fibras pela matriz

Para confirmar a homogeneidade na distribuição das fibras na matriz, conforme observado anteriormente nas análises preliminares, foram realizadas análises de MEV. As imagens mostradas na Figura 39 referem-se a quatro diferentes compósitos, conforme descrito na legenda da figura. A diferença entre (a) e (b) e entre (c) e (d) está relacionada com a concentração da fibra, enquanto que para (a) e (c) e entre (b) e (d) refere-se à presença do tratamento superficial na fibra. Entre todas as comparações, é possível notar que as fibras se encontram homogeneamente dispersas na matriz, sem pontos com acúmulo de fibras, que poderiam atuar como pontos concentradores de tensão. Deste modo, no que se refere à mistura das fibras na matriz, pode-se considerar que as condições de processamento foram adequadas. Sendo assim, a hipótese da diminuição da resistência à tração por distribuição heterogênea pode ser descartada.

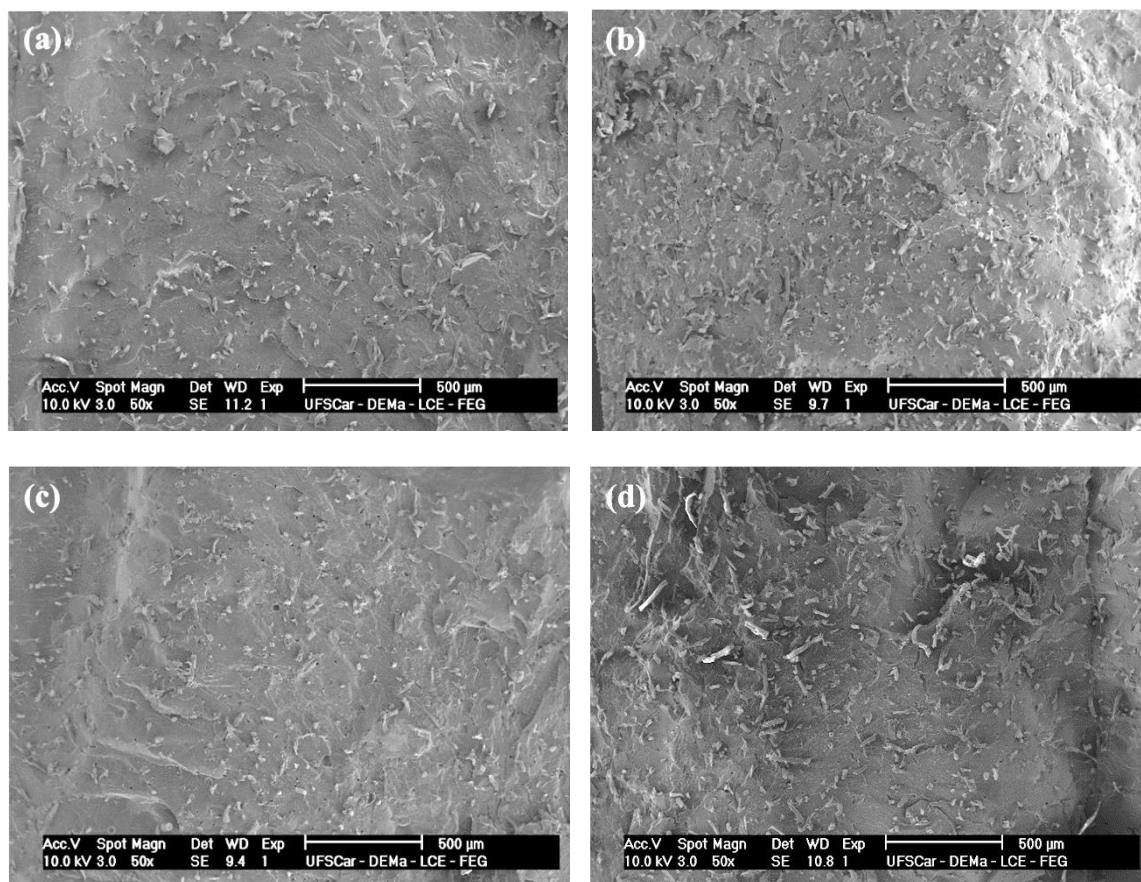


Figura 39 – Imagens de MEV mostrando a distribuição das fibras pela matriz. (a) PA5KUT. (b) PA10KUT. (c) PA5_2NAOH. (d) PA10K_2NAOH.

iv. Adesão interfacial

Conforme descrito anteriormente, os principais objetivos do trabalho são avaliar a viabilidade técnica de reutilizar fibras de para-aramida como reforço mecânico em matriz de PA6,6 e avaliar os efeitos de tratamentos superficiais nas fibras sobre a adesão interfacial e, conseqüentemente, nas propriedades do compósito.

A Figura 40 compara os compósitos reforçados com 5 e 10% de fibras sem tratamento ou lavagem. Observa-se que, apesar das diferenças de concentração, ambas as amostras apresentam uma alta incidência de fibras desacopladas. É importante ressaltar que mesmo em casos com alta adesão interfacial, pode haver a ocorrência de desacoplamento das fibras. Entretanto, a incidência desse mecanismo diminui ao se aumentar a adesão interfacial.

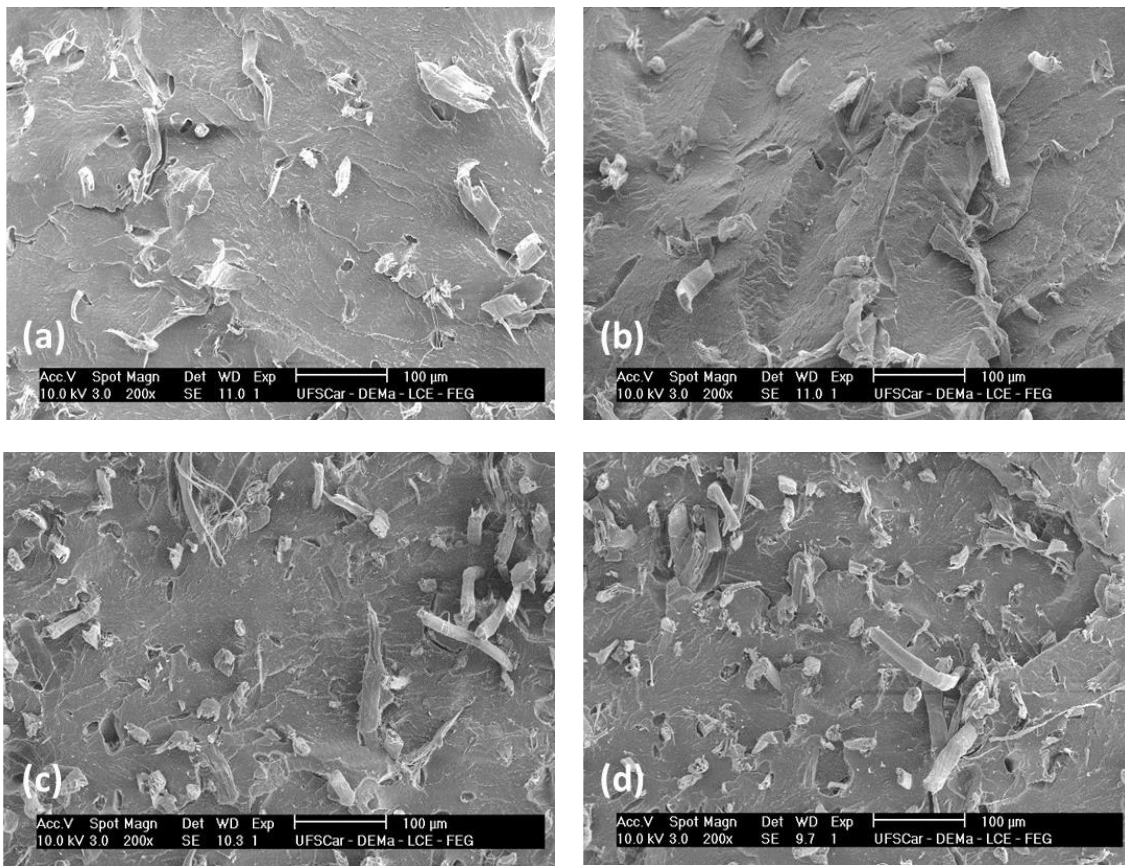


Figura 40 – Imagens com 200x de magnitude com a comparação entre os compósitos reforçadas com fibras sem tratamento. (a) e (b) PA5KUT. (c) e (d) PA10KUT.

Na Figura 41, estão comparados os compósitos reforçados com 5% de fibra nas diversas condições de tratamento das fibras. Pode-se observar que não houve diferenças significativas para o compósito com fibras lavadas com hexano, entretanto, para as fibras tratadas com NaOH há uma incidência menor de fibras desacopladas e as fibras que desacoplaram aparentemente possuem menor comprimento na parte exposta, indicando que elas também possam ter rompido mais próximas à superfície de fratura. Outro ponto importante, é que é possível observar algumas fibras envolvidas pela matriz.

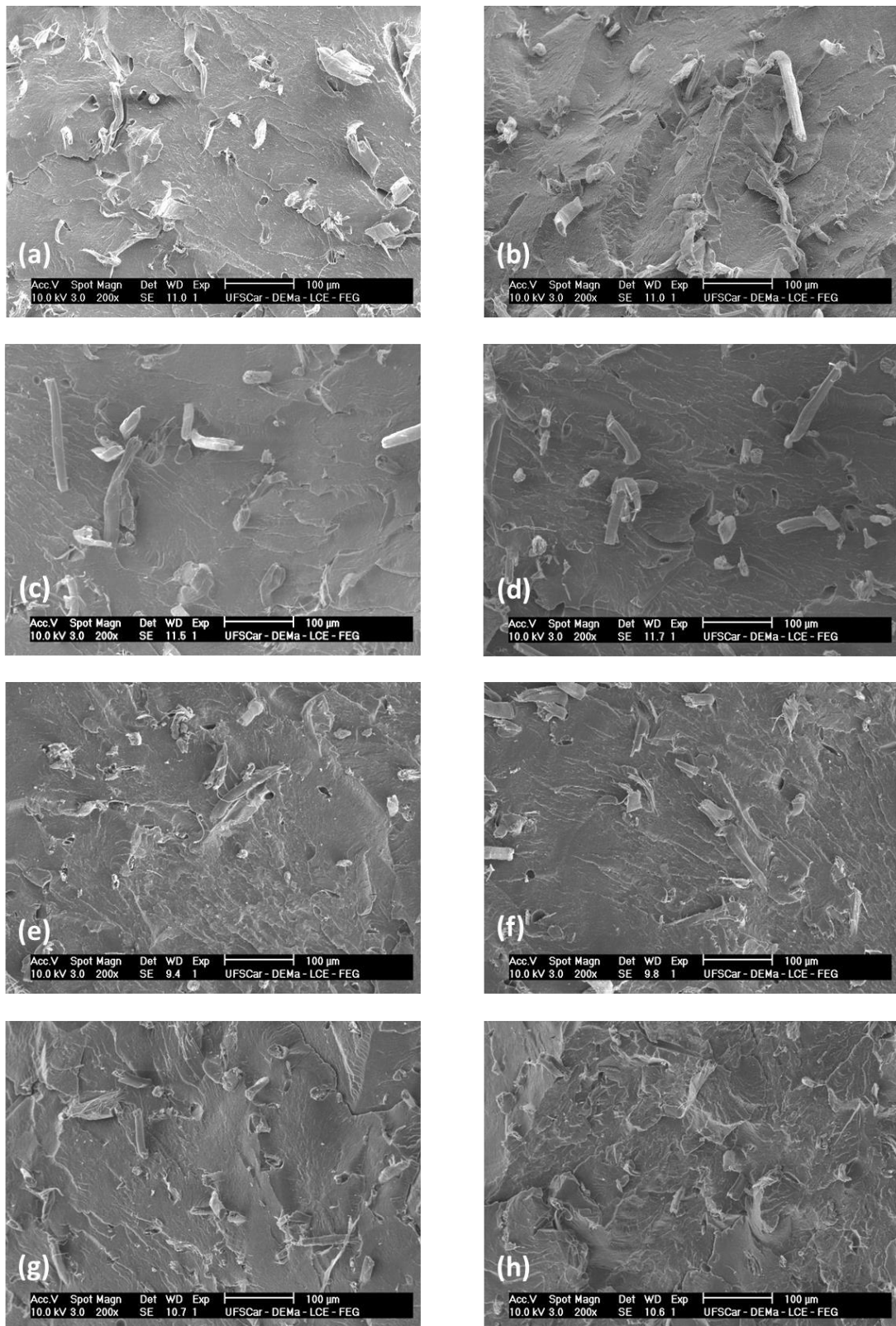


Figura 41 – Imagens com 200x de magnitude com a comparação entre os compósitos reforçadas com 5% de fibras sem tratamento (a) e (b), fibras lavadas com hexano (c) e (d), fibras tratadas com 2% de NaOH (e) e (f) e fibras tratadas com 6% de NaOH (g) e (h).

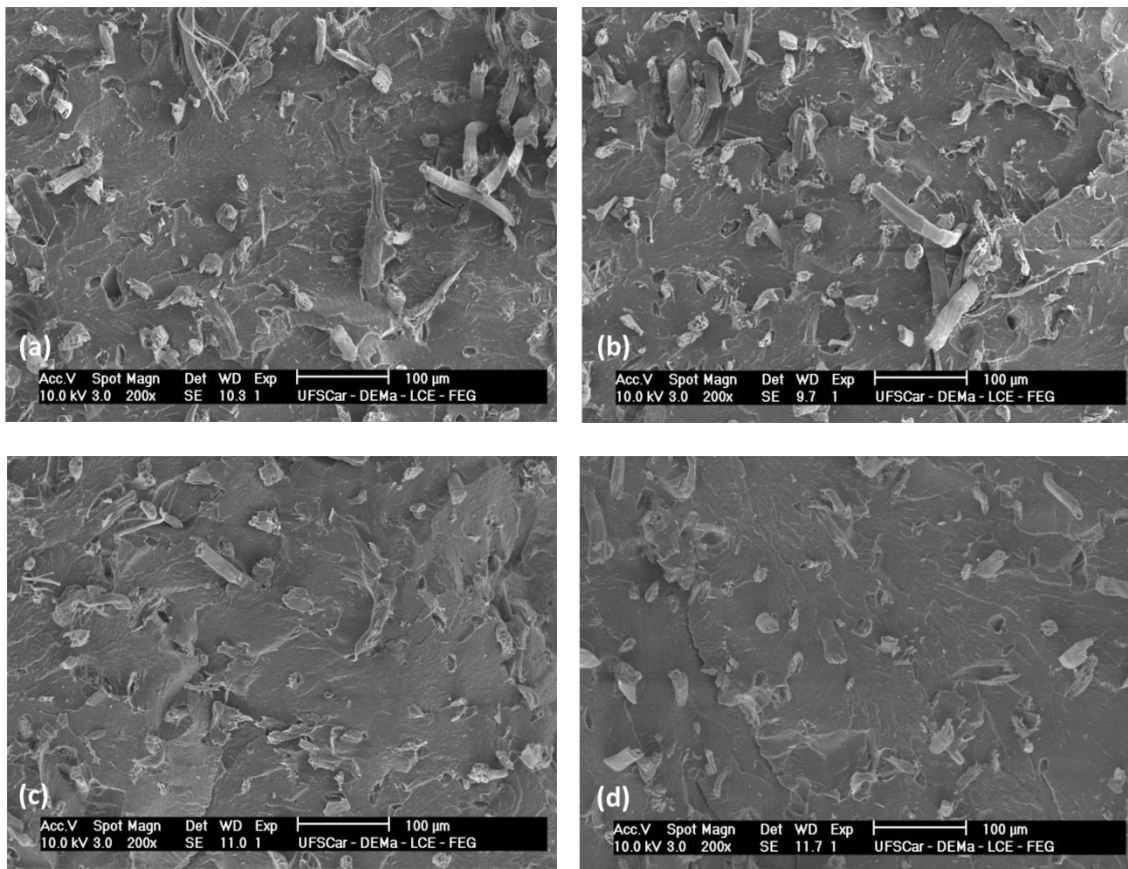


Figura 42 – Imagens com 200x de magnitude com a comparação entre os compósitos reforçados com 10% de fibras sem tratamento (a) e (b) e tratadas com 2% de NaOH (c) e (d).

Assim como observado na Figura 41, as imagens da Figura 42 também comparam os compósitos com fibras sem tratamento com os compósitos com fibras tratadas com NaOH, mas neste caso são mostrados os compósitos reforçados com 10% de fibras de para-aramida. Também pode-se observar que houve menor incidência de fibras desacopladas, fibras rompidas mais próximas à superfície e fibras envolvidas pela matriz.

A princípio, estas observações feitas nas Figura 41 e Figura 42 indicam uma melhora na adesão interfacial, porém essa melhora não refletiu na resistência à tração do compósito. Essa falta de reforço pode ser justificada pelo fato do tratamento químico afetar mecanicamente a fibra, diminuindo o potencial de reforço da mesma e, conseqüentemente, diminuindo a resistência à tração do compósito. Portanto, pode-se dizer que o tratamento químico

proposto pode melhorar a adesão da fibra na matriz, mas essa melhoria positiva na adesão foi compensada por uma piora na resistência mecânica da fibra, o que resultou em valores similares tanto para os compósitos com fibras sem tratamento quanto para os compósitos com fibras tratadas.

Ainda com relação às imagens do MEV, porém sem relação às interfaces, percebe-se que todas as imagens apresentam fibras danificadas não somente na extremidade, mas também nas laterais. Esses danos podem estar relacionados às fraturas realizadas para preparar os corpos de prova, porém, ainda existem quatro outras causas de danos nas fibras: como a fibra é reutilizada, ela pode ter sido danificada durante os processos de fiação e tecelagem; durante o processo de picotamento das fibras para diminuir o comprimento das mesmas; conforme mostrado anteriormente, o processo de tratamento químico também pode afetar o comprimento e comportamento mecânico das fibras; e, por fim, o cisalhamento existente durante as etapas de processamento do compósito, principalmente nas etapas de extrusão e injeção.

Apesar dessas quatro etapas serem decisivas para o comportamento mecânico das fibras, a etapa de processamento se mostrou a mais crítica, com redução do comprimento médio em níveis de aproximadamente 75%. Por isso, ao estudar futuras melhorias nas propriedades mecânicas deste compósito, sugere-se reavaliar outras alternativas para aumento da adesão interfacial – principalmente aquelas que não interfiram negativamente na resistência à tração da fibra – e melhorias durante o processamento, principalmente extrusão, para manter o comprimento médio de fibras em níveis mais elevados e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de reforço das mesmas no compósito.

v. Redução da fração cristalina da matriz de poliamida 6,6

Análises térmicas realizadas foram o DMA e o DSC, com o objetivo de avaliar se a adição das fibras alterou as temperaturas de transições térmica e também a cristalinidade do material, uma vez que é sabido também que a adição das fibras em uma matriz termoplástica semicristalina favorece a nucleação nas regiões próximas à fibra, chamadas de zona transcristalina (52).

A Tabela 19 mostra os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), obtidas pela análise de DMA; temperaturas de fusão cristalina tanto no primeiro (T_{m1}) quanto no segundo aquecimento (T_{m2}), temperaturas de cristalização (T_c) e a fração cristalina dos materiais nos dois aquecimentos, sendo que o primeiro ($\%_{\text{crist1}}$) é referente à fração cristalina presente no material durante os ensaios mecânicos, e o segundo ($\%_{\text{crist2}}$) é referente à avaliação de cristalização sob condições controladas. A adição das fibras pouco influenciou nas temperaturas T_g e T_m e há um pequeno aumento na temperatura de cristalização com o aumento da concentração de fibra dispersa na matriz, porém essa diferença de temperatura não é significativa para afirmar que a presença das fibras interfere na cinética de cristalização do material. Os processos de lavagem e tratamento químico também não se mostraram significativos para alteração das temperaturas de transições térmicas da matriz.

Tabela 19 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão cristalina (T_m), de cristalização (T_c) e fração cristalina das amostras. Resultados obtidos a partir de análises de DMA e DSC..

Amostra	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m1} \pm$ Desv. Pad. ($^{\circ}\text{C}$)	$T_c \pm$ Desv. Pad. ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{m2} \pm$ Desv. Pad. ($^{\circ}\text{C}$)	$\%_{\text{crist1}} \pm$ Desv. Pad. (%)	$\%_{\text{crist2}} \pm$ Desv. Pad. (%)
PA	62	264 ± 1	237 ± 1	263 ± 1.9	$37,0 \pm 0,5$	39 ± 2
PA5KUT	62	$263,3 \pm 0,1$	$237,5 \pm 0,2$	$261,7 \pm 0,1$	$34,5 \pm 0,1$	$36,4 \pm 0,4$
PA10KUT	62	$262,56 \pm 0,01$	$239,2 \pm 0,1$	$261,7 \pm 0,1$	$35,3 \pm 0,8$	$35,5 \pm 0,7$
PA5K_2NAO H	63	$262,8 \pm 0,3$	$237,6 \pm 0,2$	$261,6 \pm 0,3$	$35,2 \pm 0,9$	$39,05 \pm 0,01$
PA10K_2NA OH	63	$262,8 \pm 0,3$	$239,19 \pm 0,04$	$261,5 \pm 0,1$	$34,1 \pm 0,8$	$35,2 \pm 0,3$
PA5K_6NAO H	61	$262,96 \pm 0,04$	$237,4 \pm 0,1$	$261,6 \pm 0,1$	$35,3 \pm 0,1$	$37,94 \pm 0,03$
PA5K_HEX	64	$263,3 \pm 0,1$	$237,2 \pm 0,1$	$262,0 \pm 0,2$	35 ± 1	$35,0 \pm 0,9$

A fração cristalina de cada amostra também foi determinada pela análise de DSC conforme a Equação (9), que correlaciona a entalpia de fusão das amostras com a entalpia de fusão para uma amostra de PA6,6 considerada como 100% cristalina.

Apesar de se esperar que a presença das fibras aumentem a fração cristalina ou que facilitem a nucleação da matriz, os valores de porcentagem de cristalinidade cristalina entre as amostras se mantiveram inalterados, mesmo quando comparados os valores da poliamida pura com os da amostra com maior concentração de fibras de para-aramida.. Esses resultados mostram que, assim como nas temperaturas de fusão e cristalização, não há interferência das fibras e dos tratamentos utilizados na cristalinidade da amostra.

Sendo assim, os valores superiores de resistência à tração, por exemplo, das amostras com 10% de fibras é justificado apenas pela presença das fibras e não por uma possível somatória de fatores entre a presença das fibras e um aumento de cristalinidade na matriz.

A partir desse ponto, as análises realizadas estão voltadas para análise e caracterização do compósito, sem uma necessária relação com os resultados dos ensaios mecânicos apresentados e discutidos.

Apesar do ensaio de HDT ser considerado uma análise mais tecnológica do que científica, este ensaio é bastante útil para compreender possíveis aplicações para o compósito em estudo. A partir dos resultados da Tabela 20, pode-se dizer que há uma tendência em aumentar o HDT da poliamida 6,6 com a adição de 5% de fibra de para-aramida, no entanto as análises estatísticas mostraram que este aumento não é significativo. No caso da adição de 10% de fibra, praticamente dobra-se o HDT da PA6,6, favorecendo a aplicação desse material em ambientes com maiores temperaturas ou em ambientes próximos a uma fonte de calor.

Conforme visto até o momento, a adição das fibras de para-aramida em matriz de poliamida 6,6 interfere nas propriedades mecânicas (principalmente para concentrações acima de 10% em peso) com aumento da resistência à tração e flexão, aumento do módulo de elasticidade e do módulo de flexão e aumento do HDT; mas não alteraram as temperaturas de transições térmicas, tais como T_m e T_g .

Tabela 20 – Resultados de HDT.

Amostra	HDT \pm Desv. Pad. ($^{\circ}$ C)
PA	67.5 \pm 7.7
PA5KUT	93.3 \pm 2.9
PA10KUT	112.7 \pm 7.6
PA5K_2NAOH	84.9 \pm 7.2
PA10K_2NAOH	123.8 \pm 2.4
PA5K_6NAOH	71.5 \pm 6.1
PA5K_HEX	77.6 \pm 2.4

Adicionalmente ao DMA e DSC, foi realizada análise de TGA para avaliar se a incorporação das fibras de para-aramida afetaram o perfil de degradação térmica dos compósitos. Na Tabela 21 estão descritos os principais pontos do perfil de decomposição térmica (foram utilizados as mesmas considerações da análise de TGA para as fibras, na Tabela 14) e nas Figura 43 e Figura 44 pode-se observar a comparação entre as amostras da perda de massa com a temperatura e a variação da massa com a temperatura (primeira derivada), respectivamente.

Tabela 21 – Resultados de TGA para os compósitos.

	T_i ($^{\circ}$ C)	T_{MAX} ($^{\circ}$ C)	ΔT ($^{\circ}$ C)
PA Pura	376.55	417.9	41.35
PA5KUT	372.69	418.8	46.11
PA10KUT	378.98	422.28	43.3
PA5K_2NAOH	375.15	420.88	45.73
PA10K_2NAOH	377.98	420.3	42.32
PA5K_6NAOH	368.25	418.62	50.37
PA5K_HEX	371.63	421.37	49.74

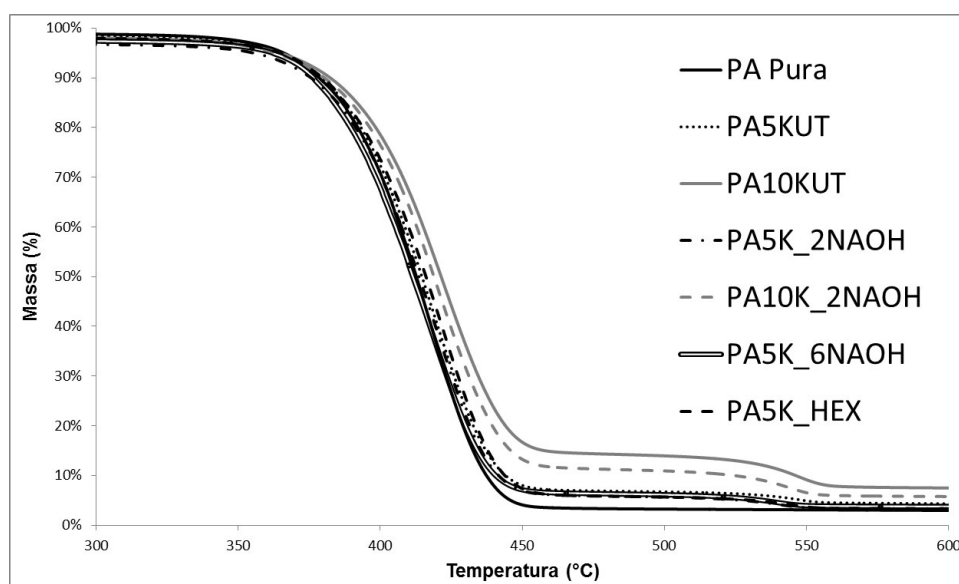


Figura 43 – Perfil de decomposição térmica das amostras.

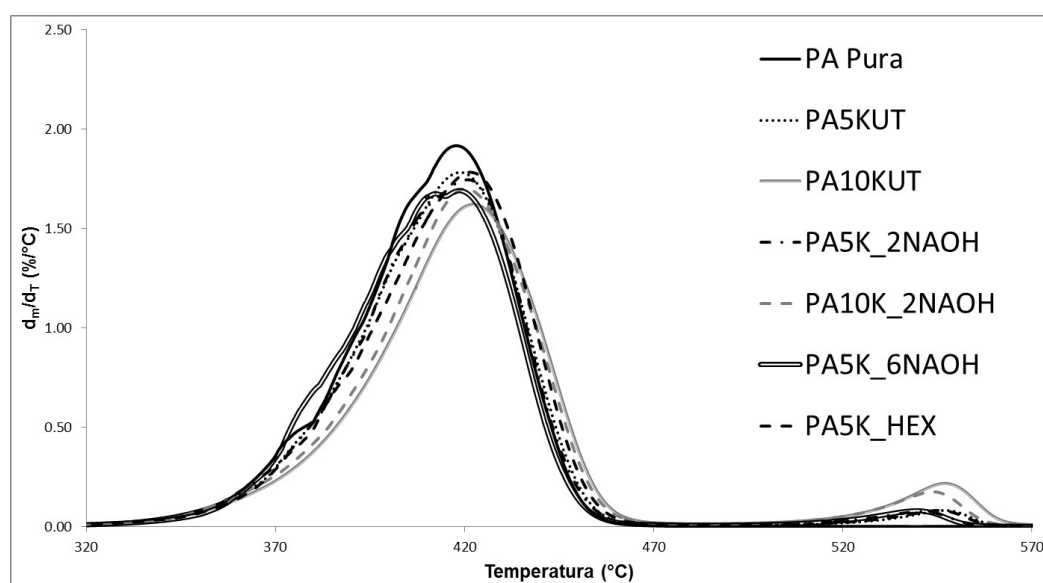


Figura 44 – Primeira derivada do percentual de perda de massa pela temperatura para todas as amostras.

Através da Figura 43 fica evidente que as amostras fibra de para-aramida apresentaram degradação mais tardia do que para a poliamida 6,6 pura. Além disso, nota-se que houve aumento tanto da temperatura máxima de degradação quanto do ΔT , o que confirma a observação anterior. Outro ponto observado, principalmente entre as amostras reforçadas com 10 % de fibra, é

que a amostra com a fibra sem tratamento apresenta maior estabilidade térmica, o que pode ser justificado pela fibra atacada com NaOH apresentar menor estabilidade térmica, conforme observado anteriormente no subitem 5.2.

6 CONCLUSÃO

6.1 Análises preliminares

A partir dos resultados e observações obtidos nesta fase preliminar, concluiu-se que:

- A preparação do material a ser alimentado na extrusora deve ser anteriormente homogeneizado em um misturador que garanta uma boa homogeneidade com o objetivo de facilitar o processo de extrusão além de auxiliar na distribuição das fibras na matriz;
- Observou-se uma baixa interação interfacial entre a matriz e a fibra, que, segundo a literatura, poderia ser melhorada através de tratamentos superficiais na fibra.

6.2 Análise das lavagens e tratamentos superficiais nas fibras de aramida

As lavagens e tratamentos realizados nas fibras indicaram que:

- Lavagem com metanol pouco afetou a superfície da fibra, tanto química quanto fisicamente, indicando que não foi eficiente para remover possíveis impurezas da superfície da fibra;
- Lavagem com hexano se mostrou mais efetiva do que com metanol, visto que houve mudanças físicas na superfície da fibra. Este é um indício de que os revestimentos das fibras que auxiliam no processo de tecelagem sejam apolares;
- Tratamentos com soluções de NaOH indicam possíveis reações de hidrólise na superfície da fibra, entretanto, diferente do comentado por Chatzi e colaboradores (40), estes tratamentos causaram danos superficiais na fibra e modificaram o seu comportamento mecânico. Soluções com concentrações mássicas maiores de 10% de NaOH diminuíram o comprimento médio das fibras em 70%, o que é uma informação muito importante por se tratar de uma fibra para reforço mecânico de uma matriz polimérica.

6.3 Análise do compósito

A partir das análises dos compósitos, concluiu-se que:

- Análises de MEV evidenciam que o tratamento químico com NaOH promoveu uma maior interação entre a fibra e a matriz. Ao mesmo tempo, esse tratamento influenciou negativamente as propriedades mecânicas das fibras, uma vez que foi observada diminuição do comprimento médio das fibras após o tratamento. Sendo assim, os compósitos produzidos com as fibras previamente tratadas quimicamente com NaOH não apresentaram diferenças significativas em suas propriedades mecânicas quando comparados com os compósitos produzidos com fibras sem tratamento ou lavadas com hexano.
- No que se diz respeito ao processamento dos compósitos, extrusão e injeção, foram observadas reduções drásticas nos comprimentos médios das fibras (em níveis em torno de 75%), deixando-os abaixo do comprimento médio crítico para reforço (l_c).
- A adição das fibras não afetou a propriedade de resistência ao impacto do material, mesmo quando comparado a poliamida 6,6 pura.
- A adição das fibras, independentemente do tipo de lavagem ou tratamento, aumentou o HDT do compósito. Concentrações de 10% de para-aramida praticamente dobraram o HDT da poliamida 6,6 pura.
- Apesar da literatura indicar que adição de reforços fibrosos facilitarem a cristalização de matrizes termoplásticas semicristalinas, no presente estudo, a cristalinidade do material não foi alterada, independente da concentração das fibras e dos processos de lavagem e tratamento químico.
- Com relação à estabilidade térmica, as fibras de para-aramida tendem a aumentar a temperatura de degradação máxima e o intervalo de degradação, indicando maior estabilidade para maiores concentrações de fibra de para-aramida e para fibras não tratadas.

Como conclusão geral, o presente estudo mostrou a viabilidade técnica em se reutilizar fibras de para-aramida (Kevlar®) como agente de reforço mecânico

em matriz de poliamida 6,6, principalmente em concentrações mássicas acima de 10%, visto que a concentração mínima para reforço das fibras está em torno de 5% em massa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudo das condições de processamento e do perfil da rosca da extrusora na melhoria de desempenho de compósitos com matriz de PA6,6 reforçada com fibras reutilizadas de para-aramida.

Estudo tribológico de compósitos com matriz de PA6,6 reforçada com fibras reutilizadas de para-aramida.

Estudo da adição de fibras reutilizadas de para-aramida em diferentes matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas.

Avaliação do tratamento das fibras de para-aramida com soluções de NaOH após lavagem com hexano.

Avaliação de tratamentos menos agressivos mecanicamente para a fibra de para-aramida e com aumento da adesão interfacial.

Estudos da incorporação de fibras de para-aramida com comprimentos médios superiores àqueles utilizados no presente estudo.

Identificação dos recobrimentos utilizados em fibras de para-aramida.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo - Unicamp (2014). HISTÓRICO DOS MOVIMENTOS. *Biblioteca Didática de Tecnologias Ambientais*, 1–3.
- 2 DuPont do Brasil. Marca Kevlar®. 2014. Conteúdo on-line disponível em <<http://www.dupont.com.br/produtos-e-servicos/tecidos-fibras-e-nao-tecidos/fibras/marcas/kevlar.html>>. Acesso realizado em 23/11/2014.
- 3 Yu, Z.; Brisson, J.; et al. Prediction of Mechanical Properties of Short Kevlar Fiber-Nylon-6,6 Composites. **Polymer Composites**, v. 15, n. 1, p. 64–73, 1994.
- 4 Gordon, D.H.; Kukureka, S.N. The wear and friction of polyamide 46 and polyamide 46/ aramid-fibre composites in sliding-rolling contact. **Wear**, v. 267, p. 669–678, 2009.
- 5 Bolvari, A.; Glenn, S.; et al. Wear and friction of aramid fiber and polytetrafluoroethylene filled composites. **Wear**, v. 60, p. 697–702, 1997.
- 6 Wu, J.; Cheng, X.H. The tribological properties of Kevlar pulp reinforced epoxy composites under dry sliding and water lubricated condition. **Wear**, v. 261, n. 11-12, p. 1293–1297, 2006.
- 7 Wu, J.; Cheng, X.H. Effect of surface treatment on the mechanical and tribological performance of Kevlar pulp reinforced epoxy composites. **Tribology Letters**, v. 24, n. 3, p. 195–199, 2006.
- 8 Faramarzi, I.; Razzaghi-Kashani, M. Improvements in tribological properties of polyamide 6 by application of aramid pulp. **Iran Polymer Journal**, v. 24, p. 329–335, 2015.
- 9 Sandler, S.R., Karo, W. Polymer Syntheses - Volume I. In: New York: Academic Press, v.I.1974, p. 88 – 115.
- 10 Kohan, M.I. **Nylon Plastics**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1973.
- 11 DuPont. Product Information DuPont™ Zytel® 101 NC010. 2014. Ficha de especificação técnica do produto.
- 12 McIntyre, J.E. Aramid fibres. **Rev. Prog. Coloration**, v. 25, p. 44–56,

1995.

13 Kwolek, S.L.; Morgan, P.W.; et al. Synthesis , Anisotropic Solutions , and Fibers of Poly(1,4-benzamide). **Macromolecules**, v. 10, n. 6, p. 1390–1396, 1977.

14 Tanner, D.; Fitzgerald, J.A.; et al. The Kevlar Story - an Advanced Materials Case Study. **Advanced Materials**, v. 28, n. 5, p. 649–654, 1989.

15 ISO 2076:2013 - Textiles - Man-made fibres - Generic names.

16 Yang, H.H. **Kevlar Aramid Fiber**. Richmond: John Wiley & Sons Ltd., 1992.

17 Callister, W.D. **Materials Science and Engineering - An Introduction**. John Wiley & Sons, Inc., 2007.

18 Penn, L.; Larsen, F. Physicochemical properties of kevlar 49 fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, n. 1, p. 59–73, 1979.

19 Blades, H. (1975). High Strength Polyamide Fibers and Films.

20 Blades, H. (1973). Dry-Jet Wet Spinning Process.

21 Tanner, D.; Dhingra, A.K.; et al. Aramid Fiber Composites for General Engineering. **Journal of Metals**, p. 21–25, 1986.

22 Todd, D.B. **Plastics Compounding - Equipment and Processing**. Munique: Hanser, 1998.

23 Sheldon, R.P. **Composite Polymeric Materials**. Londres: Applied Science Publishers Ltd., 1982.

24 Sousa, J.A.; Hage Jr., E. **Compósitos Termoplásticos**. São Carlos: 2009.

25 Kelly, A.; Tyson, W.R. Tensile Properties of Fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum. **J. Mech. Phys. Solids**, v. 13, p. 329 a 350, 1965.

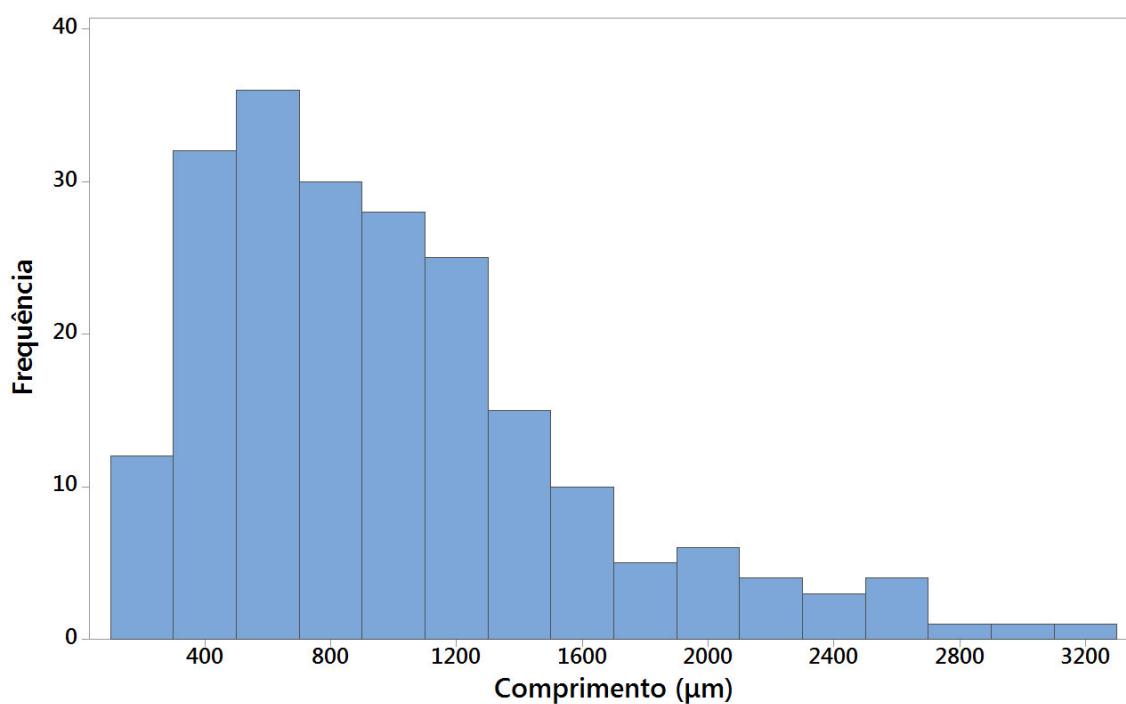
26 Ilshner, B., Lees, J.K., et al. Composite Materials. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 2012, p. 657–699.

- 27 Chawla, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering**. New York: Springer, 2012.
- 28 Chung, C.I. **Extrusion of Polymers - Theory and Practice**. Munique: Hanser, 2000.
- 29 Dealy, J.M.; Wissbrun, K.F. **Melt Rheology and its role in Plastics Processing - Theory and Applications**. Londres: Chapman & Hall, 1995.
- 30 Tensão superficial. 2014. Conteúdo on-line disponível em <http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm>. Acesso realizado em 23/11/2014.
- 31 Takayanagi, M.; Tisato, K.; et al. Surface-Modified Kevlar Fiber-Reinforced Polyethylene and Ionomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3903–3917, 1982.
- 32 Andreopoulos, A.G. New Coupling Agent for Aramid Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, p. 1053–1064, 1989.
- 33 Petsalas, H.J.; Andreopoulos, A.G. Treated Aramid Fibers as Reinforcement in Nonpolar Matrices. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, p. 593–604, 1989.
- 34 Park, S.-J.; Seo, M.-K.; et al. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites. **Journal of colloid and interface science**, v. 252, p. 249–255, 2002.
- 35 Jia, Z. Effect of Surface Treatment on the Structure and Properties of para-Aramid Fibers by Phosphoric Acid. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 1, p. 59–64, 2013.
- 36 Yu, Z.; Ait-Kadi, A.; et al. Nylon/Kevlar Composites. II: Investigation of Interfaces. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 16, p. 1228–1232, 1991.
- 37 Eagles, D.B.; Blumentritt, B.F.; et al. Interfacial Properties of Kevlar-49 Fiber-Reinforced Thermoplastics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 20, p. 435–448, 1976.

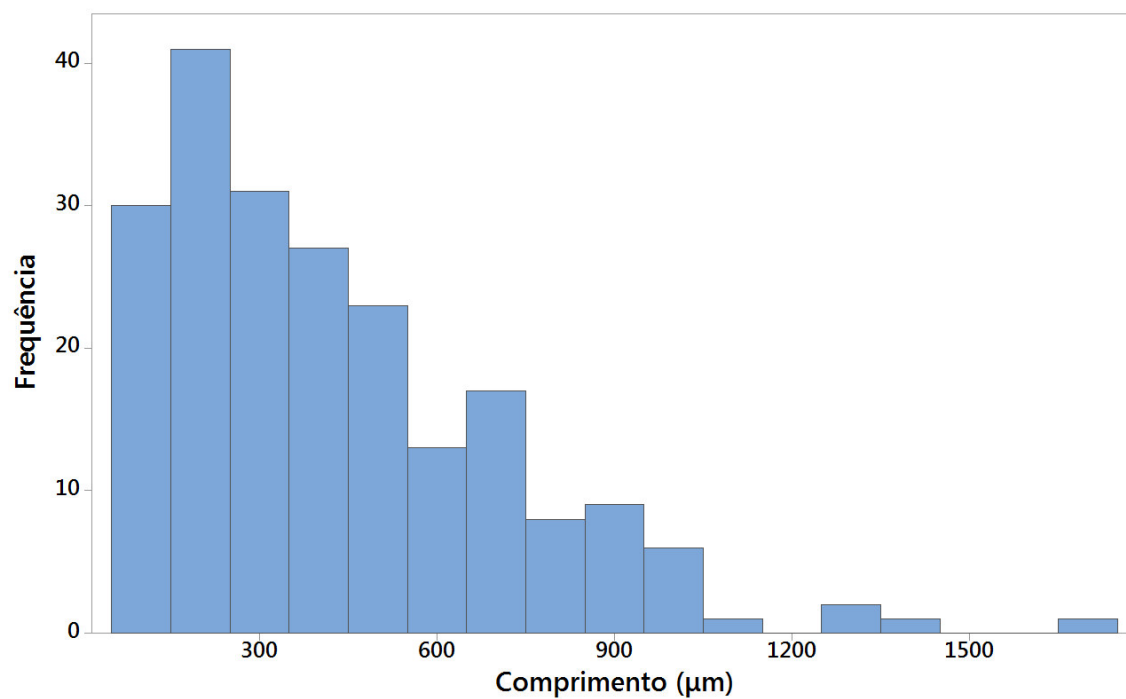
- 38 Oliveira, E.A., Pereira, E.R., Gouvêa, K., & Ferreira, A.C.B. (2012). Reaproveitamento do Resíduo de Blindagem Automobilística.
- 39 Silva, G.G.T., Ferreira, A.C.B., & Bonse, B.C. (2013). Reaproveitamento de resíduos de fibra de aramida da indústria de blindagem em Poliamida 6.
- 40 Chatzi, E.G.; Tidrick, S.L.; et al. Characterization of the Surface Hydrolysis of Kevlar-49 Fibers by Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 26, p. 1585–1593, 1988.
- 41 Zhao, S.; Cheng, L.; et al. PA6 and Kevlar fiber reinforced isotactic polypropylene: Structure, mechanical properties and crystallization and melting behavior. **Materials and Design**, v. 35, p. 749–753, 2012.
- 42 Yue, C.Y.; Padmanabhan, K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites. **Composites: Part B**, v. 30, p. 205–217, 1999.
- 43 Liu, T.; Zheng, Y.; et al. Surface Modification of Aramid Fibers with New Chemical Method for Improving Interfacial Bonding Strength with Epoxy Resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 2541–2552, 2010.
- 44 Mori, M.; Uyama, Y.; et al. Surface modification of aramid fibre by graft polymerization. **Polymer**, v. 35, n. 24, p. 5336–5341, 1994.
- 45 Brantseva, T. V.; Gorbatkina, Y.A.; et al. Adhesive Strength in the Interaction of Polyamides with Aramid Fibres. **Fibre Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 51–55, 1997.
- 46 Kim, J.-K.; Mai, Y.-W. **Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites**. Elsevier, 1998.
- 47 Ou, Y.F.; Wang, R.X.I.E.Y. Reinforcing effects of modified Kevlar ® fiber on the mechanical properties of wood-flour / polypropylene composites. v. 24, p. 149–153, 2013.
- 48 Klein, N.; Marom, G. Transcrystallinity in nylon 66 composites and its influence on thermal expansivity. **Composites**, v. 25, n. 7, p. 706–710, 1994.
- 49 He, C.; Dong, X.; et al. Morphology Investigation of Transcrystallinity at Polyamide 66 / Aramid Fiber Interface. 2003.

- 50 Feldman, A.Y.; Wachtel, E.; et al. In situ synchrotron microbeam analysis of the stiffness of transcrystallinity in aramid fiber reinforced nylon 66 composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2009–2015, 2006.
- 51 Feldman, A.Y.; Fernanda Gonzalez, M.; et al. Transcrystallinity in aramid and carbon fiber reinforced nylon 66: determining the lamellar orientation by synchrotron X-ray micro diffraction. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7239–7245, 2004.
- 52 Feldman, A.; Gonzalez, M.F.; et al. Transcrystallinity in Surface Modified Aramid Fiber Reinforced Nylon 66 Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 288, p. 861–866, 2003.
- 53 Folkes, M.J.; Hardwick, S.T. The molecular weight dependence of transcrystallinity in fibre reinforced thermoplastics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 3, p. 1071–1073, 1984.
- 54 Shi, H.; Zhao, Y.; et al. Transcrystalline morphology of nylon 6 on the surface of aramid fibers. **Polymer International**, v. 53, p. 1672–1676, 2004.
- 55 Chang, I.Y. Thermoplastic Matrix Continuous Filament Composites of Kevlar Aramid or Graphite Fiber. **Composites Science and Technology**, v. 24, p. 61–79, 1985.
- 56 Wyzgoski, M.G.; Novak, G.E. Fatigue Fracture of Long Fiber Reinforced Nylon 66. **Polymer Composites**, v. 16, n. 1, p. 38 – 51, 1995.
- 57 Nefedov, V.I. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces**. Moscou: VSP, 1988.
- 58 Larrudé, D.R.G. (2011). Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.
- 59 Zhang, S.; He, G.; et al. Comparison of F-12 aramid fiber with domestic aramid fiber III on surface feature. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 7, p. 2104–2109, 2010.
- 60 Turi, E.A. **Thermal characterization of polymeric materials**. São Diego: Academic Press, 1977.

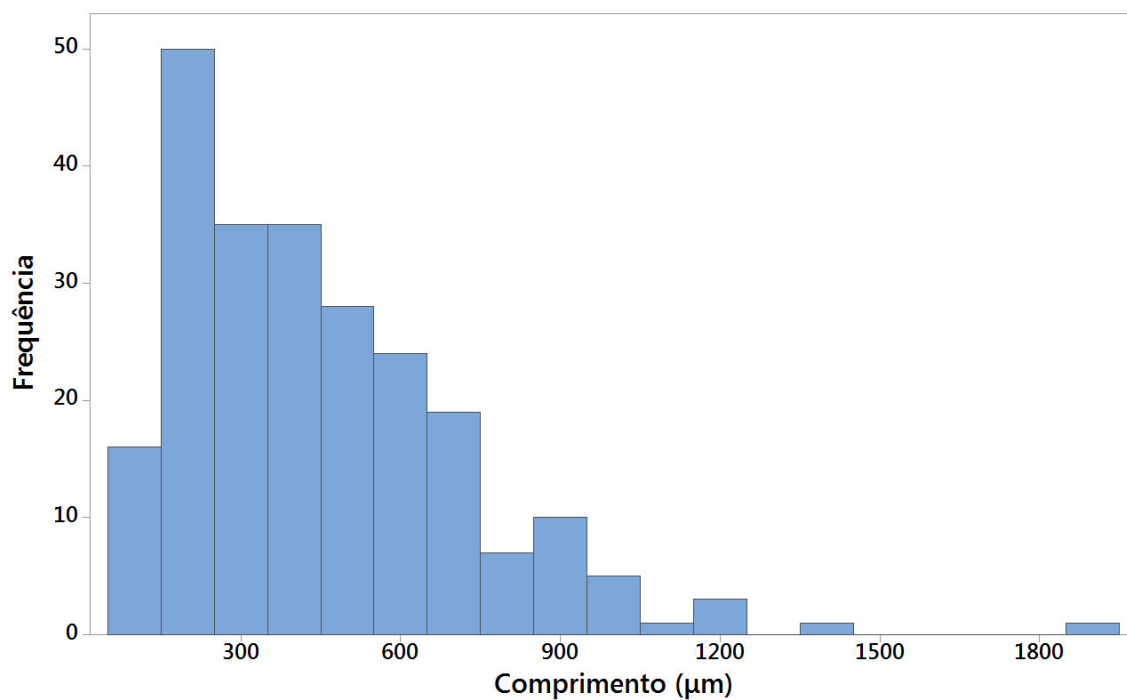
- 61 Socrates, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2013.
- 62 Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 1979.
- 63 Watts, J.F. X-ray photoelectron spectroscopy. **Vacuum**, v. 45, p. 653–671, 1994.
- 64 ThermoFisher Scientific. Smart iTR™ Attenuated Total Reflectance (ATR) Sampling Accessory. 2016. Catálogo de acessórios e equipamentos.
- 65 Yu, Z.; Ait-Kadi, A.; et al. Nylon/Kevlar Composites. I: Mechanical Properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 16, p. 1222–1227, 1991.
- 66 Brown, J.; Mathys, Z. Plasma surface modification of advanced organic fibres: Part V Effects on the mechanical properties of aramid/phenolic composites. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 2599–2604, 1997.
- 67 Chen, X.; Zhang, S.; et al. Mechanical, Flammability, and Crystallization Behavior of Polypropylene Composites Reinforced by Aramid Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 1166–1175, 2012.
- 68 Abusafieh, A.; Kalidindi, S.R. Effect of Water Absorption on the Izod Impact Energy of Crosslinked Poly(Methyl Methacrylate-Acrylic Acid) and Their Composites. **Polymer Composites**, v. 19, n. 1, p. 23–30, 1998.

APÊNDICE A – HISTOGRAMAS DO COMPRIMENTO DAS FIBRAS

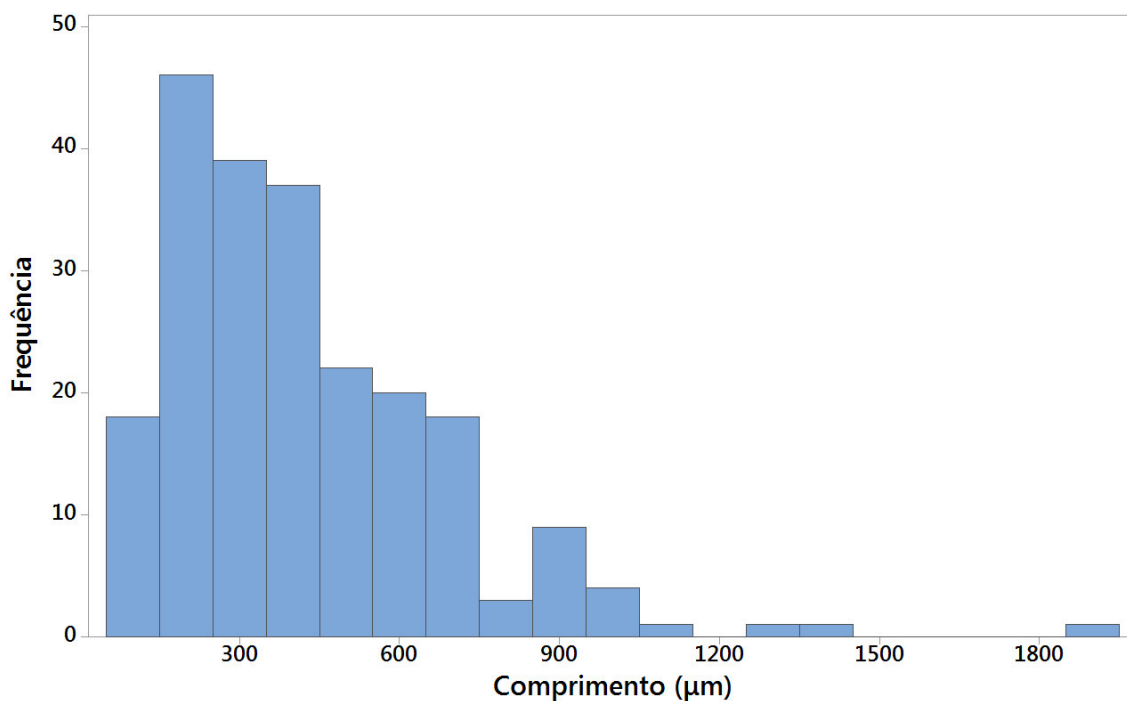
Anexo I – Histograma da Fibra sem tratamento



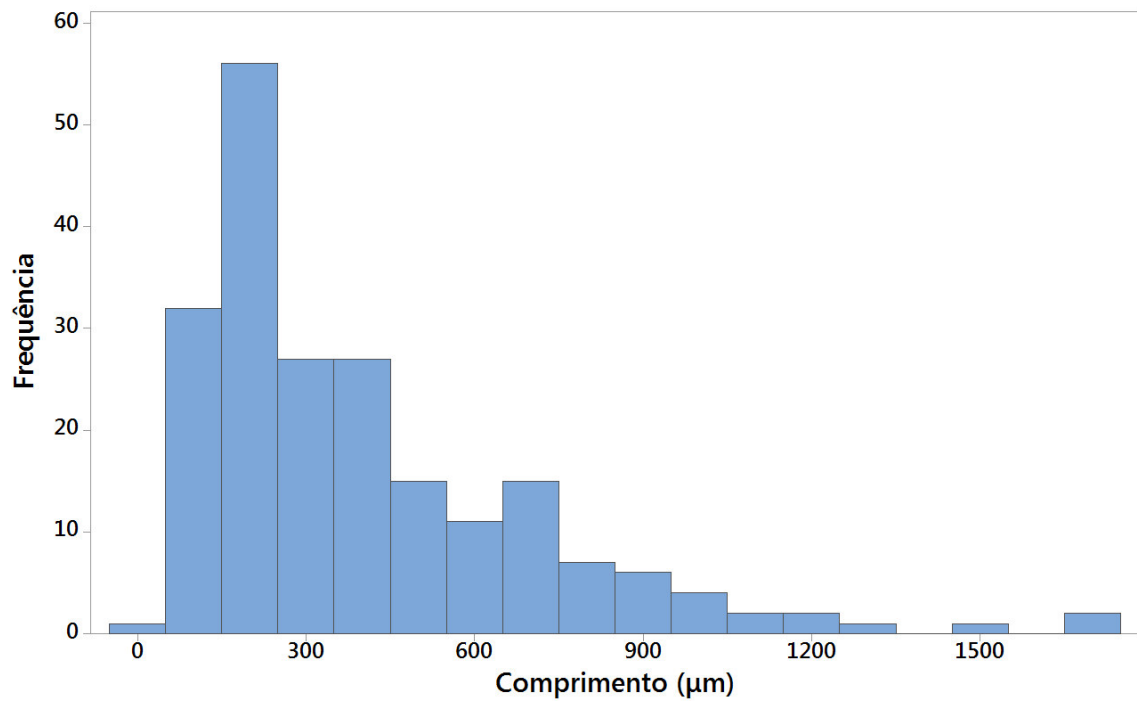
Anexo II – Histograma da amostra 2NAOH_30



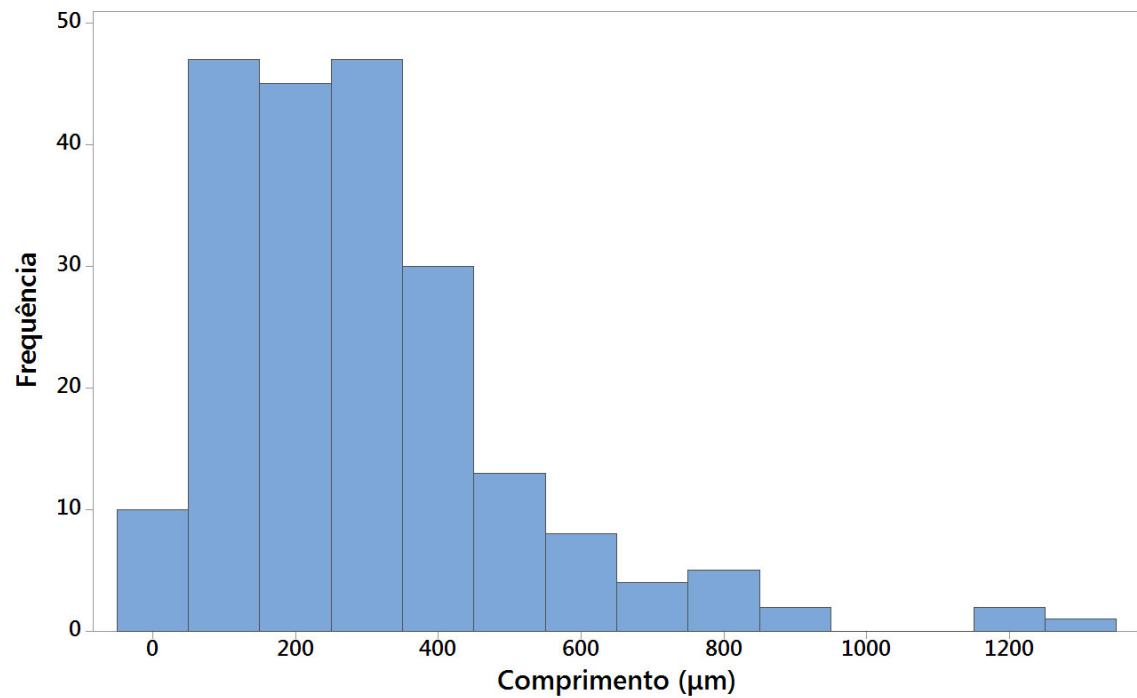
Anexo III – Histograma da amostra 2NAOH_60



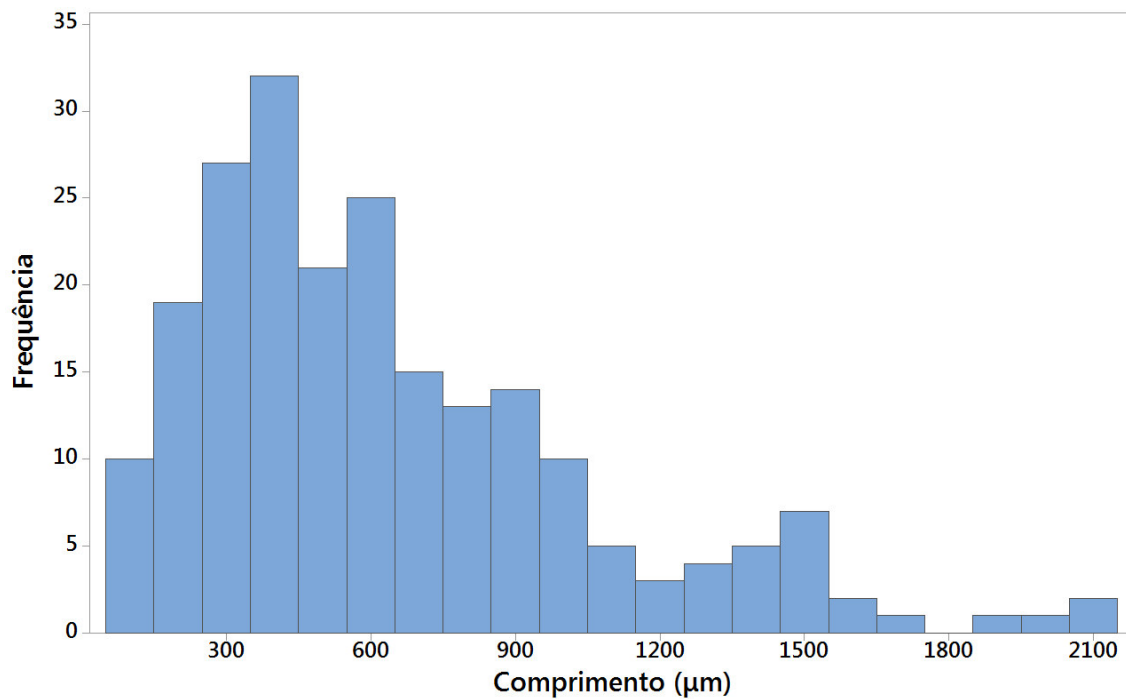
Anexo IV – Histograma da amostra 6NAOH_45



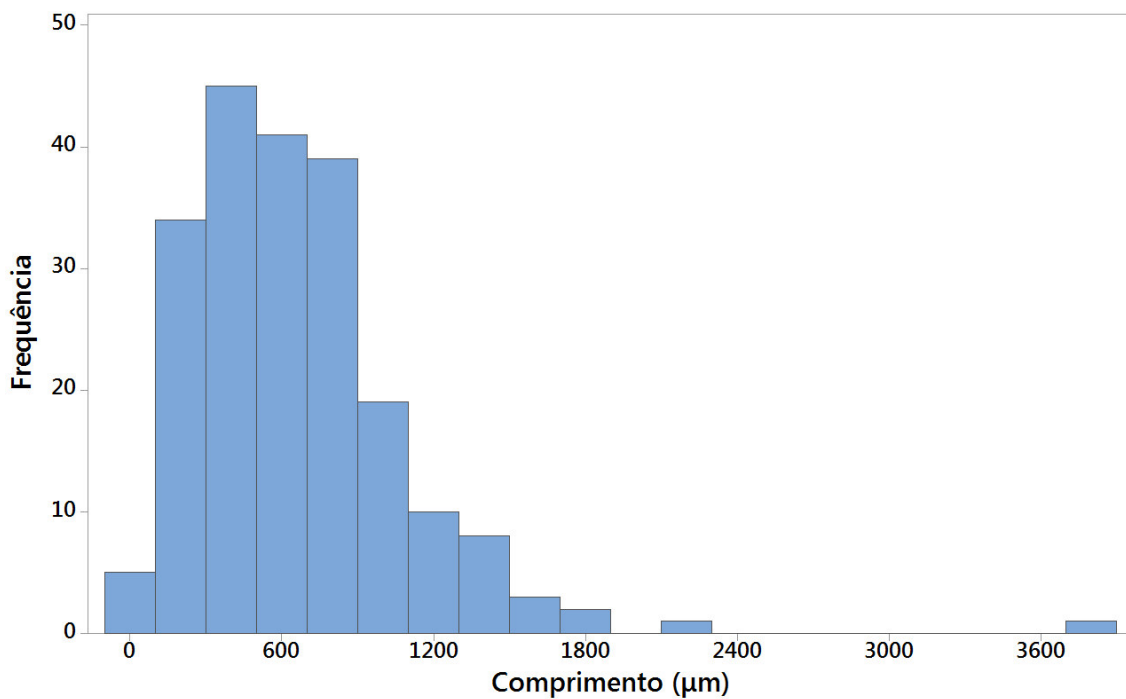
Anexo V – Histograma da amostra 10NAOH_30



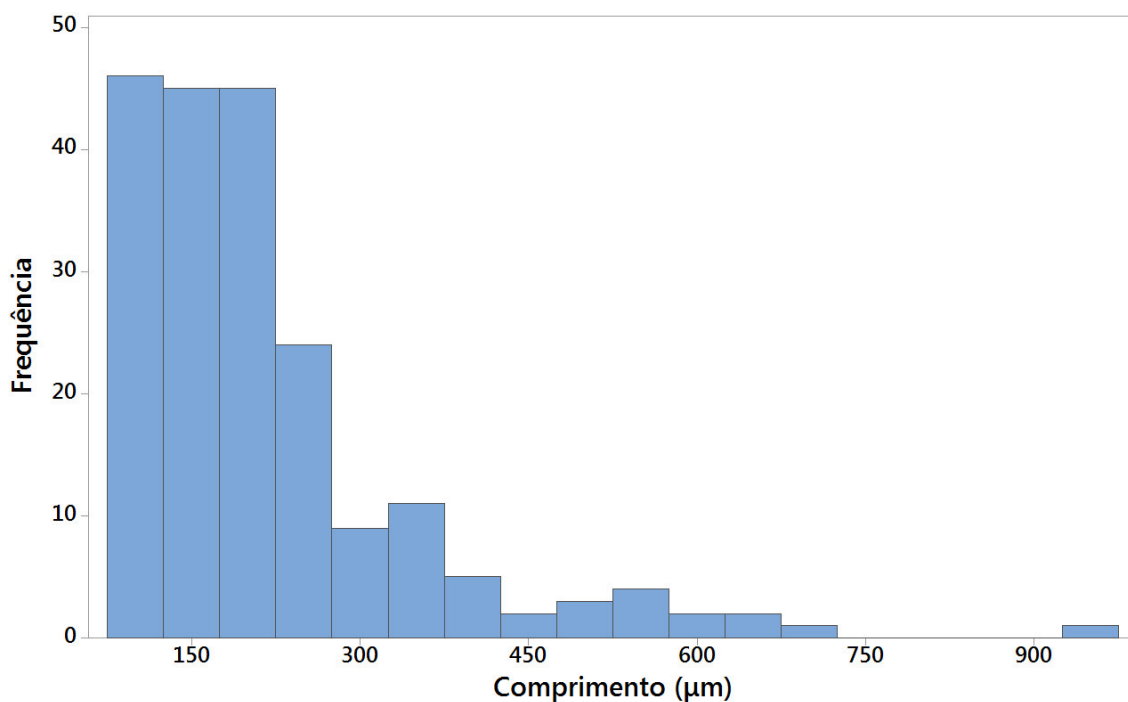
Anexo VI – Histograma da amostra 10NAOH_60



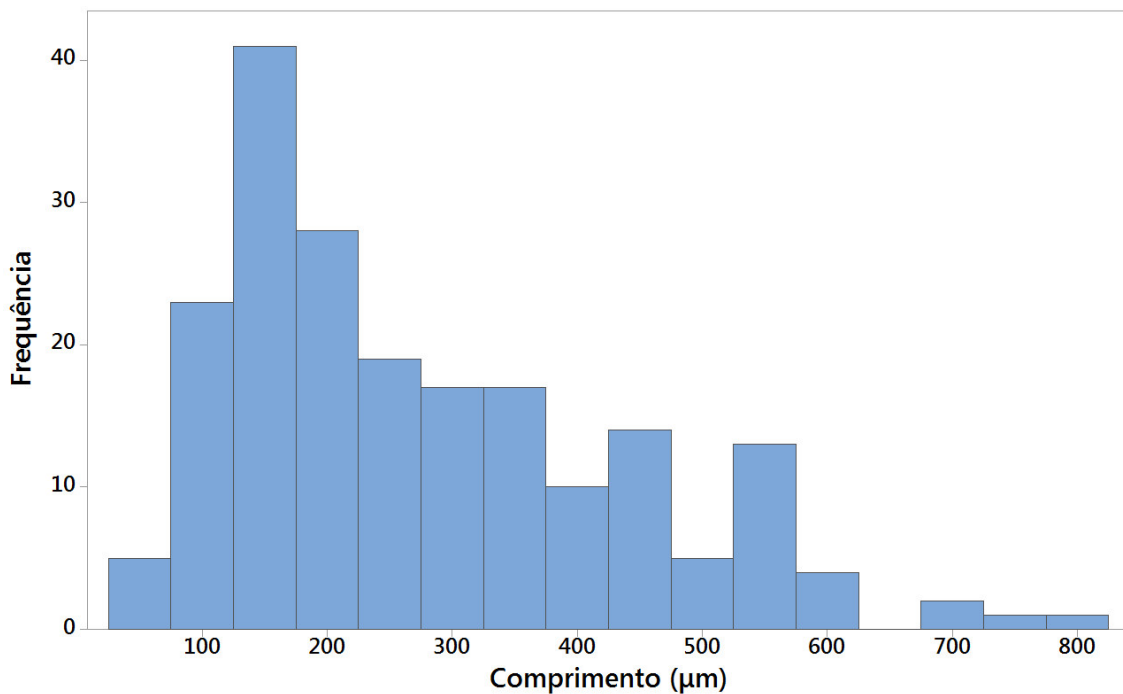
Anexo VII – Histograma da amostra HEX.



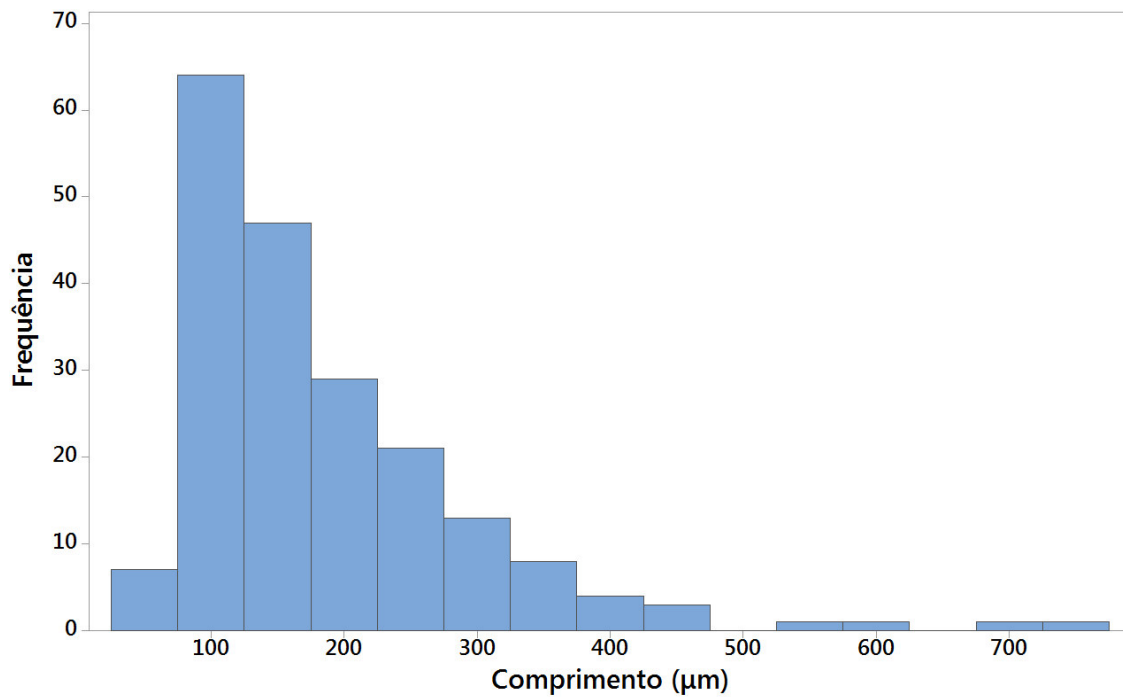
Anexo VIII – Histograma da amostra MET.



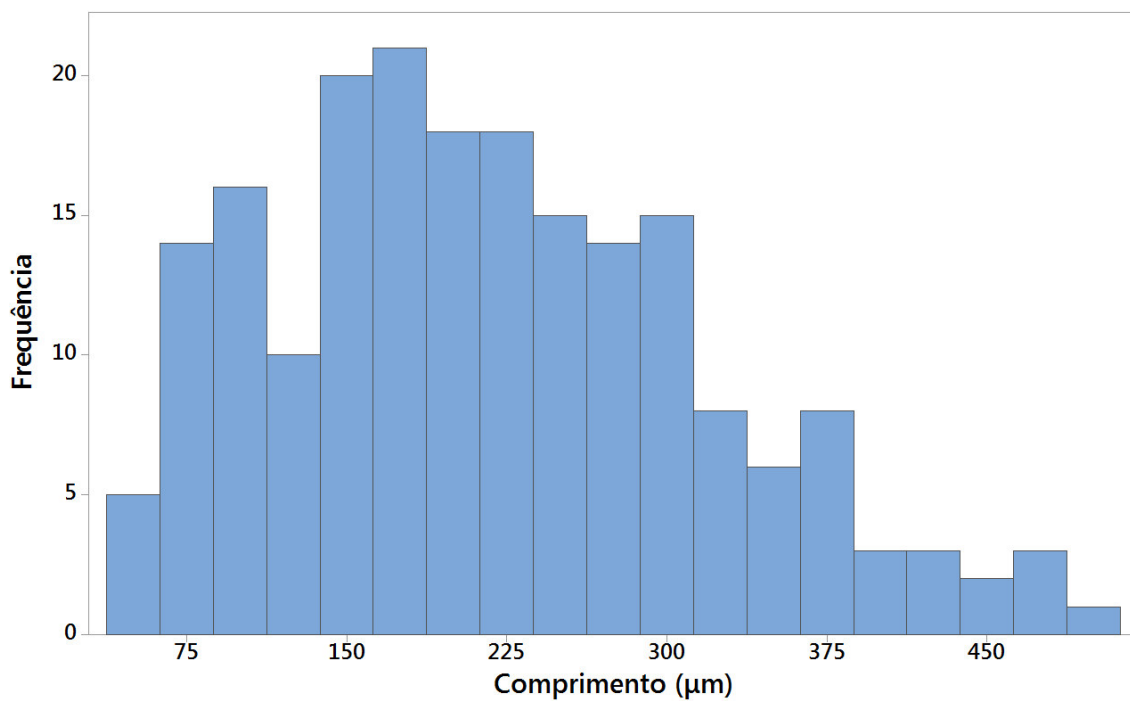
Anexo IX – Histograma da amostra 5KUT.



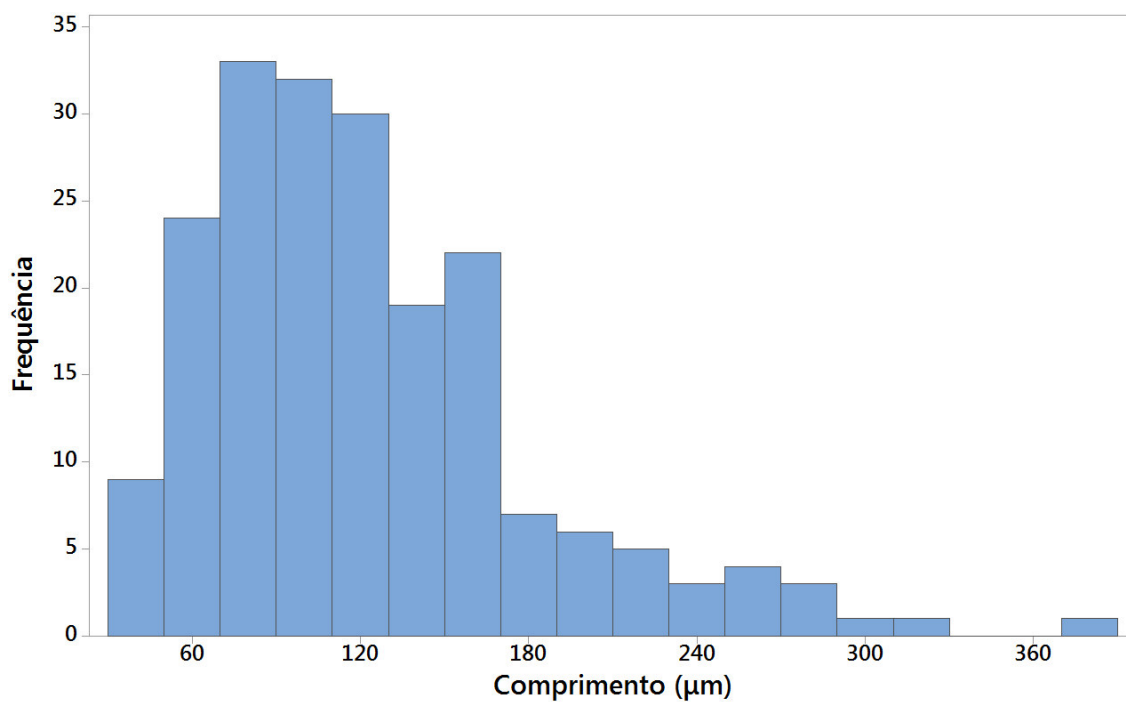
Anexo X – Histograma da amostra 10KUT.



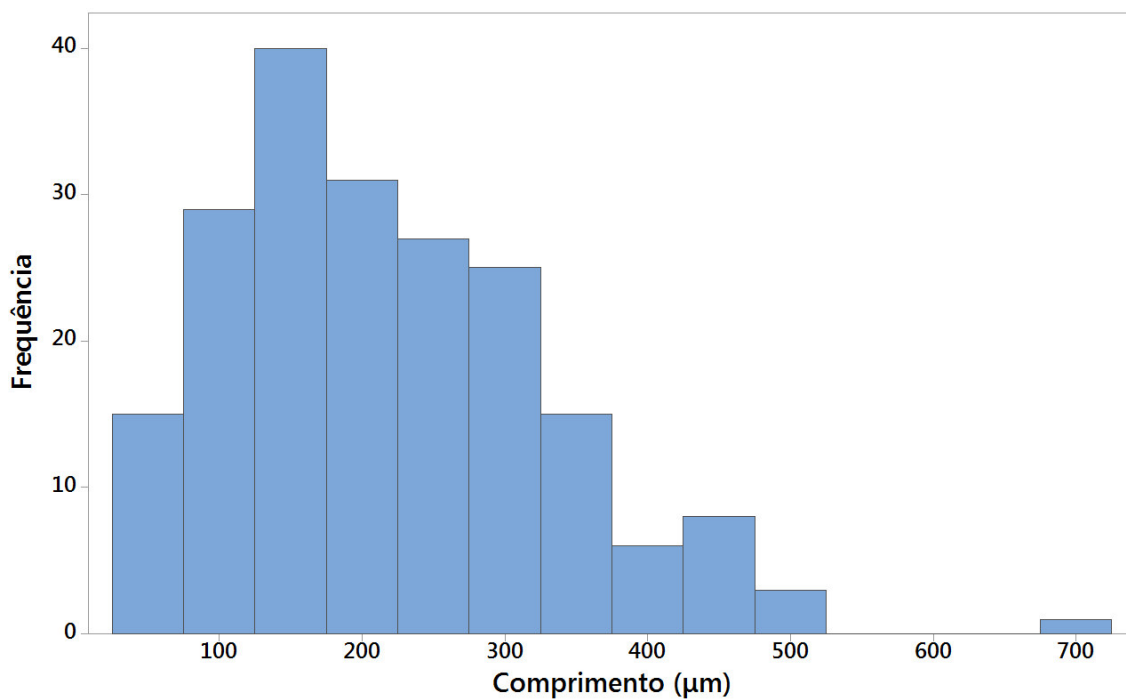
Anexo XI – Histograma da amostra 5K_2NAOH.



Anexo XII – Histograma da amostra 10K_2NAOH.



Anexo XIII – Histograma da amostra 5K_6NAOH.



Anexo XIV – Histograma da amostra 5K_HEX.