



Universidade Federal do ABC

Centro de Ciências Naturais Humanas - CCNH

**INFLUÊNCIA DO AGENTE DE ACOPLAMENTO
NO ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DE
COMPÓSITOS DE TERMOPLÁSTICOS COM
FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS**

Verônica de Assis Calsan

RA 11119508

Santo André

2014



Universidade Federal do ABC

Centro de Ciências Naturais Humanas - CCNH

**INFLUÊNCIA DO AGENTE DE ACOPLAMENTO
NO ENVELHECIMENTO HIGROTÉRMICO DE
COMPÓSITOS DE TERMOPLÁSTICOS COM
FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Bacharel
em Química, Centro de Ciências Naturais
Humanas, Universidade Federal do ABC.

Orientadora: Prof^a Dr^a Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Santo André

21 de Janeiro de 2014

Agradecimento

Aos meus pais, Aparecida e Francisco, e ao meu irmão, Leonardo, que acreditaram, incentivaram e sempre estiveram ao meu lado.

Aos meus avós, Maria e Edgard, pelo amor incondicional e pela torcida.

Aos tios e primos que, independente da distância, foram pacientes, amigos e acreditaram neste sonho.

Agradeço a orientação da professora Márcia pela confiança, atenção, amizade e incentivo à pesquisa.

Aos amigos e técnica de laboratório pela ajuda e descontração.

A todos meus amigos da UFABC, em especial: Michele, Taís, Alessandra, Jarriv e Tatiana.

Aos técnicos de laboratórios do IQ da Unicamp e do CECS da UFABC.

“É muito melhor arriscar coisas grandiosas, alcançar triunfo e glória, mesmo expondo-se à derrota, do que formar fila com os pobres de espírito, que não gozam muito e nem sofrem muito, porque vivem na penumbra cinzenta que não conhece nem vitória nem derrota.”

Theodore Roosevelt

Sumário

Resumo	6
1. Introdução.....	7
2. Objetivos	9
3. Metodologia	9
3.1 Materiais	9
3.2 Sonificação da fibra de curauá.....	10
3.3 Preparação dos compósitos	10
3.4 Envelhecimento higrotérmico acelerado.....	10
3.5 Caracterização mecânica.....	11
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	11
3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	11
4 Resultados e Discussão	12
4.1 Fibra de curauá sonificada	12
4.2 Absorção de água nos compósitos	13
4.3 Propriedades Mecânicas	17
4.4 Caracterização morfológica	19
4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	22
5. Conclusão	24
6. Bibliografia.....	26

Resumo

O caráter polar e hidrofílico das fibras lignocelulósicas (FLs) compromete a compatibilidade com as matrizes poliméricas hidrofóbicas. A falta de compatibilidade afeta as propriedades mecânicas, sendo necessário o uso de agentes de acoplamento (ACs) para minimizar a falta de adesão. Vários trabalhos mostram que o uso dos ACs melhoram as propriedades mecânicas destes compósitos, porém existem poucos estudos sobre o envelhecimento higrotérmico acelerado dos mesmos. Neste trabalho vem sendo estudado o envelhecimento higrotérmico de compósitos de polipropileno (PP) com 20 % em massa de fibra de curauá (FC) com e sem anidrido maleico como AC. Os compósitos injetados foram mantidos em banho-maria a 40 °C e a 80 °C. Avaliou-se a percentagem de umidade em função do tempo, calculou-se o coeficiente de difusão e os corpos de prova (CPs) foram caracterizados por propriedades mecânicas, morfológicas e térmicas. Os compósitos de PP com e sem AC apresentaram modelo de difusão Fickiana e *pseudo*-Fickiana em 40 °C e 80 °C, respectivamente. Foram obtidos valores de difusão maiores do que os resultados reportados por outros trabalhos para fibras lignocelulósicas. Mesmo com o uso do AC, houve diminuição da tensão na força máxima sob tração (σ_t) e sob flexão (σ_f) em função do tempo de envelhecimento, sendo esta diminuição menos efetiva para σ_t até 240 h. Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificou-se rachadura e/ou erosão na superfície do compósito, enquanto nas micrografias de fraturas houve fibrilação e dispersão das fibras nas matrizes até 748 h de envelhecimento. Nas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) observou-se diminuição do grau de cristalinidade. O uso do AC não influencia na variação das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos em função do tempo de envelhecimento estudado.

1. Introdução

Nas últimas décadas, aumentou o interesse em pesquisa e aplicações de compósitos poliméricos reforçados com FLs, pois elas são biodegradáveis, possuem baixo custo, baixa densidade, resistência à ruptura, menor abrasão aos equipamentos de processamento, baixo risco à saúde quando manuseado, apresentam-se em grande diversidade na natureza em países como o Brasil.

Dentre várias fontes de FLs, destaca-se o curauá que é uma planta cultivada em condições semi-áridas e sua composição química possui 73,6 % de celulose, 9,9 % de hemicelulose, 7,5 % de lignina e 0,9 % de cinzas.¹

Apesar das vantagens das FLs, o seu caráter hidrofílico influencia diminuindo as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos comparado aos reforçados com as fibras de vidro. Para melhorar a adesão interfacial das FLs com matrizes de poliolefinas, como PP, é necessário o uso de AC. Na literatura, existem vários estudos²⁻⁷ sobre a melhora das propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos devido ao uso do AC. No entanto, existem poucos estudos que relatam a influência do AC no envelhecimento higrotérmico dos compósitos com FLs.

Os grupos hidroxila das fibras podem interagir com as moléculas de água promovendo um inchaço levando à micro fissuração alterando as propriedades mecânicas.² No entanto, o uso de ACs resulta em uma diminuição do caráter hidrofílico das fibras favorecendo a adesão com a matriz.

Os compósitos estão suscetíveis ao intemperismo, principalmente quando utilizados em ambientes úmidos e alta temperatura o que inicia o processo de degradação do compósito, portanto é essencial o conhecimento das propriedades mecânicas em condições críticas. Combinando calor e umidade, o envelhecimento higrotérmico acelera a degradação dos compósitos acarretando em queda no desempenho mecânico.

As moléculas de água são absorvidas na superfície do polímero e difundem para o interior devido à força do gradiente de concentração envolvendo o processo de difusão, o qual transporta matéria de uma região para a outra devido à movimentação molecular randômica. Os comportamentos clássicos de difusão em matrizes poliméricas podem ser classificados como:

- Caso I ou difusão Fickiana: a velocidade de difusão é muito menor que a mobilidade do segmento da cadeia polimérica;
- Caso II: a velocidade de difusão é muito maior que a mobilidade do segmento da cadeia polimérica e é dependente da cinética de inchamento;
- Difusão anômala, não Fickiana ou *pseudo*-Fickiana: a velocidade de difusão e a mobilidade do segmento da cadeia polimérica são comparáveis, este comportamento anômalo pode ser considerado intermediário aos casos I e II de difusão.⁸

Os comportamentos de difusão são diferenciados pelo formato da curva de absorção de água em função do tempo Eq. 1, onde M_t e M_∞ são a quantidade de água absorvida no tempo t e após a saturação, respectivamente, e k é uma constante. O valor do coeficiente n se relaciona com os diferentes comportamentos do transporte de água nos diferentes tipos de difusão: $n = 0,5$ no caso do comportamento Fickiano, $n \geq 1$ para o caso II e $0,5 \leq n \leq 1$ para o caso anômalo ou *pseudo*-Fickiano.³

$$M_t/M_\infty = kt^n \quad \text{Equação 1}$$

O comportamento ideal de absorção de água ocorre segundo a difusão Fickiana, no entanto não é observado para todos os casos, como pode ser verificado nas curvas A, B, C, D e S, considerados comportamentos anômalos, Fig. 1.

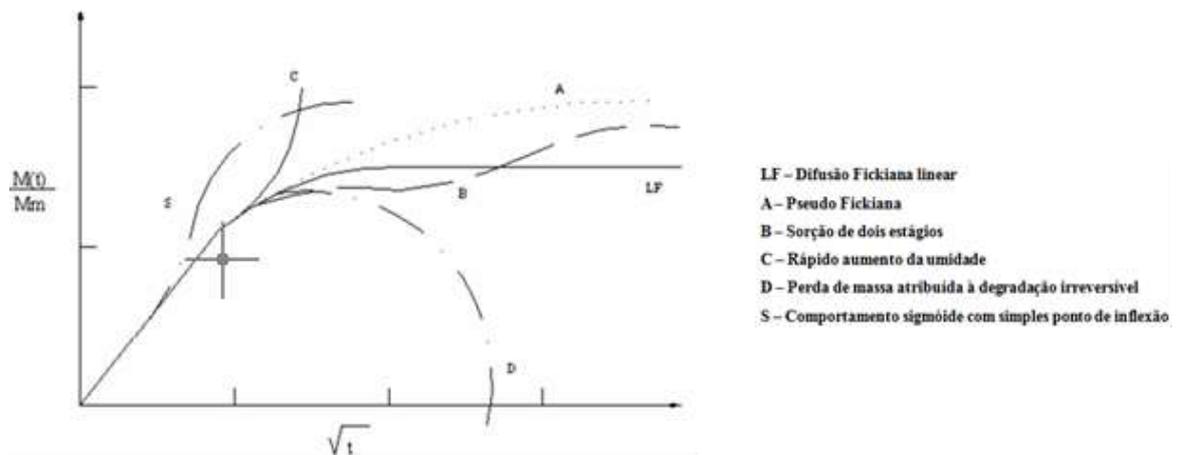


Figura 1: Curvas dos diferentes modelos de difusão.⁸

Neste trabalho foram estudados compósitos de PP com FC processados por extrusão-injeção. Os compósitos injetados foram submetidos aos ensaios de envelhecimento higrotérmico e depois caracterizados por ensaios mecânicos, MEV e DSC.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar os mecanismos do envelhecimento higrotérmico de compósitos de PP funcionalizados com e sem anidrido maleico como AC e 20% em massa (wt %) de FC.

3. Metodologia

3.1 Materiais

Utilizou-se o PP isotático virgem (H301, $\rho = 0,905 \text{ g/cm}^3$) fornecido pela Braskem S/A (Triunfo, RS) e as FCs na forma de fibras longas foram fornecidas pela Embrapa, PA.

Os compósitos foram preparados com 20 wt % de FC sonificada (FCson), usando ou não 2 % wt de PP funcionalizado com anidrido maleico (Polybond 3200, PPAM), fornecidos pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda.

3.2 Sonificação da fibra de curauá

As fibras foram moídas em um moinho rotativo de 3 facas (Rone, NFA 1533) com distância de 0,50 mm entre facas. A seguir, as fibras foram tratadas por sonificação no homogeneizador ultrassônico (Cole Parmer, 750 Watt) em 70% de potência, através de duas etapas de 15 min com uma suspensão com 300 mL de água e 5 g de fibra. Após a sonificação, as fibras foram secas na estufa a vácuo (Cole Parmer, modelo 05053-20) a 50 kPa, 110 °C por 2 h.

3.3 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados por extrusão em extrusora dupla-rosca interpenetrante *co*-rotatória (ZSK 26Mc, Coperion Werner & Pfleiderer) com alimentador lateral e degasagem sob vácuo. O perfil de temperatura utilizado foi de 160 a 180 °C e rotação de 300 rpm. Os espaguetes obtidos foram resfriados, picotados, secos em estufa convencional por 1 h a 100 °C e, posteriormente, injetados na injetora Arburg All Rounder, M-250, na forma de CP segundo normas ASTM para realização de ensaios de tração e de flexão. A preparação dos compósitos foi realizada em colaboração do Prof. Dr. Marco-A. De Paoli (IQ - UNICAMP).

3.4 Envelhecimento higrotérmico acelerado

Foram realizados ensaios em quadruplicata e, antes de imergir as amostras no banho, elas foram colocadas em estufa a 100 °C até obter massa constante. Os **galhos de injeção** dos CPs injetados dos compósitos PP/FC e PP/FC/PPAM foram mantidos no banho de água termostatizado (Nova Instrumentos, NI 1246) a 40 °C por 2180 h e a 80 °C por 890 h. As amostras foram retiradas da água, secas rapidamente com papel absorvente, pesadas em balança analítica (Furlab Shimadzu, AUY 220) e, em seguida, novamente imersas na água. A absorção de água em porcentagem, M_t (%), foi determinada de acordo com a Eq. 2: ^{4,7,9}

$$M_t (\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde, W_0 e W_t são o peso do CP seco e no tempo t de imersão, respectivamente. Os galhos de injeção foram removidos do banho em diferentes tempos para pesagem e os CPs em tempos pré-determinados para ensaios de tração, flexão, MEV e DSC.

3.5 Caracterização mecânica

Os compósitos injetados com e sem AC foram caracterizados através dos ensaios de tração (ASTM D638) e flexão (ASTM D790), usando a máquina universal de ensaios (Instron, modelo 5582) com célula de carga de 100 kN, distância entre as garras de 115 mm, velocidade de deslocamento de 5 mm.min⁻¹ para tração e usado 50 mm de separação entre os suportes inferiores, velocidade de ensaio de 65 mm.min⁻¹ e célula de carga de 10 kN para flexão. Realizados ensaios mecânicos antes e após períodos pré-determinados de envelhecimento higrotérmico.

Os CPs escolhidos para microscopia de MEV e DSC foram aqueles cujas propriedades mecânicas mais se aproximaram do valor médio obtido nos ensaios de tração.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas micrografias de superfície e fratura (MEV Compacto JSM-6010LA, JEOL) dos CPs antes e após envelhecimento a 240, 534 e 748 h de imersão em banho de água a 80 °C. As amostras foram crio-fraturadas (30 min/N₂ líquido) e, a seguir, depositadas uma película de ouro e paládio. Os ensaios foram realizados com 2 kV de aceleração.

3.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado no equipamento TA Analysis (Q200) sob fluxo de Ar de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e faixa de temperatura de -50 a 200

°C. Para as medidas utilizou-se o material picotado antes e após o envelhecimento higrotérmico a 240, 534 e 748 h, cortado até uma massa de $8,0 \pm 0,1$ mg.

4 Resultados e Discussão

4.1 Fibra de curauá sonificada

Para verificar a eficácia da fibrilação, realizou-se a distribuição de comprimento e diâmetro das fibras após sonificação.

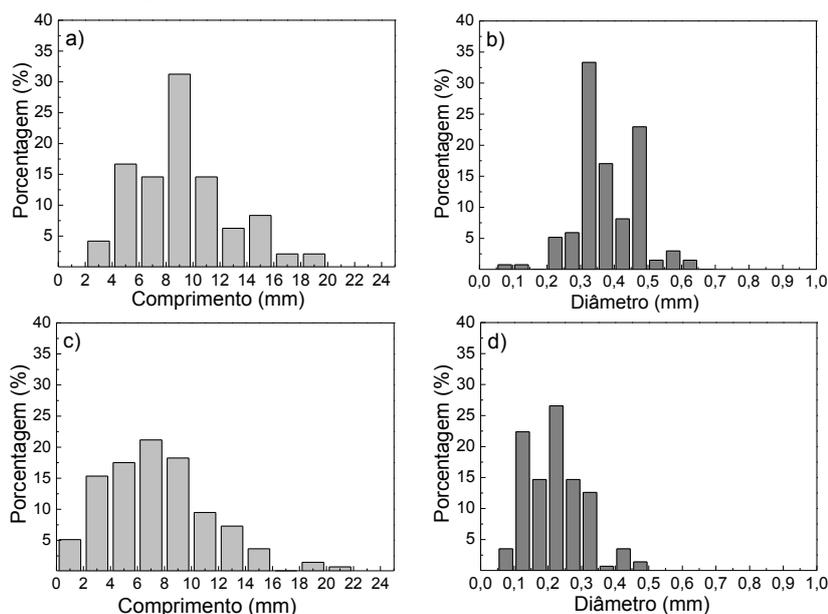


Figura 2: Distribuição do comprimento e sonificadas diâmetro para FC não sonificada (FCnao) a) e b) e (FCson) c) e d).¹⁰

Ocorreu uma maior distribuição do comprimento da FCson comparada à FC, Fig. 2. A partir da média ponderada dos resultados de comprimentos (L) e diâmetros (D) obtidos foi determinada a razão de aspecto (L/D), observou-se aumento de 199% do (L/D) de 11,31 (FCnao) para 33,85 (FCson). O aumento do L/D indica que ocorreu a fibrilação. Além disso, a remoção devido à sonificação da lignina e ceras que são amorfas, também é importante para melhorar a eficiência do reforço aumentando a área superficial disponível para a funcionalização da fibra.³

4.2 Absorção de água nos compósitos

Devido ao caráter hidrofílico das FLs, observa-se um aumento da capacidade de absorver água do compósito comparado ao polímero puro. Esta absorção de água pode resultar na “descolagem” e enfraquecimento da adesão interfacial dependendo da temperatura, fração no compósito, orientação e composição das fibras, além da difusividade.

As curvas de variação de massa dos compósitos (galhos de injeção) em função do tempo e da raiz quadrada do tempo de imersão em água são mostradas na Fig. 3.

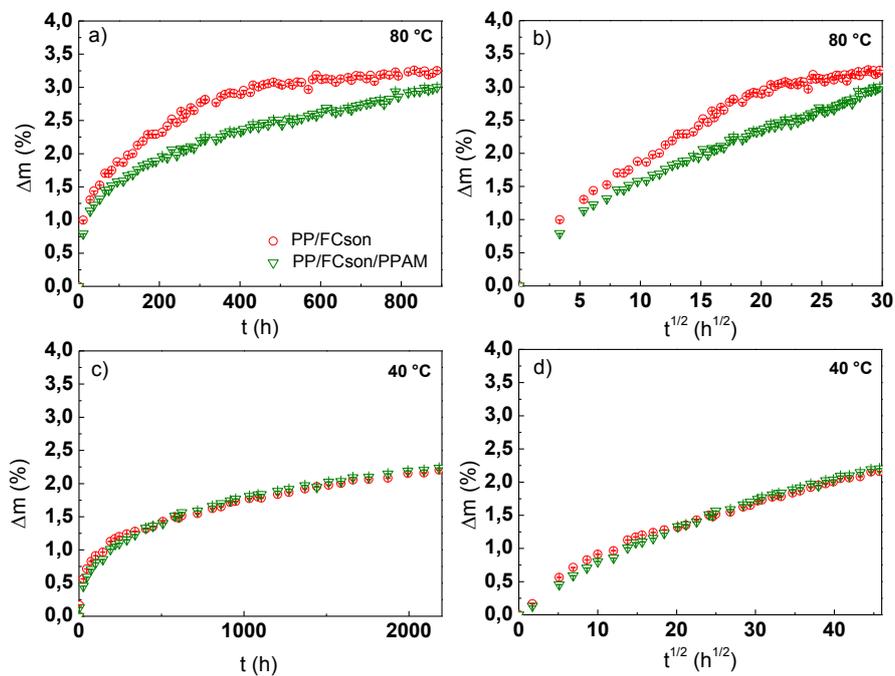


Figura 3: Curvas de absorção percentual de água em função: a) e c) do tempo e b) e d) da raiz quadrada do tempo de imersão a 80 °C e 40 °C.¹¹

Nos ensaios realizados a 80 °C observou-se que os compósitos atingem a saturação em diferentes tempos, o PP/FCson atinge a saturação antes (~ 400 h) enquanto PP/FCson/PPAM não atinge a saturação. Este resultado indica a influência do AC no mecanismo de absorção de água, o que pode significar maior resistência do compósito PP/FCson/PPAM à absorção de água.

No período de envelhecimento entre 400 - 600 h ocorreu uma diferença de absorção de umidade para os compósitos. A absorção para o PP/FCson/PPAM neste período foi de cerca de 21 % menor comparado ao PP/FCson, Fig. 3a. Indicando que o PP/FCson/PPAM possui melhor adesão entre polímero-fibra, o que evita a penetração e o acúmulo de água no interior das fibras devido à interação dos grupos hidroxilas da celulose e da hemicelulose interagindo com o AC.¹²

Para os compósitos com e sem AC ensaiados a 80 °C verificou-se que a saturação foi obtida em cerca de 3,1 % de umidade. Este resultado é similar ao resultado de 3,3 % encontrado por Thwe e cols.¹³ para compósito com fibra de bambu utilizando 3 % de PPAM em condições experimentais similares (75 °C). Por outro lado, nos trabalhos do Panthapulakkal e cols.^{14,15}, os compósitos de PP/cânhamo apresentaram saturação entre 5 - 8 %.

Nos ensaios realizados a 40 °C, o AC não influenciou no comportamento de absorção de umidade atingindo a saturação em cerca de 2000 h. Este comportamento pode estar relacionado aos efeitos cinéticos, como o experimento foi realizado em temperatura menor, pode ter ocorrido baixa atividade das moléculas de água nos compósitos, além disso, a degradação das fibras e da matriz deve ser menor, restringindo a difusão da água comparado aos compósitos envelhecidos a 80 °C.

Para esta condição de experimento (40 °C) o valor de absorção de umidade máxima foi de 2,2 %. Este resultado está próximo ao valor de 3 % encontrado por Pickering e cols.¹⁶ para compósito com fibra de madeira utilizando 4 % de PPAM a 30 °C. Por outro lado, é superior ao trabalho do Panthapulakkal e cols.¹⁵ que obtiveram valores em torno de 9 % para compósitos de PP/cânhamo.

Concluindo, o aumento da temperatura do ensaio de envelhecimento aumenta a absorção de água dos compósitos e diminui o tempo de saturação.⁵

A absorção de umidade em compósitos ocorre por três mecanismos diferentes: a) difusão das moléculas de água dentro dos micros espaços entre as cadeias poliméricas; b) transporte por capilaridade da água para as falhas nas interfaces das fibras e polímeros devido à adesão ineficiente; e c) transporte de moléculas de água por microfissuras na matriz originadas durante o processamento.⁸ Apesar dos mecanismos atuarem conjuntamente durante a exposição dos compósitos à umidade, o efeito total pode ser considerado como mecanismo difusional.⁵

Observou-se que a absorção de água nos compósitos em função de $t^{1/2}$ com e sem AC, Fig. 3b a 80 °C e Fig. 3d a 40 °C, apresentaram um comportamento inicial linear indicando que ocorre o modelo de difusão Fickiana, mesmo que os platôs de saturação sejam atingidos em tempos diferentes.

Na literatura^{3,7,9} são reportados vários casos descrevendo que o comportamento ideal para polímeros é o de difusão Fickiana. No entanto, para os compósitos esse comportamento ocorre em experimentos realizados a temperaturas próximas da temperatura ambiente, já que para temperaturas elevadas observa-se a difusão *pseudo-Fickiana*.⁶

O coeficiente de difusão é o parâmetro mais importante do modelo de Fick, pois está relacionado à capacidade das moléculas de solvente penetrar, ou seja, difundir no interior da estrutura do compósito.⁵ A análise da difusão baseada na teoria e ajustado para os valores obtidos experimentalmente são calculados através da Eq. 3,⁵ que é resultado da linearização da Eq. 1:

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \log(t) \quad \text{Equação 3}$$

Através da Eq. 3, é possível obter os parâmetros n e a constante k (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros n e k .

Amostra	Temperatura			
	40 °C		80 °C	
	n	k	n	k
PP/FCson	0,492	0,047	0,287	0,155
PP/FCson/PPAM	0,513	0,037	0,295	0,138

A absorção de água para os compósitos que foram submetidos aos ensaios a 40 °C se aproxima do modelo de difusão Fickiana, pois os valores de n são próximos a 0,5. Para os compósitos ensaiados a 80 °C os valores de n são inferiores a 0,5, desviando do comportamento descrito na literatura.

Para amostras que apresentaram pequenas quantidades de absorção de umidade ($M_t/M_\infty \leq 0,5$) é possível utilizar o modelo teórico (Eq. 4)^{2,5} para determinar parâmetros de difusão:

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

Onde t é o tempo de imersão em seg. e L é a espessura da amostra. Através da Eq. 4, o coeficiente de difusão é obtido pela inclinação linear do gráfico de M_t/M_∞ versus $(tempo)^{0,5} L^{-1}$ representando as dimensões para a espessura da amostra⁵ (Tabela 2).

Tabela 2: Coeficiente de difusão com e sem AC para os compósitos em 40 e 80 °C.

Amostra	Coeficiente de difusão (D, m ² /s)	
	40 °C	80 °C
PP/FCson	1,664 x 10 ⁻⁴	1,633 x 10 ⁻⁴
PP/FCson/PPAM	1,491 x 10 ⁻⁴	1,810 x 10 ⁻⁴

Os processos de difusão são ativados por um aumento na temperatura, como é esperado para processos que envolvem mobilidade de moléculas. Para PP/FCson não ocorreu variação do coeficiente de difusão em função da temperatura (Tabela 2).

Outros autores³⁻⁶ descrevem valores de coeficiente de difusão da ordem de até 10⁻¹³, indicando que a difusão é maior para os compósitos PP/FCson e PP/FCson/PPAM. No

caso da difusão Fickiana, pode ser considerado que o coeficiente de difusão (D) segue o modelo de exponencial de Arrhenius correlacionado com a temperatura, Eq. 5:^{5,12,17}

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde D_0 é o índice de permeabilidade ou fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação do processo de difusão, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura de imersão.

Tabela 3: Parâmetros de difusividade.

Amostra	Parâmetros	
	E_a (kJ/mol)	D_0 (m ² /s)
PP/FCson	0,052	1,41 x 10 ⁻⁴
PP/FCson/PPAM	0,536	8,26 x 10 ⁻⁴

A E_a do PP/FCson/PPAM é 10 vezes maior que PP/FCson, ou seja, maior a energia para iniciar o processo de difusão (Tabela 3). Este resultado pode indicar que o AC dificulta a absorção de umidade. Este resultado pode estar relacionado à melhor interação fibra-matriz devido à presença do AC.

4.3 Propriedades Mecânicas

As poliolefinas, como o PP, não possuem grupos ativos em suas cadeias que favoreçam as interações com o reforço, assim através do tratamento químico, como o PPAM, cria uma interface que apresenta uma região apolar (PP) e outra polar (AC). As reações por esterificação e por ligações de hidrogênio do grupo hidroxila das FCs e dos grupos ácidos do PPAM provocam redução da tensão interfacial, aumentando a adesão entre o PP e a fibra. Além disso, a cadeia PP presente no PPAM difunde-se na matriz PP através das interações entrelaçadas,^{6,18} conforme Fig. 4.

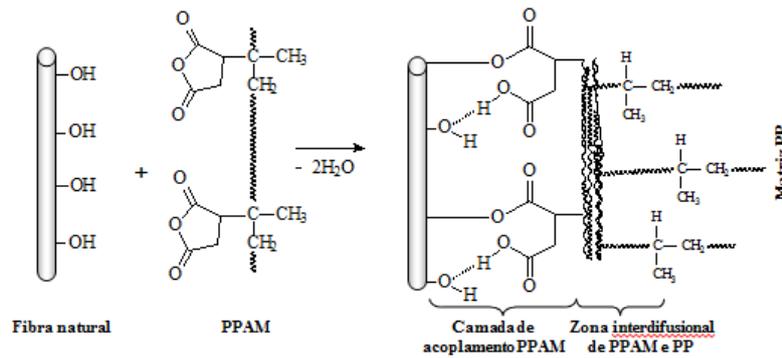


Figura 4: Modelo hipotético da interface entre grupo hidroxila das FCs e do PPAM.¹⁸

A difusão de umidade no interior dos compósitos acarreta em um inchamento das fibras. A estrutura da matriz também pode ser afetada pela absorção de água levando à reorientação da cadeia e encolhimento, o que pode levar a uma diminuição das propriedades mecânicas.⁵ Portanto, as reações dos ACs favorecem a transferência de tensão resultando em um aumento das propriedades mecânicas.

Antes do envelhecimento, os compósitos com AC apresentam valores de tensão na força máxima sob tração (σ_t) e sob flexão (σ_f) superiores aos sem AC, Fig. 5:

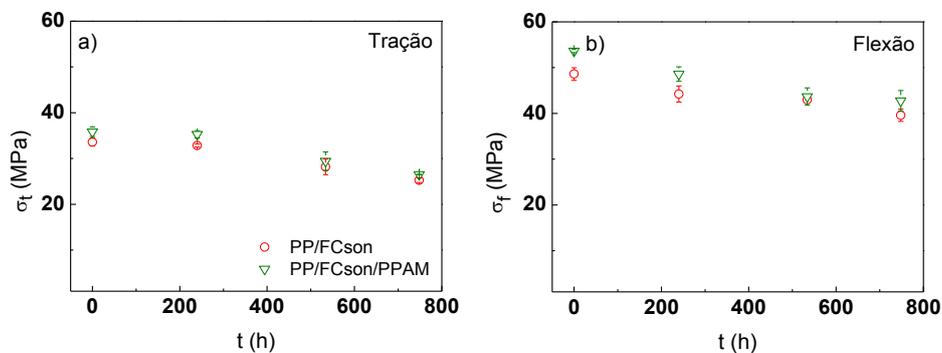


Figura 5: Valores de tensão na força máxima (σ): a) sob tração e b) sob flexão para compósitos com e sem AC.¹¹

Após os ensaios de envelhecimento higrotérmico (240, 534 e 748 h, 80 °C) verificou-se que para σ_t até 240 h os compósitos com e sem AC mantiveram valores similares aos iniciais. Este fenômeno pode estar relacionado com o inchaço das fibras durante a imersão, promovendo um aumento da área de transferência de carga e, conseqüentemente, alterando a resistência mecânica.¹⁹ A perda desta resistência

ocorrerá quanto houver o início da degradação da fibra por hidrólise. Contribuindo para a redução da compatibilização entre a matriz e as fibras resultando na descolagem e enfraquecimento da adesão interfacial.⁵

Comparando t_0 e t_{748} ocorreu uma variação nos valores de para σ_t de 33,6 para 25,2 MPa para o compósito PP/FCson e de 35,8 para 26,5 MPa para PP/FCson/PPAM, o que corresponde à uma redução de 25,0 e 26,0 %, respectivamente. Ocorreu o dobro da perda de σ_t reportada por Thwe e cols.¹³ para compósito com fibra de bambu utilizando 3 % de PPAM a 75 °C por 3 meses. O aumento da temperatura pode ter aumentado a pressão osmótica, desenvolvendo cisalhamento interfacial, conduzindo a descolagem das fibras.¹²

Os valores de σ_f variaram de 48,6 para 39,6 MPa para o compósito PP/FCson e de 53,6 para 42,7 MPa para PP/FCson/PPAM, correspondendo a redução de 20,3 e 18,5 %, respectivamente de t_0 e t_{748} . Os valores encontrados após o envelhecimento são similares aos reportados por Retegi e cols.¹² usando fibra de linho sem e com AC por 3 meses a 70 °C.

4.4 Caracterização morfológica

A morfologia dos compósitos foi analisada por MEV de superfície e de fratura, nas quais são possíveis verificar a distribuição de diâmetros e comprimentos das fibras, a dispersão das mesmas e a adesão entre a matriz e o reforço.²⁰ Quanto mais homogênea a distribuição das fibras na matriz polimérica, tende-se a obter compósitos com melhores propriedades mecânicas devido à melhor distribuição de tensão.

As micrografias de superfície dos compósitos sem e com AC, submetidos ou não ao envelhecimento higrotérmico por 240, 534 e 748 h são mostradas na Fig. 6.

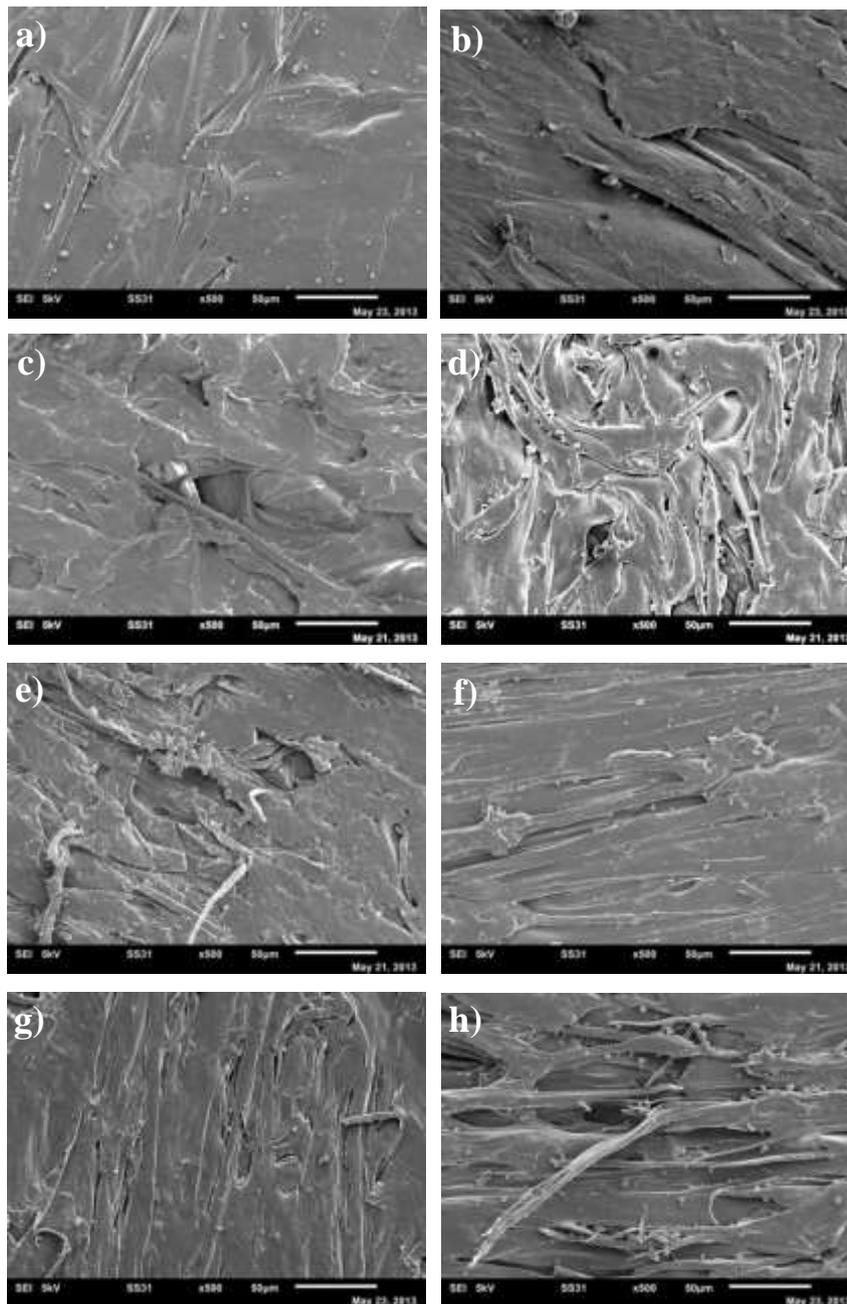


Figura 6: Micrografias obtidas por MEV de superfície: a) PP/FCson 0 h, b) PP/FCson/PPAM 0 h, c) PP/FCson 240 h, d) PP/FCson/PPAM 240 h, e) PP/FCson 534 h, f) PP/FCson/PPAM 534 h, g) PP/FCson 748 h e h) PP/FCson/PPAM 748 h (50 µm).

Durante o envelhecimento podem ocorrer rachaduras e/ou erosões na superfície, afetando tanto a fibra como a matriz. À medida que a fibra e a matriz degradam, elas se soltam do CPs, no entanto nas micrografias não há descolamento das fibras para os CPs sem e com AC. Além disso, pode significar que neste período a 80 °C não houve degradação superficial pronunciada.

As micrografias de fratura dos compósitos sem e com AC, submetidos ou não ao envelhecimento higrotérmico por 240, 534 e 748 h são mostrados na Fig. 7.

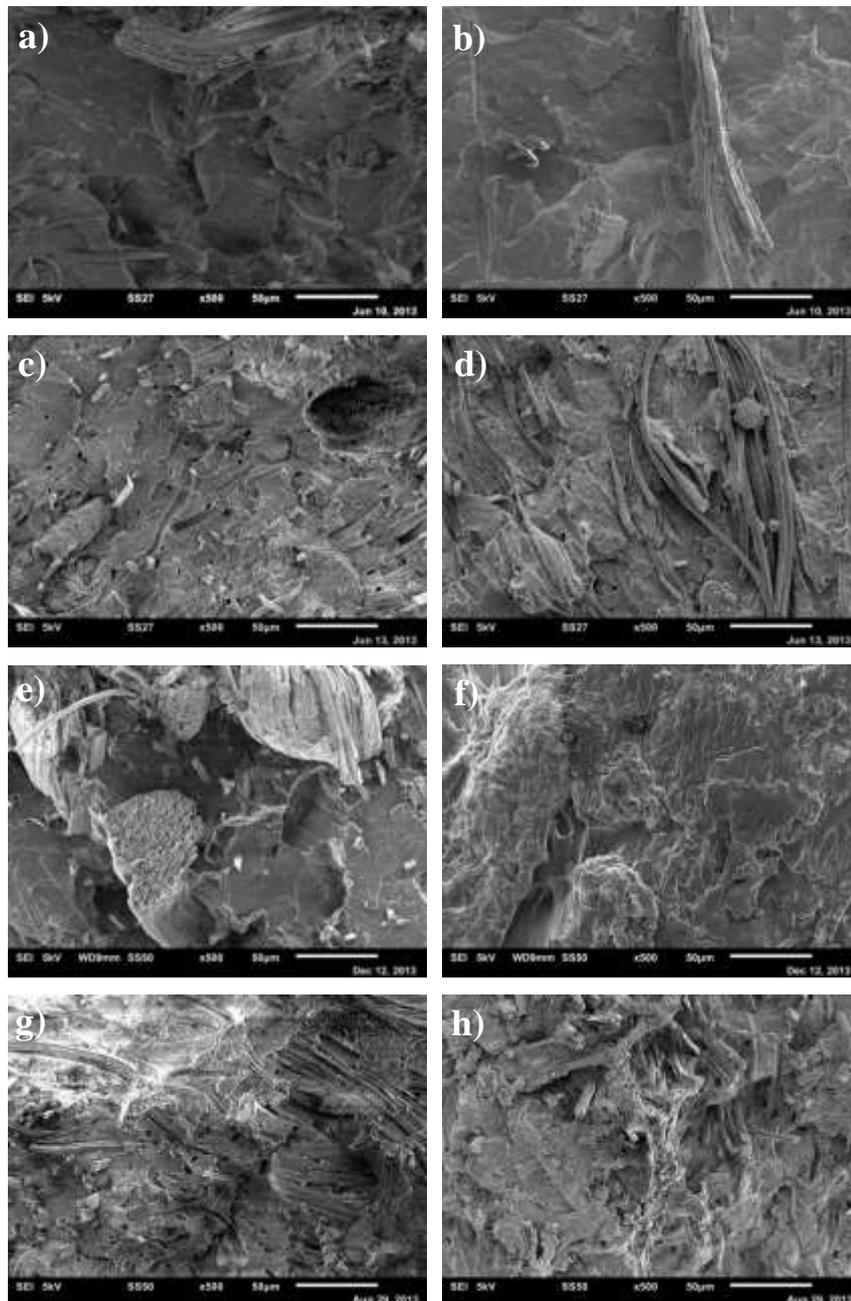


Figura 7: Micrografias obtidas por MEV de fratura: a) PP/FCson 0 h, b) PP/FCson/PPAM 0 h, c) PP/FCson 240 h, d) PP/FCson/PPAM 240 h, e) PP/FCson 534 h, f) PP/FCson/PPAM 534 h, g) PP/FCson 748 h e h) PP/FCson/PPAM 748 h (50 µm).

Analisando as micrografias sem e com AC, verifica-se ausência da fibra em diversos pontos, pois elas são arrancadas durante a fratura, ocorrendo o efeito conhecido como

pull-out. Ocorreu uma boa dispersão das fibras e fibrilação das mesmas, havendo quebra da fibra perpendicular à superfície, indicando uma forte adesão em PP/FCson e PP/FCson/PPAM, já que verificaram-se traços da matriz aderida à superfície das fibras.²¹ Também existe feixe de fibras aderido a matrix em ambos os compósitos, portanto as micrografias não mostram perda de adesão e são semelhantes até o envelhecimento em 748 h.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O método é baseado na compensação da amostra com a temperatura de uma referência quando aquecidas (ou resfriadas) ao mesmo tempo. Caso haja diferença entre as temperaturas das amostras, o instrumento compensa esta diferença através da mudança do fluxo de calor.²² Ocorrem transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) que são caracterizadas como picos de fusão (T_m) e cristalização (T_c). A área do pico sob a curva é proporcional à entalpia (ΔH) envolvida no processo endotérmico/exotérmico. Os dados analisados neste item se relacionam aos compósitos envelhecidos a 80 °C.

As temperaturas de fusão (T_m), de cristalinidade (T_c) e as respectivas entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c) para os compósitos de PP/FCson e PP/FCson/PPAM nos diferentes tempos de envelhecimento estão mostradas na Fig. 8.

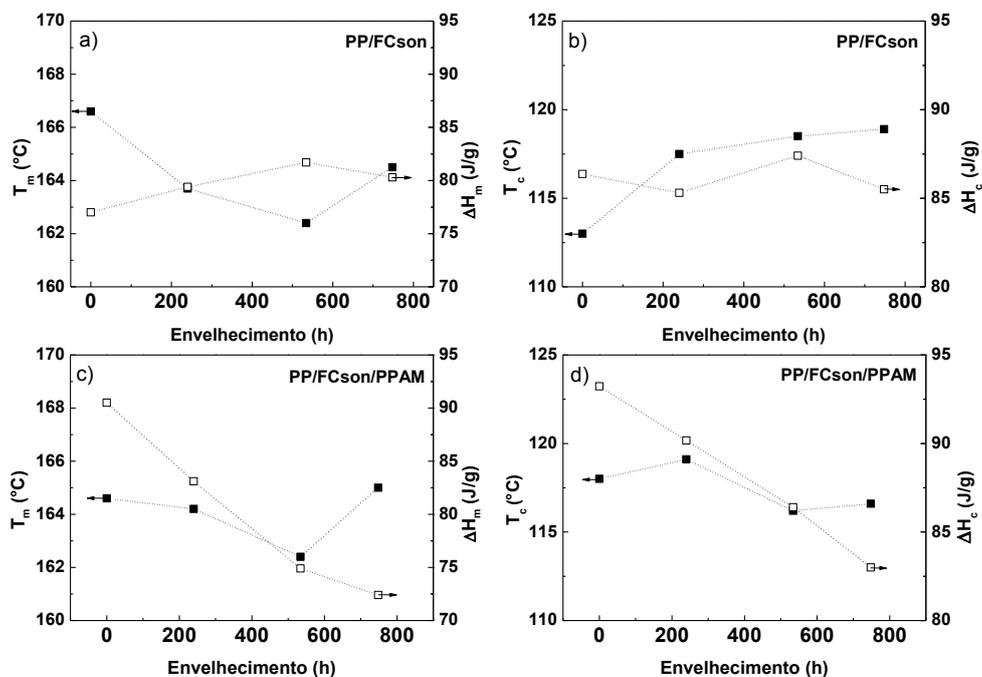


Figura 8: Temperaturas de fusão (T_m), de cristalinidade (T_c) e suas respectivas entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalinidade (ΔH_c) para os compósitos de PP/FCson e PP/FCson/PPAM.

Os valores de T_m no t_0 para os compósitos PP/FCson e PP/FCson/PPAM são 166,6 e 164,6 °C, respectivamente, Fig. 8a e Fig. 8c. Estes valores diminuem cerca de 4 °C em função do envelhecimento higrotérmico até 534 h e em 748 h volta a obter uma temperatura próxima da inicial.

Enquanto os valores de T_c no t_0 para os compósitos PP/FCson e PP/FCson/PPAM são 113 e 118 °C, respectivamente, Fig. 8b e Fig. 8d. Para o compósito PP/FCson ocorre o aumento de aproximadamente 6 °C, alcançando a 118,9 °C em 748 h. Por outro lado, para o compósito PP/FCson/PPAM estes valores diminuem quase 2 °C em função do envelhecimento higrotérmico obtendo o valor de 116,6 °C em 748 h.

A partir dos valores de ΔH_m e considerando-se a proporção de fibra no compósito, pode-se supor que para $\Delta H_m < 80\%$ do $\Delta H_m(100\%)$, a fibra interfere diminuindo o grau de cristalinidade da matriz; para $\Delta H_m > 80\%$ do $\Delta H_m(100\%)$, a fibra interfere aumentando o grau de cristalinidade da matriz, e neste caso ela atua como agente nucleante e para

$\Delta H_m = 80\%$ do $\Delta H_{m(100\%)}$, não há interferência da fibra.²³ Portanto para os compósitos com e sem AC deveria ocorrer diminuição do grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade dos compósitos (X_c) pode ser calculado através dos valores da entalpia, Eq. 6:²⁴

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m \times 100}{\Delta H_m^\circ \times \varphi_w} \quad \text{Equação 6}$$

Onde, φ_w é a fração em massa do PP nos compósitos, ΔH_m e ΔH_m° são a entalpia obtida no ensaio e a entalpia de fusão de uma amostra teórica de PP isotático 100% cristalino é 190 J/g.²⁵

Tabela 4: Valores de X_c para os compósitos submetidos ao envelhecimento higrotérmico corrigidos.

Amostra	t_0	t_{240}	t_{534}	t_{748}
PP/FCson	50,6 %	52,2 %	53,8 %	52,8 %
PP/FCson/PPAM	61,1 %	56,1 %	50,5 %	48,8 %

Para os compósitos de PP/FCson houve variação não significativa para a cristalinidade após 748 h de envelhecimento, enquanto que o uso do AC diminuiu em 20 % a cristalinidade, o que corrobora com o comportamento de redução da cristalinidade descrito por Araújo²³ para $\Delta H_m < 80\%$ do $\Delta H_{m(100\%)}$.

5. Conclusão

Os compósitos com matriz de PP sem e com AC apresentaram modelo de difusão Fickiana e *pseudo*-Fickiana em 40°C e 80 °C, respectivamente. Verificou-se que o AC no compósito PP/FCson/PPAM afeta o mecanismo de absorção de água apenas em 80 °C alterando o platô de saturação. O PP/FCson/PPAM não atinge a saturação no intervalo do ensaio e a absorção de umidade em função do tempo é 10 % menor comparado ao PP/FCson.

Neste trabalho foram obtidos valores de difusão ($\sim 10^{-4}$) para PP/FCson e PP/FCson/PPAM maiores do que os resultados reportados na literatura para fibras lignocelulósicas ($\sim 10^{-13}$). Este resultado pode estar relacionado ao tratamento de sonificação das fibras que aumenta a área superficial e favorece o contato com o solvente.

Apesar do uso do AC os valores de σ_t e σ_f diminuíram em função do tempo de envelhecimento, esta diminuição é menos efetiva para σ_t dos compósitos até 240 h.

Verificou-se através de MEV que houve rachadura e/ou erosão na superfície dos compósitos. As micrografias de fratura mostraram que houve fibrilação e dispersão das fibras nas matrizes e que a adesão da fibra-matriz não aparenta ter sido afetada após 748 h de envelhecimento para ambos os compósitos.

As análises de DSC demonstraram que houve diminuição do grau de cristalização para PP/FCson/PPAM, corroborando com a literatura.

O uso do AC não influencia na variação das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos em função do tempo de envelhecimento estudado.

6. Bibliografia

-
- ¹ Spinacé, M.A.S., Lambert, C.S., Femoselli, K.K.G., De Paoli, M.A., *Carbohydrate Polymers*, **2009**; 77:47-53
- ² Beg, M.D.H., Pickering, K.L., *Composites: Part A*, **2008**; 39:1565-1571.
- ³ Adhikary, K.B., Pang S., Staiger, M.P., *Chemical Engineering Journal*, **2008**; 142:190-198.
- ⁴ Arbelaiz, A., Fernández, B., Ramos, J.A., Retegi, A., Llano-Ponte, R., Mondragon, I., *Composites Science and Technology*, **2005**; 65:1582-1592.
- ⁵ Espert, A., Vilaplana, F., Karlsson S., *Composites: Part A*, **2004**; 35:1267–1276.
- ⁶ Joseph, P.V., Rabello M.S., Mattoso, L.H.C, Joseph K., Thomas S., *Composites Science and Technology*, **2002**; 62:1357-1372.
- ⁷ Dhakal, H.N., Zhang, Z.Y., Richardson, M.O.W., *Composites Science and Technology*, **2007**; 67:1674-1683.
- ⁸ Surathi, P., Karbhari, V.M., “*Hygrothermal Effects on Durability and Moisture Kinetics of Fiber-Reinforced Polymer Composites*”, **2006**, University of California, San Diego.
- ⁹ Gopalan, R., Rao, R.M.V.G.K., Murthy, M.V.V., Dattaguru, B., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **1986**; 5:51-61.
- ¹⁰ Nacas, A.M., Silva, R.L., De Paoli, M.A., Spinacé, M.A.S., “*Fibras de curauá: fibrilação e uso como reforço em compósitos com poliolefinas*”. Simpósio ABC, **2012**.
- ¹¹ Calsan, V.A, De Paoli, M.A., Spinacé, M.A.S., “*Envelhecimento higrotérmico de compósitos de poliolefinas com fibras de curauá*”, **2013**, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) e IV Simpósio de Iniciação Científica (UFABC).
- ¹² Retegi, A., Arbelaiz, A., Alvarez, P., Llano-Ponte, R., Labidi, J., Mondragon, I., *Journal of Applied Polymer Science*, 2006; 102:3438-3445.
- ¹³ Thwe M.M., Liao K., *Composites Science and Technology*, **2003**; 63:375-387.
- ¹⁴ Panthapulakkal, S., Sain M., *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**; 103:2432-2441.
- ¹⁵ Panthapulakkal, S., Sain M., *Journal of Composite Materials*, **2007**; 41:1871-1883.
- ¹⁶ Beg, M.D.H., Pickering, K.L., *Composites: Part A*, **2008**; 39:1748-1755.
- ¹⁷ Joannès, S., Mazé, L., Bunsell, A.R., *Composite Structures*, **2014**; 108:111-118.

-
- ¹⁸ Spinacé, M.A.S., Fermoseli, K.K.G., De Paoli, M.A., *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**; 112:3686-3694.
- ¹⁹ Aquino, E.M.F., Saremento L.P.S., Oliveira, W., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **2007**; 26:219-233.
- ²⁰ Mano, Bárbara Iria Silva, “*Compósitos de PP com fibras de curauá obtidos por extrusão/injeção: processamento, formulação, degradação e estabilização*”. São Paulo: UNICAMP, **2009**. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ²¹ Ndiaye, D., Tidjani, A., *Journal of Composites Materials*, **2012**; 46:3067-3075.
- ²² De Azeredo, Ana Paula, “*Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de polipropileno*”. Porto Alegre, UFRGS, **2010**. Dissertação (Mestrado Profissional) - Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ²³ Araújo, Joyce Rodrigues, “*Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção*”. São Paulo: UNICAMP, **2009**. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ²⁴ Castro, D.O., Frollini, E., Marini, J., Filho, A.R., *Polímeros*, **2013**, 23:65-73.
- ²⁵ Otaguro, H., Artel, B.W.H., Parra, D.F., Cardoso, E.C.L., Lima, L.F.C.P., Lugão, A.B., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2004**; 2:99-104.